

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235877**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427505**

(51) Int.Cl.
C04B 28/36 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **23.10.2018**

(54) **Sposób wytwarzania siarkobetonu o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie i zwiększonej odporności na promieniowanie jonizujące**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
04.05.2020 BUP 10/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
02.11.2020 WUP 17/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA ŁÓDZKA, Łódź, PL
CENTRUM WDROŻENIOWO INNOWACYJNE
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łódź, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

PIOTR SZAJERSKI, Pabianice, PL
ANDRZEJ GAŚSIOROWSKI, Kalisz, PL
JOANNA CELIŃSKA, Łódź, PL
RADOSŁAW WALENDZIAK, Łódź, PL
MICHAŁ LEWANDOWSKI, Łódź, PL
PIOTR DZIUGAN, Zgierz, PL
ZBIGNIEW TYNEŃSKI, Łódź, PL
TERESA ADAMSKA, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska

PL 235877 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania siarkobetonu o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie i zwiększonej odporności na promieniowanie jonizujące, z surowców odpadowych.

Prowadzone dotychczas badania nad zastosowaniem kompozytów siarkobetonowych jako materiałów konstrukcyjnych w realizacji procesów przemysłowych z zastosowaniem technologii jądrowych i radiacyjnych (elektrownie jądrowe, instalacje radiacyjne, składowiska odpadów promieniotwórczych, instalacje przeznaczone do prowadzenia badań materiałowych) pokazały, że kompozyty te charakteryzują się dobrymi parametrami mechanicznymi, niską porowatością i wodochłonnością (report No. EUR-12303, 1989). Podobnych wyników dostarczyły badania prowadzone przez United States Department of the Interior, które wyraźnie potwierdziły zalety cementów siarkowych w postaci dużo wyższej odporności na korozję chlorkową i siarczanową w porównaniu z kompozytami wytworzonymi w oparciu o cement portlandzki, oraz porównywalną lub niższą w stosunku do nich przepuszczalność wody (Report of Investigations 9157, 1988, Pittsburgh). Co więcej, raport ten wskazuje na potencjalnie wysokie możliwości zastosowania siarkobetonów zamiennie z tradycyjnymi betonami, a w warunkach korozyjnych i agresywnych na szersze możliwości aplikacyjne w porównaniu z kompozytami opartymi na cemencie portlandzkim. Bardzo często kluczowym parametrem decydującym o możliwości zastosowania materiałów w technologiach jądrowych i radiacyjnych jest ich odporność na degradację radiacyjną. Dostępne w literaturze informacje jednoznacznie wskazują na wyższość kompozytów siarkobetonowych w warunkach silnej ekspozycji na promieniowanie jonizujące, głównie w odniesieniu do przenikliwego promieniowania gamma i promieniowania beta, w porównaniu z dotychczas stosowanymi materiałami.

W raporcie No. EUR-12303, 1989 ujawniono, że modyfikacja radiacyjna siarkobetonów zawierających jako napełniacze niektóre popioły powstałe po spalaniu odpadów promieniotwórczych oraz boranowe osady powyparne, prowadziła do wzrostu ich wytrzymałości na ściskanie, ale efekt ten był uzależniony od rodzaju stosowanego napełniacza, gdyż dla modyfikowanych radiacyjnie próbek kompozytów siarkowo-mineralnych, w których jako napełniacze zastosowano PbI_2 i $CaCO_3$ uzyskiwane wyniki badań wytrzymałościowych były niejednoznaczne.

Z czasopism: Journal of Hazardous Materials 192 (2011), s. 234–235, Natural Sciences 5 (2013), s. 646–652, Journal of Environmental Management 128 (2013), s. 625–630 jest znany sposób wytwarzania siarkobetonu, polegający na wstępnym wygrzewaniu składników mineralnych, jak kruszywo drobne, kruszywo grube i fosfogips lub szlamy odpadowe, stanowiących wypełniacze, w temperaturze 130–135°C w czasie 4 godzin, mieszaniu wygrzanych wstępnie wypełniaczy z siarką niemodyfikowaną w mieszalniku w czasie 10 minut w temperaturze 135–140°C do uzyskania homogenicznej, lepkiej masy, dodaniu do zarobu w trakcie mieszania siarki modyfikowanej i mieszaniu zarobu jeszcze przez 4–5 minut w temperaturze 140–145°C aż do całkowitego wymieszania wszystkich frakcji. Próbkę stopionego kompozytu odlewa się następnie do form ze stali nierdzewnej ogrzanych do temperatury 120°C.

Z opisu zgłoszenia patentowego P. 422745 są znane mieszaniny na siarkobeton zawierające siarkę zanieczyszczoną bitumami, substancją odpadową z przemysłu chemicznego, korzystnie fosfogips, substancją odpadową z przemysłu energetycznego, jak pyły i popioły lotne krzemianowe, żużle. Siarkobetonu te otrzymuje się w drodze zmieszania w temperaturze 130–140°C polimerów siarkowych z wypełniaczami mineralnymi lub/i innymi, w tym z odpadami z energetyki, przemysłu petrochemicznego.

W opisie zgłoszenia patentowego P. 422069 ujawniono sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej, zawierającej 90–94% wagowych siarki technicznej o czystości 99,9%, 0–5% wagowych węglowodoru nienasyconego w postaci dicyklopentadienu, 0–5% wagowych terpentyny zawierającej minimum 50% alfa- i beta – pinenu lub 0–5% wagowych furfuralu o czystości 99% lub mieszaninę terpentyny i furfuralu o dowolnym udziale w ilości 1–10% wagowych składu mieszaniny komonomeru organicznego, przy czym siarka techniczna o czystości 99,9% może być zastąpiona siarką odpadową z przemysłu petrochemicznego, zanieczyszczoną bitumami w ilości około 2,5%.

Sposób wytwarzania siarkobetonu o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie i zwiększonej odporności na promieniowanie jonizujące, polegający na modyfikacji siarki w drodze wprowadzenia do stopionej siarki co najmniej jednego komonomeru z grupy komonomerów zawierającej styren, terpentynę, dicyklopentadien i furfural, w ilości 5–10% wagowych łącznej masy siarki i komonomeru lub komonomerów i utrzymywania tej mieszaniny w temperaturze 130–140°C w czasie do 6 godzin, następnie

stopniowym wprowadzeniu do otrzymanego w wyniku tej modyfikacji spoiwa polimerowego zawierającego siarkę, o temperaturze 130°C, zestawu napełniaczy zawierającego oprócz kruszywa drobnego co najmniej jeden z grupy napełniaczy zawierającej kruszywo grube, popiół lotny, fosfogips i miął gumowy, podgrzanego do temperatury 140°C, wymieszaniu składników masy zarobowej przez 10 minut w temperaturze 135–140°C, wylaniu masy zarobowej do podgrzanych form i rozformowaniu po 24 godzinach siarkobetonu, **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że po rozformowaniu siarkobeton poddaje się w temperaturze pokojowej modyfikacji radiacyjnej w drodze napromieniania promieniowaniem gamma do pochłonięcia dawki całkowitej 500–1000 kGy, przy zapewnieniu równomiernego rozkładu pochłanianej dawki promieniowania w całej objętości siarkobetonu. Siarkobeton sporządza się stosując 20–30% wagowych spoiwa polimerowego, 6,4–62,5% wagowych kruszywa drobnego, do 60% wagowych kruszywa grubego, po 9,1–12,5% wagowych każdego z pozostałych wymienionych wyżej napełniaczy.

Kompozyty siarkobetonu otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się większą o 2–35% wytrzymałością na ściskanie w porównaniu z siarkobetonami niemodyfikowanymi radiacyjnie otrzymywanymi znanymi sposobami, przy czym wytrzymałość na ściskanie rośnie wraz ze wzrostem zaabsorbowanej dawki promieniowania gamma, co wskazuje na zwiększoną odporność siarkobetonu otrzymanego sposobem według wynalazku na promieniowanie jonizujące (nie następuje pogarszanie parametrów mechanicznych pod wpływem tego promieniowania). Siarkobeton otrzymany sposobem według wynalazku znajduje zastosowanie jako materiał konstrukcyjny w warunkach ekspozycji na promieniowanie jonizujące (w instalacjach jądrowych, składowiskach odpadów promieniotwórczych, stacjach napromieniania).

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład z powołaniem się na rysunek przedstawiający wykresy ilustrujące wytrzymałość na ściskanie kompozytów otrzymanych w przykładzie, niemodyfikowanych i modyfikowanych radiacyjnie.

P r z y k ł a d

Otrzymano cztery spoiwa polimerowe z siarką – spoiwa SP1 – SP4. W celu wytworzenia tych spoiw do stopionej siarki (temperatura około 120°C) wprowadzono w % w/w łącznej masy siarki i komonomeru lub komonomerów:

- styren w ilości 10% – spoiwo SP1,
- styren w ilości 2,5% i terpentynę w ilości 2,5% – spoiwo SP2,
- dicyklopentadien w ilości 5,0% – spoiwo SP3,
- dicyklopentadien w ilości 5,0% i furfural w ilości 5,0% – spoiwo SP4

i utrzymywano tę mieszaninę w temperaturze 130–140°C w czasie 6 godzin.

W poniższej tablicy 1 podano składy kompozytów polimerowych z siarką, użytych następnie do wytworzenia siarkobetonu Tablica 1.

T a b l i c a 1

Składnik	udział (% w/w):			
	SP1	SP2	SP3	SP4
siarka(S)	0,900	0,950	0,950	0,900
styren(STY)	0,100	0,025		
terpentyna(TRP)		0,025		
dicyklopentadien (DCPD)			0,050	0,050
furfural (FUR)				0,050

Z w/w spoiw o temperaturze 130°C oraz z podgrzanych stopniowo do temperatury 140°C napełniaczy, jak kruszywo drobne, kruszywo grube, fosfogips PG-S1, fosfogips PG-S2 oraz miął gumowy sporządzono kompozyty siarkobetonu w drodze mieszania spoiw i napełniaczy w temperaturze 135–140°C w czasie 10 minut, stosując od 20–30% w/w spoiwa polimerowego, 6,4–62,5% w/w kruszywa drobnego, kruszywa grubego do 60% w/w oraz 7,8–12,5% w/w pozostałych napełniaczy. Otrzymaną

mieszanie wylano następnie do form ze stali nierdzewnej podgrzanych do temperatury 140°C. Otrzymano w ten sposób 7 kompozytów siarkobetonu o różnych składach ilościowych i jakościowych – siarkobetonu SB_03.01, SB_03.03, SB_03.16, SB_07.26, SB_08.05, SB_08.08, SB_08.12.

W tabelicy 2 podano udziały w % spoiw polimerowych oraz napełniaczy w otrzymanych kompozytach siarkobetonu.

Otrzymane siarkobetonu poddano modyfikacji radiacyjnej dawkami 500 i 1000 kGy promieniowania gamma ^{60}Co .

W tabelicy 3 podano wytrzymałości na ściskanie natywnych (niemodyfikowanych radiacyjnie) kompozytów siarkobetonowych oraz kompozytów siarkobetonowych modyfikowanych dawkami 500 i 1000 kGy promieniowania gamma ^{60}Co , przy czym w tabelicy 3 oznaczają: P_N – wytrzymałość na ściskanie kompozytu natywnego (niemodyfikowanego radiacyjnie), P_{500} – wytrzymałość na ściskanie kompozytu modyfikowanego dawką 500 kGy, P_{1000} – wytrzymałość na ściskanie kompozytu modyfikowanego dawką 1000 kGy, ΔP_{500} i ΔP_{1000} – procentową zmianę wytrzymałości na ściskanie dla serii 500 i 1000 kGy. Wyniki podane w tabelicy 3 przedstawiono także w postaci wykresów na rysunku.

T a b l i c a 2

Składnik	Udział w kompozycie (w/w), SB_...						
	03.01	03.03	03.16	07.26	08.05	08.08	08.12
SP1	0,250	0,250					
SP2			0,250				
SP3				0,258			
SP4					0,222	0,258	0,258
kruszywo drobne	0,625	0,610	0,625	0,064	0,200	0,131	0,131
kruszywo grube				0,587	0,578	0,520	0,520
popiół lotny	0,125	0,125	0,125			0,091	
PG-S1(fosfogips)				0,091			
PG-S2(fosfogips)							0,091
miął gumowy		0,015					

T a b l i c a 3

Próbka	Kompozyt niemodyfikowany	Seria 500 kGy		Seria 1000 kGy	
		P_N , MPa	P_{500} , MPa	ΔP_{500} , %	P_{1000} , MPa
SB_ 03.01	14,5	17,4 ± 1,9	20,2	18,0 ± 0,8	24,1
SB_ 03.03	12,1	14,4 ± 0,6	18,7	14,0 ± 0,2	15,7
SB_ 03.16	11,2	14,1 ± 1,6	26,2	15,1 ± 1,0	34,5
SB_ 07.26	45,8	55,2 ± 0,7	20,5	54,4 ± 2,4	18,8
SB_ 08.05	13,4	16,1 ± 2,1	19,9	15,7 ± 3,1	17,2
SB_ 08.08	41,9	47,0 ± 5,4	12,3	47,9 ± 1,2	14,3
SB_ 08.12	49,6	53,4 ± 4,5	7,6	50,5 ± 2,0	1,8

Wyniki badań wytrzymałościowych otrzymanych kompozytów siarkobetonowych, podane w tabelicy 3, wyraźnie wskazują na znaczący wzrost ich wytrzymałości na ściskanie w wyniku ekspozycji na promieniowanie gamma, co świadczy o ich wytrzymałości na to promieniowanie.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania siarkobetonu o zwiększonej wytrzymałości na ściskanie i zwiększonej odporności na promieniowanie jonizujące, polegający na modyfikacji siarki w drodze wprowadzeniu do stopionej siarki co najmniej jednego komonomera z grupy komonomerów zawierającej styren, terpentynę, dicyklopentadien i furfural, w ilości 5–10% wagowych łącznej masy siarki i komonomera lub komonomerów i utrzymywania tej mieszaniny w temperaturze 130–140°C w czasie do 6 godzin, następnie stopniowym wprowadzeniu do otrzymanego w wyniku tej modyfikacji spoiwa polimerowego zawierającego siarkę, o temperaturze 130°C, zestawu napełniaczy zawierającego oprócz kruszywa drobnego co najmniej jeden z grupy napełniaczy zawierającej kruszywo grube, popiół lotny, fosfogips i miął gumowy, podgrzanego do temperatury 140°C, wymieszaniu składników masy zarobowej przez 10 minut w temperaturze 135–140°C, wylaniu masy zarobowej do podgrzanych form i rozformowaniu po 24 godzinach siarkobetonu, **znamienny tym**, że po rozformowaniu siarkobeton poddaje się w temperaturze pokojowej modyfikacji radiacyjnej w drodze napromieniania promieniowaniem gamma do pochłonięcia dawki całkowitej 500–1000 kGy, przy zapewnieniu równomiernego rozkładu pochłanianej dawki promieniowania w całej objętości siarkobetonu, przy czym siarkobeton sporządza się stosując 20–30% wagowych spoiwa polimerowego, 6,4–62,5% wagowych kruszywa drobnego, do 60% wagowych kruszywa grubego, po 9,1–12,5% wagowych każdego z pozostałych wymienionych wyżej napełniaczy.

Rysunek

