

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235876**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **427496**

(22) Data zgłoszenia: **23.10.2018**

(51) Int.Cl.

**C04B 28/36 (2006.01)**

**C04B 18/06 (2006.01)**

**C04B 18/14 (2006.01)**

**B09B 3/00 (2006.01)**

(54) **Zastosowanie materiałów odpadowych o podwyższonej zawartości izotopu radu <sup>226</sup>Ra w procesie wytwarzania siarkobetonu**

(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**  
**JOANNA CELIŃSKA, Łódź, PL**  
**DARIUSZ BIELIŃSKI, Zgierz, PL**  
**RAFAŁ ANYSZKA, Enschede, NL**  
**MARIUSZ SICIŃSKI, Głowno, PL**  
**PIOTR DZIUGAN, Zgierz, PL**  
**ZBIGNIEW TYNEŃSKI, Łódź, PL**  
**TERESA ADAMSKA, Łódź, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Ewa Kaczur-Kaczyńska**

**PL 235876 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie materiałów odpadowych o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  w procesie wytwarzania siarkobetonu.

Jednymi z najbardziej problematycznych grup odpadów, zarówno ze względu na powstające ilości jak i problemy z dostępnymi efektywnymi metodami ich przerobu, są fosfogipsy (PG), niektóre popioły lotne i żużle powstające w sektorze energetycznym w procesie spalania węgla kamiennego i brunatnego, odpady górnicze, osady poprocesowe i poflotacyjne z operacji przemysłowych, kamienie osadowe, szlamy. Wiele z wymienionych powyżej grup odpadów to tak zwane odpady (TE) NORM – Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials, w których, z racji charakteru procesów przemysłowych prowadzących do ich powstania, zagęszczeniu ulegają naturalnie występujące izotopy promieniotwórcze. Niejednokrotnie materiały te mogłyby być wykorzystywane do produkcji materiałów budowlanych, jednak ze względu na zawartość izotopów  $^{40}\text{K}$  oraz pierwiastków szeregu uranowo-radowego  $^{238}\text{U}$  i torowego  $^{232}\text{Th}$  możliwości ich zastosowania są ograniczone. Odpowiednie regulacje prawne dopuszczają jednak stosowanie materiałów NORM i TENORM do produkcji materiałów budowlanych uwzględniając możliwe narażenie radiacyjne na promieniowanie  $\gamma$  izotopów  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i pochodnych,  $^{228}\text{Th}$  i pochodnych oraz promieniowanie  $\alpha$  produktów rozpadu izotopu  $^{226}\text{Ra}$ , jak  $^{222}\text{Rn}$  i jego krótkożyciowe pochodne  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$ .

W celu oceny możliwości zastosowania materiałów budowlanych w kontekście narażenia radiologicznego, na podstawie stężeń izotopów  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  i  $^{228}\text{Th}$  zdefiniowano współczynniki aktywności  $f_1$  i  $f_2$  szacujące dopuszczalne narażenie na promieniowanie  $\gamma$  i  $\alpha$ .

Szczególne uwagę przykładają się do potencjalnego uwalniania  $^{222}\text{Rn}$  z materiałów typu NORM i TENORM oraz materiałów budowlanych wytworzonych z ich wykorzystaniem, w szczególności fosfogipsu, wykazującego znacznie wyższą zawartość izotopu  $^{226}\text{Ra}$  w porównaniu z innymi materiałami odpadowymi produkowanymi w przemyśle. Stężenie izotopu  $^{226}\text{Ra}$  w fosfogipsie jest o 1–2 rzędy większe niż w gipsach naturalnych i w skrajnych przypadkach może wynosić nawet powyżej 1000 Bq/kg. Wysoka zawartość  $^{226}\text{Ra}$  jest najważniejszym ograniczeniem w szerokim zastosowaniu tego materiału.

Ostatnio pojawiły się informacje na temat zastosowania w procesie wytwarzania siarkobetonów napełniaczy w postaci materiałów o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  – czasopisma *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. Napełniacze te w postaci składników mineralnych, jak kruszywo drobne, kruszywo grube i fosfogips lub szlamy odpadowe, o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , wstępnie wygrzewa się w temperaturze 130–135°C w czasie 4 godzin, a następnie wstępnie wygrzane napełniacze miesza się z siarką niemodyfikowaną w mieszalniku w czasie 10 minut w temperaturze 135–140°C do uzyskania homogenicznej, lepkiej masy, dodaje do zarobu w trakcie mieszania siarkę modyfikowaną i miesza całość jeszcze przez 4–5 minut w temperaturze 140–145°C aż do całkowitego wymieszania wszystkich frakcji. Próbkę stopionego kompozytu wylewa się następnie do form ze stali nierdzewnej ogrzanych do temperatury 120°C. Wytworzone siarkobetonu zawierają 11,3–47,5% kruszywa drobnego, 5,7–23,8% kruszywa grubego, 10,0–50,0% fosfogipsu i 18,7–33,0% siarki modyfikowanej lub też 15,6–23,8% kruszywa grubego, 31,3–46,1% kruszywa drobnego, 10,0–30,0% szlamu odpadowego i 18,7–23,1% siarki modyfikowanej.

Z opisu zgłoszenia patentowego P. 422745 znane jest zastosowanie do wytwarzania siarkobetonu z polimerów siarkowych i napełniaczy, jako napełniaczy substancji odpadowych z przemysłu chemicznego, korzystnie fosfogipsu, substancji odpadowych 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 ww. substancjami odpadowymi.

W opisie zgłoszenia patentowego P. 422069 ujawniono sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej (spoiwa siarkowo-polimerowego), zawierającej 90–94% wagowych siarki technicznej o czystości 99,9%, 0–5% wagowych węgłowodoru 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 mieszanki 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%.

W opisie patentowym PL 190343 ujawniono zastosowanie do produkcji siarkobetonów napełniaczy w postaci niebezpiecznych substancji odpadowych, zawierających między innymi rtęć i metale ciężkie.

Zastosowanie materiałów odpadowych o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  w procesie wytwarzania siarkobetonu **według wynalazku** charakteryzuje się tym, że materiały odpadowe o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , jak popiół lotny lub fosfogips, zawierające izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  w ilości co najmniej 100 Bq/kg lub żużel zawierający izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  w ilości co najmniej 40 Bq/kg, wygrzane w temperaturze 140°C w czasie co najmniej 48 godzin, stosuje się jako napełniacze w procesie wytwarzania siarkobetonu ze spoiwa siarkowo-polimerowego, wraz z kruszywem drobnym i/lub grubym także stosowanymi jako napełniacze w tym procesie. Popiół lotny, fosfogips lub żużel zawierające izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  stosuje się w ilości 9,1–12,5% wagowych łącznej masy spoiwa siarkowo-polimerowego oraz napełniaczy.

Dzięki użyciu popiołu lotnego, fosfogipsu lub żużla zawierających izotop radu  $^{226}\text{Ra}$ , takich jak w wynalazku, jako napełniaczy do wytworzenia siarkobetonu ze spoiwa siarkowo-polimerowego otrzymuje się siarkobeton wykazujący wyższy stopień redukcji współczynnika ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  w stosunku do materiałów o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , z których jest wytworzony, w porównaniu z siarkobetonami otrzymanymi innymi sposobami z użyciem popiołu lotnego, fosfogipsu lub żużla zawierających izotop radu  $^{226}\text{Ra}$ . Współczynniki emanacji gazowego radonu  $^{222}\text{Rn}$  z siarkobetonu, otrzymanego ze spoiwa siarkowo-polimerowego z użyciem materiałów zawierających izotop radu  $^{226}\text{Ra}$ , takich jak w wynalazku, mieszczą się w granicach 0,020–0,576 przy współczynnikach emanacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  z czystych napełniaczy rzędu 0,027–0,817 (dla stosowanego fosfogipsu 0,239 i 0,250), powierzchniowa szybkość ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  z tego siarkobetonu mieści się w granicach 40,2–437,9 mBq · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>. Natomiast współczynniki emanacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  z siarkobetonów otrzymanych innymi sposobami z udziałem 10–50% fosfogipsu zawierającego izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  wynoszą 0,084–0,164 przy współczynniku emanacji fosfogipsu równym 0,116, zaś powierzchniowa szybkość ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  z tych siarkobetonów jest równa 1,0–1,5 Bq · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

#### 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 do wytworzenia siarkobetonu.

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 napełniaczy, jak kruszywo drobne o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  6,1 Bq/kg, kruszywo grube o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  39,3 Bq/kg, fosfogips PG-S1 o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  593,2 Bq/kg, fosfogips PG-S2 o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  475,6 Bq/kg,

popiół lotny o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  111,7 Bq/kg, żużel o stężeniu izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  6,1 Bq/kg oraz miął gumowy i grafit PMM-11/99.5 nie zawierające izotopów radu, o temperaturze 140°C, z których fosfogips, popiół lotny i żużel wygrzewano uprzednio w ciągu 48 godzin w temperaturze 140°C, sporządzono kompozyty siarkobetonu w drodze mieszania spoiw i napelniaczy 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 napelniaczy. Otrzymaną mieszaninę wylano następnie do form ze stali nierdzewnej podgrzanych do temperatury 140°C. Otrzymano w ten sposób 9 siarkobetonów o różnych składach ilościowych i jakościowych – siarkobeton SB\_03.16, SB\_03.08, SB\_03.03, SB\_05.04, SB\_07.07, SB\_07.06, SB\_07.26, SB\_08.12, SB\_12.19.

W tablicy 2 podano, w % w/w, udziały spoiw polimerowych i napelniaczy w otrzymanych siarkobetonach.

Natomiast w tablicy 3 podano powierzchniowe i masowe szybkości ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$  z napelniaczy użytych do wytworzenia tych siarkobetonów oraz z otrzymanych siarkobetonów, przy czym w tablicy 3 oznaczają:  $E_o$  – powierzchniową szybkość ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$ ,  $E_m$  – masową szybkość ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$ ,  $\varepsilon$  – współczynnik ekshalacji radonu  $^{222}\text{Rn}$ , zaś  $\Omega_{\text{Rn}}$  – potencjał radonowy.

Tablica 2

Składnik	Udział w kompozycie (w/w), SB_...								
	03.16	03.08	03.03	05.04	07.07	07.06	07.26	08.12	12.19
SP1		0,250	0,250						
SP2	0,250								
SP3				0,200	0,250	0,222	0,258		0,258
SP4								0,258	
kruszywo drobne	0,625	0,625	0,610	0,200	0,625	0,156	0,064	0,131	0,131
kruszywo grube				0,600		0,544	0,587	0,520	0,520
popiół lotny	0,125	0,1175	0,125		0,125	0,078			
żużel									0,091
PG-S1 (fosfogips)							0,091		
PG-S2 (fosfogips)								0,091	
miął gumowy			0,015						
grafit PMM-11/99.5		0,0075							

T a b l i c a 3

Próbka	$E_o, \text{mBq}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	$E_m, \text{mBq}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$\epsilon$	$\Omega_{Rn}, \text{Bq}\cdot\text{kg}^{-1}$
kruszywo drobne	$322,8 \pm 24,1$	$37,5 \pm 4,4$	0,817	$5,0 \pm 0,5$
kruszywo grube	$725,8 \pm 13,4$	$84,3 \pm 9,8$	0,252	$11,2 \pm 0,8$
dolomit	$198 \pm 37,1$	$23 \pm 2,7$	0,027	$3,0 \pm 0,2$
popiół lotny	$103,2 \pm 13,4$	$12 \pm 1,4$	0,029	$1,6 \pm 0,1$
żużel	$366,4 \pm 35,3$	$42,6 \pm 4,9$	0,554	$5,6 \pm 0,4$
PG-S1	$9221,9 \pm 38,2$	$1071,4 \pm 124,5$	0,239	$141,7 \pm 8,1$
PG-S2	$7730,7 \pm 98$	$898,1 \pm 104,3$	0,250	$118,8 \pm 7,1$
SB_03.16	$315,1 \pm 50,5$	$36,6 \pm 4,3$	0,239	$4,8 \pm 1,4$
SB_03.08	$250,8 \pm 28,5$	$29,1 \pm 3,4$	0,193	$3,9 \pm 1,3$
SB_03.03	$358,3 \pm 33,4$	$41,6 \pm 4,8$	0,259	$5,5 \pm 1,8$
SB_05.04	$329,6 \pm 56,4$	$38,3 \pm 4,4$	0,576	$5,1 \pm 1,6$
SB_07.07	$353,9 \pm 25,4$	$41,1 \pm 4,8$	0,413	$5,4 \pm 1,4$
SB_07.06	$97,8 \pm 4,7$	$12,4 \pm 1,6$	0,052	$1,6 \pm 0,1$
SB_07.26	$437,9 \pm 11,5$	$54,1 \pm 6,7$	0,097	$7,2 \pm 0,9$
SB_08.12	$231,6 \pm 9,3$	$25 \pm 2,7$	0,054	$3,3 \pm 0,5$
SB_12.19	$40,2 \pm 8,6$	$2,5 \pm 0,1$	0,020	$0,3 \pm 0,1$

### Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie materiałów odpadowych o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$  w procesie wytwarzania siarkobetonu, **znamiennie tym**, że materiały odpadowe o podwyższonej zawartości izotopu radu  $^{226}\text{Ra}$ , jak popiół lotny lub fosfogips, zawierające izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  w ilości co najmniej 100 Bq/kg lub żużel zawierający izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  w ilości co najmniej 40 Bq/kg, wygrzane w temperaturze 140°C w czasie co najmniej 48 godzin, stosuje się jako napełniacze w procesie wytwarzania siarkobetonu ze spoiwa siarkowo-polimerowego, wraz z kruszywem drobnym i/lub grubym także stosowanymi jako napełniacze w tym procesie.
2. Zastosowanie według zastrz. 1, **znamiennie tym**, że popiół lotny, fosfogips lub żużel zawierające izotop radu  $^{226}\text{Ra}$  stosuje się w ilości 9,1–12,5% wagowych łącznej masy spoiwa siarkowo-polimerowego oraz napełniaczy.