(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 242738 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **422745**
(22) Data zgłoszenia: **2017.09.04**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2019.01.02 BUP 01/2019**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2023.04.17 WUP 16/2023**

(51) MKP:
C04B 28/36 *(2006.01)*

(30) Pierwszeństwo:
P.422069 2017.06.29 PL

(73) Uprawniony z patentu:
CENTRUM WDROŻENIOWO INNOWACYJNE SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Łódź, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
RENATA KOTYNIA, Łódź, PL
RADOSŁAW WALENDZIAK, Łódź, PL
JERZY PAWLICA, Łódź, PL
JOANNA BERŁOWSKA, Łódź, PL
PIOTR DZIUGAN, Zgierz, PL
KONRAD PALKA, Częstochowa, PL
ZBIGNIEW TYNENSKI, Łódź, PL

(74) Pełnomocnik:
Anna Korbela, Częstochowa, PL

(54) Tytuł:
Masa siarkobetonowa

PL 242738 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest masa siarkobetonowa wytwarzana z połączenia polimerów siarkowo-organicznych oraz produktów odpadowych z przemysłu energetycznego, chemicznego, hutniczego, wydobywczego i petrochemicznego. Zawiera ona polimery siarkowo-organiczne na bazie siarki elementarnej lub zanieczyszczonej bitumami i kruszywa mineralne, które mogą być zastąpione produktami odpadowymi z przemysłu energetycznego (stanowiącymi uboczne produkty spalania, takie jak pyły, popioły i żużle), a także produktami z przemysłu chemicznego (jak fosfogips), z petrochemicznego (jak siarka zanieczyszczona bitumami) i wydobywczego (jak piaski i żwiry nienormatywne czy kruszywo otoczakowe).

Beton jest najpopularniejszym materiałem budowlanym na świecie. Jest to zwykle tradycyjny beton powstały ze zmieszania:

- spoiwa mineralnego (cementu, czynnika wiążącego) i
- wypełniaczy (które stanowią znormalizowane kruszywa mineralne),
- ewentualnych domieszek nadających pożądane cechy oraz
- wody.

W materiałach tych, po dodaniu wody, zachodzą reakcje chemiczne, w wyniku których następuje proces wiązania i twardnienia.

Najpopularniejszymi rodzajami cementów (tj. spoiw mineralnych) są cementy portlandzkie lub hutnicze.

Główną różnicę pomiędzy betonem tradycyjnym, a masą siarkobetonową, która jest przedmiotem niniejszego wynalazku stanowi wykorzystane w niej spoiwo chemiczne, czyli czynnik wiążący oraz wypełniacze, którymi (zamienne do kruszyw naturalnych) mogą być uboczne produkty spalania z przemysłu energetycznego, produkty odpadowe z przemysłu chemicznego, hutniczego i wydobywczego.

Beton tradycyjny można określić materiałem kompozytowym, składającym się z faz stałych oraz proporcjonalnie niewielkiej ilości faz ciekłej i gazowej. O jego właściwościach użytkowych w głównej mierze decydują właściwości fizykochemiczne występujących w nim faz oraz wzajemne ich proporcje (w rezultacie w wyniku ich kompozycji niszczenie betonu mogą wywołać zarówno czynniki chemiczne, jak i fizyczne).

Znane siarkobetony stanowią rodzaj betonów, które są szczególnie odporne na działanie kwasów. Otrzymuje się je w wyniku stopienia w temperaturze około 130–140°C polimerów siarkowych stanowiących lepiszcze (zwykle od 12 do 22%) i ich połączenia z wypełniaczami, które stanowią głównie kruszywa mineralne.

Przykładowe lepiszcze znane jest z wynalazku nr patentu PL.190343 (chronionego z pierwszeństwem z 06.08.2002 r.) pt. „Sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej do produkcji betonów siarkowych i zabezpieczania odpadów", w którym opisano także proces technologiczny otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej.

Wiązanie betonu siarkowego następuje stosunkowo szybko po schłodzeniu masy siarkobetonowej i jest wynikiem krzepnięcia lepiszcza – czyli stabilnego polimeru siarkowego (trwa ok 24 godz.). Jest to proces fizyczny, w przeciwieństwie do wiązania betonu tradycyjnego, które stanowi praktycznie nieodwracalną przemianę chemiczną.

Beton siarkowy charakteryzuje się wysoką odpornością na działanie kwasów i soli, dobrymi własnościami mechanicznymi, a równocześnie nieprzepuszczalnością dla wody. Może on być stosowany w określonej temperaturze. Górna granica temperaturowa jego stosowalności wynosi 120°C.

Beton tradycyjny wymaga proporcjonalnie dużej ilości fazy ciekłej – wody. Natomiast w betonach siarkowych fazę ciekłą stanowi roztopiony polimer siarkowy. Ani woda ani też powietrze nie są potrzebne do wiązania składników mas siarkobetonowych.

Innym znanym lepiszczem jest polimer siarkowy z polskiego wynalazku PL. 213685 „Sposób wytwarzania polimerycznego spoiwa budowlanego na bazie żużla wielkopiecowego i siarki odpadowej" (zgłoszonego do ochrony w dniu 14 stycznia 2009 r. – publ. WUP 04/13). Przedstawiony tu został sposób wytwarzania polimerycznego spoiwa budowlanego, którego bazę stanowią wskazane w tytule składniki. Do jego wytwarzania wykorzystywany jest także jako wypełniacz fosfogips. W czasie opisanego tu procesu zachodzi modyfikacja siarki dzięki obecności metali zawartych w żużlu pohutniczym, w tym selenu, arsenu, fosforu, ich siarczków i tlenków.

Fosfogips (fosforogips) – jest to odpad będący produktem ubocznym otrzymywania kwasu fosforowego z fosforytów metodą ekstrakcji kwasem siarkowym, a także odpad będący produktem ubocznym w procesach produkcji nawozów fosforowych i azotowych.

W publikacji w czasopiśmie Chemik Rok XLI 1988:9, 243–245 przedstawiono możliwość zastosowania nieco bardziej złożonych kopolimerów siarkowo-organicznych jako fazy ciągłej betonów siarkowych i równocześnie wymieniono dipenten (DP), cyklopentadien (CPD), dicyklopentadien (DCPD), izobuten, diizobuten, polibuten oraz styren jako komonomery organiczne najpowszechniej stosowane w kopolimerach siarkowo-organicznych, w ilości od kilku do kilkunastu % wagowych.

W opisie patentowym US 4391969 przedstawiono sposoby wytwarzania betonów siarkowych z udziałem fazy ciągłej w postaci kopolimerów siarkowo-organicznych zawierających jako komonomer organiczny dicyklopentadien lub mieszaninę związków organicznych, w której dicyklopentadien stanowi przynajmniej 37% wagowych, zastosowany w ilości 2–20% wagowych.

Natomiast w opisie polskiego wynalazku pt. „Sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej do produkcji betonów siarkowych i zabezpieczania odpadów" PL-190343 (ochronionego z pierwszeństwem od dnia 6 sierpnia 2002 r. publ. WUP 11/2005) – przedstawiono sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej, polegający na tym, że węglowodory nienasycone, stanowiące mieszaninę cyklopentadienu i jego oligomerów z ewentualną domieszką styrenu stanowiącą 0–50% wagowych wszystkich węglowodorów wprowadza się w ilości 1–20% wagowych reagentów do stopionej i stale mieszanej siarki elementarnej o temperaturze 125–130°C, po czym temperaturę mieszaniny podnosi się stopniowo, nie szybciej niż o 5°C w ciągu 30 minut aż do osiągnięcia temperatury 140–145°C i utrzymuje się ją w tej temperaturze w ciągu 3 godzin. Następnie obniża się temperaturę mieszaniny, nie szybciej niż o 5°C w ciągu 30 minut, do temperatury 130–135°C i utrzymuje tę temperaturę w ciągu co najmniej 3 godzin. Proces prowadzi się w atmosferze beztlenowej, w obecności azotu, dwutlenku węgla lub innego gazu inertnego. Otrzymana stabilna siarka polimeryczna wykorzystywana jest do produkcji betonów siarkowych.

Znany jest także (bazowy dla niniejszego rozwiązania) polski wynalazek P. 422069 pt. „Sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej stanowiącej lepiszcza do produkcji siarkobetonów i stabilna siarka polimeryczna stanowiąca lepiszcze do produkcji siarkobetonów" (zgłoszony z pierwszeństwem z dnia 28.06.2017) opisujący lepiszcze do siarkobetonów w postaci stabilnej siarki polimerycznej. Przy czym uzupełniające ją składniki stanowią: dicyklopentadien lub terpentyna lub furfural, lub styren w różnych udziałach wagowych, odmiennych od znanych ze stanu techniki.

Terpentyna – jest mieszaniną małocząsteczkowych związków organicznych uzyskiwaną z żywicy drzew iglastych. Jest ona odpadem przemysłu celulozowego.

Furfural z kolei jest małocząsteczkowym związkiem organicznym otrzymywanym na drodze reakcji chemicznych z odpadów spożywczych, w tym cukierniczych. Można otrzymywać go z biomasy (np. zmielonych kolb kukurydzy). Nazwa furfural pochodzi od określenia „furfur" (łac. otręby), z których furfural między innymi jest otrzymywany.

Natomiast styren jest organicznym związkiem chemicznym, węglowodorem aromatycznym z alkenowym łańcuchem bocznym. Jest związkiem wyjściowym do produkcji polistyrenu. W warunkach normalnych jest bezbarwną lub lekko żółtawą cieczą o słabym, charakterystycznym, nieprzyjemnym zapachu, która łatwo i szybko ulega polimeryzacji, nawet pod wpływem promieni słonecznych lub niezbyt intensywnego ogrzewania, tworząc polistyren.

Celem wynalazku jest zagospodarowanie i wykorzystanie materiałów odpadowych m.in. z przemysłu energetycznego, petrochemicznego, hutniczego, chemicznego i wydobywczego i ich gospodarcze wykorzystanie zgodnie z polityką gospodarki cyrkulacyjnej.

W skład masy siarkobetonowej według wynalazku wchodzą:

a) polimer siarkowy (spoiwo, czyli lepiszcze), przy czym
na polimer siarkowy składa się siarka zanieczyszczona bitumami lub czysta siarka oraz składniki uzupełniające (dicyklopentadien lub terpentyna lub furfural lub styren),
b) wypełniacze, tj. kruszywa mineralne lub produkty odpadowe.

Istota opracowanej masy siarkobetonowej, która zawiera polimer siarkowy, polega na tym, że polimer siarkowy stanowią: siarka zanieczyszczona bitumami lub czysta technicznie siarka, które stosowane są łącznie, względnie tylko jedna z nich, która to siarka stanowi co najmniej 70% końcowej masy wagowej lepiszcza, tj. polimeru siarkowego, a korzystnie jest jej 90% do 94% oraz uzupełniające składniki lepiszcza, tj. polimeru siarkowego w ilości łącznie nieprzekraczającej 30% masy wagowej lepiszcza, tj. polimeru siarkowego w postaci: dicyklopentadienu lub terpentyny, lub furfuralu, lub styrenu.

Polimer siarkowy (siarka czysta lub z zanieczyszczeniami oraz ze składnikami uzupełniającymi) stanowi od 15% do 26% wagowo masy siarkobetonowej, która to masa siarkobetonowa poza polimerem siarkowym zawiera

kruszywa mineralne w ilości 74% do 85% wagowo masy siarkobetonowej, w tym kruszywa mineralne stosowane wyłącznie lub łącznie z produktami odpadowymi, korzystnie produkty odpadowe, które stanowią łącznie lub oddzielnie zamienniki dla kruszyw mineralnych:

- pyły, które uzyskiwane są w wyniku oczyszczania spalin w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej lub
- popioły w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej,

Oprócz wymienionych wypełniaczy (które stanowią kruszywa mineralne lub produkty odpadowe) mogą zostać zastosowane inne produkty odpadowe, łącznie lub oddzielnie:

- fosfogips w ilości do 20% wagowo masy siarkobetonu lub
- żużle w ilości każdorazowo ustalanej w wyniku serii badań technicznych do 60% wagowo masy siarkobetonu – żużle zamiennie do popiołów.

Korzystnie, kruszywa mineralne zawarte w opracowanej masie siarkobetonowej stanowią piasek lub żwir zanieczyszczone solą.

Masa siarkobetonowa będąca przedmiotem niniejszego wynalazku po wykorzystaniu może zostać stopiona i użyta ponownie.

W opracowanej masie siarkobetonowej polimery siarkowe stanowią spoiwo dla kruszyw naturalnych, takich jak piasek i żwir, stosowanych dla betonów tradycyjnych i siarkobetonów, które w wynalazku zostają zastąpione w określonych proporcjach wagowego udziału produktami odpadowymi z energetyki, takimi jak pyły i popioły, względnie produktami odpadowymi z przemysłu chemicznego, takim jak na przykład fosfogips, względnie produktami odpadowymi z przemysłu wydobywczego, takimi jak kruszywa nienormatywne nie stosowane w betonach tradycyjnych i znanych siarkobetonach. Technologia opracowanej masy siarkobetonowej umożliwia rozwiązanie problemu odpadów składowanych na hałdach (na przykład ubocznych produktów spalania, minerałów pokopalnianych).

Do produkcji opracowanych mas siarkobetonowych mogą być używane także piasek i żwir zanieczyszczone solą. Ma to duże znaczenie, gdyż umożliwia wykorzystanie do ich wytwarzania kruszyw z pasa nadmorskiego. Do produkcji mas siarkobetonowych mogą zostać również wykorzystane materiały mineralne hałd pokopalnianych i poprodukcyjnych.

Opracowana masa siarkobetonowa, będąca przedmiotem wynalazku wykazuje wysoką bakteriostatyczność, co umożliwia zastosowanie opracowanych mas siarkobetonowych w przemyśle rolnym, np. do budowy pomieszczeń przeznaczonych do przechowywania produktów rolnych, hodowli zwierząt, w ośrodkach zdrowia, itp. miejscach.

W skład masy siarkobetonowej według wynalazku wchodzą:

a) polimer siarkowy (spoiwo, czyli lepiszcze),
   na polimer siarkowy składa się siarka zanieczyszczona bitumami lub czysta siarka oraz składniki uzupełniające (dicyklopentadien lub terpentyna, lub furfural, lub styren),
b) wypełniacze, tj. kruszywa mineralne lub produkty odpadowe, a także
c) ewentualnie domieszki.

Wykorzystywane w opracowanej masie siarkobetonowej lepiszcze stanowi siarka zanieczyszczona bitumami (obecnymi w ilości stanowiącej ok. 2,5% wagowo masy siarki) lub czysta technicznie siarka. Są one stosowane łącznie, względnie tylko jedna z nich, ale zawsze stanowią co najmniej 70% końcowej masy wagowej lepiszcza, czyli polimeru siarkowego a korzystnie jej 90% do 94% oraz uzupełnione są one składnikami w ilości łącznie nieprzekraczającej 30% końcowej masy wagowej polimeru siarkowego w postaci: dicyklopentadienu lub terpentyny, lub furfuralu, lub styrenu.

Opracowana masa siarkobetonowa może także zawierać produkty odpadowe z przemysłu chemicznego, korzystnie w postaci fosfogipsu w ilości stanowiącej do ok 20% wagowo masy siarkobetonowej oraz kruszywa mineralne, które mogą być zastąpione odpadami z przemysłu energetycznego, na przykład w postaci pyłów (w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej), popiołów (w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej), względnie żużli (do 60% wagowo do wagi wytwarzanej masy siarkobetonowej, zamiennie do kruszyw naturalnych w ilości każdorazowo ustalanej w wyniku serii badań technicznych).

Mogą do niej także zostać wprowadzone kruszywa mineralne w postaci piasku lub żwiru zanieczyszczonego solą, co stwarza możliwość wykorzystania kruszyw z pasa nadmorskiego. Podobnie, do opracowanej masy mogą być wprowadzane pyły (w ilości do 10% masy siarkobetonowej) lub popioły

(w ilości do 10% wagowych masy siarkobetonowej). Opracowana masa siarkobetonowa wykazuje znakomite właściwości po wprowadzeniu do niej minerałów i odpadów z hałd pokopalnianych i poprodukcyjnych, czy też pyłów, pochodzących z oczyszczania spalin emitowanych i oczyszczanych w zakładach energetycznych lub popiołów.

Wypełniacze stosowane jako zamienniki naturalnych wypełniaczy w postaci piasku i żwiru w masie siarkobetonowej mające charakter odpadów poprodukcyjnych – są zamiennikami niezmniejszającymi wartości użytkowych masy siarkobetonowej, a często podwyższającymi jej parametry wytrzymałościowe. Ma to ogromne znaczenie dla zagospodarowania wymienionych wyżej materiałów odpadowych, występujących w dużych ilościach na powierzchni ziemi w postaci hałd, jest zgodne z lansowaną obecnie w Unii Europejskiej polityką gospodarki cyrkulacyjnej, dając możliwość przywracania powierzchni ziemi jej funkcji pierwotnych (np. rolniczej).

Przedmiot wynalazku ilustrują poniższe przykłady wykonania opracowanej masy siarkobetonowej, w których wykorzystany został polimer siarkowy, uzyskany w wyniku realizacji procesu opisanego w polskim zgłoszeniu wynalazku P.422069 „Sposób otrzymywania stabilnej siarki polimerycznej stanowiącej lepiszcza do produkcji siarkobetonów i stabilna siarka polimeryczna stanowiąca lepiszcze do produkcji siarkobetonów" z dnia 28.06.2017 r.

Przykład 1

Polimer siarkowy stanowiący 22,2% masy siarkobetonowej (uzyskany z siarki elementarnej + DCPD, stanowiący 10% masy polimeru) połączono z wypełniaczami, tj. kruszywami mineralnymi/produktami odpadowymi w następujących proporcjach:

piasek	–	15,6%
żwir	–	54,4%
popiół lotny krzemianowy	–	7,8%

i otrzymano masę siarkobetonową o parametrach:

wytrzymałość na ściskanie	–	50,6 MPa ÷ 68,7 MPa
wytrzymałość na zginanie	–	10,4 MPa ÷ 13,3 MPa

Przykład 2

Polimer siarkowy stanowiący 25,8% masy siarkobetonowej (siarka zanieczyszczona bitumem ok. 2,5% + DCPD, stanowiący 10% masy polimeru), połączono z wypełniaczami, tj. kruszywami mineralnymi/produktami odpadowymi w następujących proporcjach:

Piasek	–	13,1%
Żwir	–	52,0%
popiół lotny krzemianowy	–	9,1%

i otrzymano masę siarkobetonową o parametrach:

wytrzymałość na ściskanie	–	58,2 MPa ÷ 58,7 MPa
wytrzymałość na zginanie	–	10,0 MPa ÷ 10,1 MPa

Przykład 3

Otrzymany polimer siarkowy stanowiący 25,8% masy siarkobetonowej (siarka elementarna + DCPD, stanowiący 10% masy polimeru) połączono z wypełniaczami, tj. kruszywami mineralnymi/produktami odpadowymi w następujących proporcjach:

piasek	–	13,1%
żwir	–	52,0%
fosfogips	–	9,1%

i otrzymano masę siarkobetonową o parametrach:

wytrzymałość na ściskanie	–	61,8 MPa
wytrzymałość na zginanie	–	8,0 MPa

Zastrzeżenia patentowe

1. Masa siarkobetonowa, zawierająca lepiszcze w postaci polimeru siarkowego oraz wypełniacze, tj. kruszywa lub produkty odpadowe, znamienna tym, że polimer siarkowy stanowią: siarka zanieczyszczona bitumami lub czysta technicznie siarka, które stosowane są łącznie, względnie tylko jedna z nich, stanowiąca co najmniej 70% końcowej masy wagowej polimeru siarkowego, a korzystnie jej 90% do 94% oraz uzupełniające składniki w ilości

łącznie nieprzekraczającej 30% masy wagowej polimeru siarkowego w postaci: dicyklopentadienu lub terpentyny, lub furfuralu, lub styrenu, przy czym polimer siarkowy stanowi od 15% do 26% wagowo masy siarkobetonowej, która to masa poza polimerem siarkowym zawiera kruszywa mineralne w ilości 74% do 85% wagowo masy siarkobetonowej, w tym kruszywa mineralne stosowane wyłącznie lub łącznie z produktami odpadowymi, lub produkty odpadowe, które stanowią łącznie lub oddzielnie zamienniki dla kruszyw mineralnych:

- pyły w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej lub
- popioły w ilości do 10% wagowo masy siarkobetonowej lub
- fosfogips w ilości do 20% wagowo masy siarkobetonowej lub
- żużle w ilości do 60% wagowo masy siarkobetonu – żużle zamiennie do popiołów,

2. Masa siarkobetonowa, według zastrz. 1, **znamienna tym**, że kruszywa mineralne stanowią piasek lub żwir zanieczyszczone solą.