

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **241896**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432018**

(22) Data zgłoszenia: **29.11.2019**

(51) Int.Cl.
C04B 28/14 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)
C04B 111/27 (2006.01)

(54) **Zawiesina twardniejąca na bazie fosfogipsu do zastosowań w budownictwie
hydrotechnicznym i sposób jej wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
31.05.2021 BUP 11/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.12.2022 WUP 51/22

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT TECHNOLOGICZNO-
-PRZYRODNICZY, Falenty, PL**
**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**JOANNA RYCHARSKA,
Ojrzanowów Towarzystwo, PL**
PAWEŁ KALBARCZYK, Stare Faszczyce, PL
MACIEJ MOTRENKO, Warszawa, PL
HALINA POLKOWSKA-MOTRENKO, Łąki, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Belz

PL 241896 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest zawiesina twardniejąca na bazie fosfogipsu i sposób jej wytwarzania. Zawiesina twardniejąca jest przeznaczona do zastosowań w budownictwie hydrotechnicznym, zwłaszcza do wykonywania przegród przeciwnieprzepuszczalnych: w podłożu urządzeń wodno-melioracyjnych, w korpusie i podłożu nasypów stanowiących wały przeciwpowodziowe, obwałowania zbiorników, obwałowania i groble stawów rybnych oraz doprowadzalników, oraz w ramach części podziemnych innych zbliżonych konstrukcji budowlanych.

Zawiesina twardniejąca to ciecz tiksotropowa, utrzymująca w stanie stateczności wykop wąsko-przestrzenny lub otwór głębiony w gruncie, a następnie wiążąca i przechodząca w ciało stałe (Rafalski L., *Właściwości i zastosowanie zawiesin twardniejących*, Studia i materiały, z. 43, IBDiM, Warszawa, 1995). Po stwardnieniu zawiesina nabiera właściwości materiału konstrukcyjnego.

Parametry zawiesin dobiera się zależnie od metody wykonywania przegród przeciwnieprzepuszczalnych oraz od przyjętych założeń projektowych (Borys M., Rycharska J., *Parametry zawiesin twardniejących stosowanych do wykonywania przegród przeciwnieprzepuszczalnych w wałach przeciwpowodziowych*. Woda-Środowisko-Obszary Wiejskie, t. 6, z. 1, s. 47–56, 2006). Dla zawiesin twardniejących stosowanych do budowy przegród przeciwnieprzepuszczalnych w wałach przeciwpowodziowych przyjmuje się, że współczynnik filtracji w czystej zawieszynie po 28 dobach dojrzewania próbki nie powinien być większy niż 1×10^{-8} m/s, a wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe powinna wynosić co najmniej 0,5 MPa. Wytrzymałość materiału po 28 dobach w przegrodach przeciwnieprzepuszczalnych wykonanych metodą wibracyjną lub szczeliny kopanej nie powinna przekraczać 1,5 MPa. Wytrzymałość zawieszyny powinna być tak dobrana na etapie projektowania, aby przegroda elastycznie pracowała z odkształcającym się gruntem, co jest szczególnie ważne przy maksymalnych obciążeniach, np. w trakcie ekstremalnych stanów wód. Przegrody wykonane ze sztywnych materiałów po przekroczeniu naprężeń granicznych ulegają zniszczeniu i tracą szczelność.

W stanie techniki (Kledyński Z., Falaciński P., Machowska A., *Odpadowe materiały mineralne w przegrodach przeciwnieprzepuszczalnych*, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, nr 6, s. 68–73, 2007; Opis patentowy PL 212762 B1; Falaciński P., Szarek Ł., *Popiół z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych jako składnik zawiesin twardniejących*, Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, T. XXXIV, z. 64, s. 49–66, 2017) znane są zawieszyny twardniejące:

- cementowo-bentonitowo-wodne,
- cementowo-bentonitowo-wodne z domieszkami chemicznymi,
- cementowo-bentonitowo-wodne z dodatkami, takimi jak: piasek, popiół z węgla kamiennego, popiół fluidalny z węgla kamiennego lub brunatnego, popiół z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych, żużel wielkopiecowy,
- bentonitowo-wodne z dodatkami, takimi jak: popiół z węgla brunatnego, popiół z węgla kamiennego, wapno,
- bentonitowo-żużlowo-popiołowo-wodne,
- cementowo-bentonitowo-wodne z dodatkami, tzw. mieszanki firmowe.

Znane są także zawieszyny twardniejące zawierające wodę, bentonit lub attapulgit, oraz cement portlandzki lub cement żużlowy, z publikacji: Andromalos K., Fisher M. *Design and Control of Slurry Wall Backfill Mixes for Groundwater Containment*, Proceedings Of International Containment & Remediation Technology Conference and Exhibition, 10–13 June 2001, Orlando, Florida, www.containment.fsu.edu z września 2019 r. oraz ze zgłoszenia wynalazku US 4726713 A.

Z opisu patentu US 4095988 A znana jest samoutwardzalna zawiesina zawierająca wodę, cement, bentonit i wapno hydrauliczne, a także stabilizatory, regulatory wiązania, plastyfikatory.

W Chinach opracowano bazujący na fosfogipsie wodoodporny materiał konstrukcyjny do budowy zapór (Opis patentowy CN 106007610 A), zawierający w składzie także popiół lotny, cement, wapno palone i bentonit. Materiał nie spełnia zasadniczych wymagań w zakresie właściwości stawianych zawieszynom twardniejącym do budowy przegród przeciwnieprzepuszczalnych w podłożu gruntowym – m.in. charakteryzuje się zbyt wysokim współczynnikiem filtracji (wynoszącym po 15 dniach twardnienia od $1,3 \times 10^{-6}$ do $4,6 \times 10^{-6}$) i zbyt dużą wytrzymałością (po 14 dniach twardnienia: 12,5–17,5 MPa).

Fosfogips stanowi odpad z produkcji kwasu fosforowego. Do chwili obecnej na świecie wytworzono ok. 4 mld Mg fosfogipsu, z czego 70–90% zdeponowano na składowiskach. W Polsce jest składowanych ok. 110 mln Mg tego odpadu. Szacuje się, że co roku na świecie przybywa 100–280 mln Mg fosfogipsu, w Polsce – 2 mln Mg. Problemy związane z składowaniem tak dużych ilości tego odpadu

mogą spowodować konieczność ograniczenia lub całkowitego wstrzymania produkcji kwasu fosforowego. Zagospodarowanie fosfogipsu jest problematyczne ze względu na obecne w nim zanieczyszczenia, a jego oczyszczanie jest energochłonne i wiąże się z produkcją znacznych ilości ścieków oraz jeszcze bardziej uciążliwych odpadów.

Na świecie fosfogips jest zagospodarowywany w ok. 14%. Znalazł on zastosowanie w rolnictwie, bezpośrednio jako nawóz mineralny lub jako składnik nawozów.

Z opisu patentowego PL 230343 B1 znany jest sposób utylizacji fosfogipsów do wytwarzania kompozytu poliuretanowego zawierającego fosfogips, również fosfogips wymieszany z popiołami paleniskowymi i pyłami z kotłów oraz żużlem, dodatek granulatu z gumy, zwłaszcza z odpadów opon samochodowych oraz poliuretanu, przeznaczonego do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych, umocnień nadbrzeży, a także jako elementów bezpieczeństwa ruchu drogowego.

W ostatnich latach ukazało się wiele prac świadczących o zainteresowaniu możliwościami utylizacji fosfogipsów. Podsumowanie tych prac można znaleźć w artykule B. Cichy i H. Jaroszek, *Zarządzanie odpadem fosfogipsowym w Polsce i na świecie*, Przemysł Chemiczny, 2013, 92, 7, 1336–1340. Przedstawiono w nim przegląd 65 publikacji w zdecydowanej większości dotyczących zastosowań fosfogipsu w Polsce i na świecie oraz określono kierunki odzysku fosfogipsu w Polsce. Jednym z wniosków jest stwierdzenie, że zbyt mało uwagi poświęcono wykorzystaniu fosfogipsu w aspekcie ochrony środowiska. Żadne z opisanych w artykule zastosowań nie dotyczy budownictwa hydrotechnicznego.

Biorąc pod uwagę duże ilości fosfogipsu składowanego na hałdach oraz corocznie wytwarzanego na świecie, dotychczas podejmowane próby jego zagospodarowania są niewystarczające. Stąd istnieje potrzeba poszukiwania nowych rozwiązań w zakresie wykorzystania tego odpadu.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest otrzymanie zawiesiny twardniejącej z użyciem odpadowego mielonego fosfogipsu z przeznaczeniem na przegrody przeciwnieprzepuszczalne. Przegrody te są stosowane jako elementy nowo wznoszonych budowli lub w remontach istniejących obiektów hydrotechnicznych, a także coraz częściej w ochronie wód podziemnych przed zanieczyszczeniem.

Istotą wynalazku jest zawiesina twardniejąca do zastosowań w budownictwie hydrotechnicznym zawierająca 1–5% wagowych bentonitu sodowego, 7–15% wagowych wapna, korzystnie hydratyzowanego, 10–20% wagowych cementu, 20–30% wagowych mielonego fosfogipsu o uziarnieniu < 0,25 mm i pH = 4 oraz wodę do 100% wagowych.

Istotą wynalazku jest również sposób wytwarzania zawiesiny twardniejącej do zastosowań w budownictwie hydrotechnicznym, na bazie fosfogipsu, charakteryzujący się tym, że w pierwszej kolejności bentonit sodowy w ilości 1–5% wag. miesza się z wodą w celu aktywacji bentonitu, korzystnie przez 5–10 minut, korzystnie z prędkością 1200 obrotów na minutę. Następnie do uzyskanej mieszaniny dodaje się wapno w ilości 7–15% wag., cement w ilości 10–20% wag., fosfogips w ilości 20–30% wag. i całość miesza się do uzyskania jednorodnej zawiesiny twardniejącej, korzystnie przez 10–20 minut, korzystnie z prędkością 1200 obrotów na minutę. Fosfogips przed dodaniem do mieszaniny poddaje się wysuszeniu na powietrzu i ewentualnie zobojętnieniu do pH = 4 (oznaczonego zgodnie z normą PN-ISO 10390:1997) przez dodanie obliczonej ilości wapna palonego. Wodę dodaje się w ilości uzupełniającej.

Korzystnie, gdy do sporządzenia zawiesiny stosuje się bentonit sodowy w ilości 1–5% wagowych, wapno hydratyzowane 7–15% wagowych, cement 10–20% wagowych, mielony fosfogips o uziarnieniu < 0,25 mm w ilości 20–30% wagowych oraz wodę w ilości uzupełniającej 100% wagowych.

Zawiesina w stanie płynnym i po stwardnieniu wykazuje właściwości wymagane dla zawiesin stosowanych do wykonywania przestroni przeciwnieprzepuszczalnych w budownictwie hydrotechnicznym. Jako ciecz tiksotropowa może utrzymywać w stanie stateczności wykop wąskoprzestrzenny lub otwór głębiony w gruncie, a następnie wiązać i przechodzić w ciało stałe.

Zaletą wynalazku jest wykorzystanie odpadowego fosfogipsu bez wstępnej obróbki jako głównego suchego składnika zawiesiny twardniejącej, który jest przed użyciem zobojętniany do pH = 4. Z zastosowań i badań nie są znane zawiesiny twardniejące zawierające odpadowy fosfogips, nadające się do wykonywania przegród przeciwnieprzepuszczalnych. Fosfogips stanowi ponad 40% składników stałych zawiesiny twardniejącej.

Wynalazek umożliwia gospodarcze wykorzystanie fosfogipsów, będących uciążliwym odpadem przemysłowym z produkcji kwasu fosforowego, a tym samym ograniczenie ilości składowanych odpadów.

Przykład I

Do 51,2% wagowych wody dodano 1,0% wagowych bentonitu sodowego i mieszano przez 10 minut mieszarką szybkoobrotową z prędkością 1200 obrotów na minutę. Następnie do uzyskanego roztworu dodano pozostałe składniki, tj. 11,2% wagowych wapna hydratyzowanego palonego, 14,6% wagowych cementu CEM II oraz 22,0% wagowych fosfogipsu, przy czym fosfogips przed dodaniem do roztworu poddano wysuszeniu na powietrzu, po czym został on zobojętniony do pH = 4 (oznaczonego zgodnie z normą PN-ISO 10390:1997) przez dodanie obliczonej ilości wapna palonego i wymieszanie, a następnie poddano go zmieleniu do uzyskania uziarnienia < 0,25 mm. Zawiesinę mieszano przez 20 minut z prędkością 1200 obrotów na minutę. Następnie zawiesinę wiano do formy i utwardzano w temperaturze pokojowej przez 28 dni, z czego 14 dni pod wodą i kolejne 14 dni na powietrzu.

Otrzymano zawiesinę o właściwościach:

w stanie płynnym:

- gęstość objętościowa 1,40 g/cm³,
- odstój dobowy wody 4,0%,
- lepkość umowna 47 s,

w stanie stałym po 28 dniach twardnienia:

- wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe: 0,97 MPa,
- współczynnik filtracji: $2,66 \times 10^{-9}$ m/s.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zawiesina twardniejąca do zastosowań w budownictwie hydrotechnicznym, na bazie fosfogipsu, **znamienna tym**, że zawiera 1–5% wagowych bentonitu sodowego, 7–15% wagowych wapna, 10–20% wagowych cementu, 20–30% wagowych mielonego fosfogipsu o uziarnieniu < 0,25 mm i pH = 4 oraz wodę do 100% wagowych.
2. Zawiesina według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zawiera wapno hydratyzowane.
3. Sposób wytwarzania zawiesiny twardniejącej do zastosowań w budownictwie hydrotechnicznym z zastosowaniem fosfogipsu, **znamienny tym**, że bentonit sodowy w ilości 1–5% wag. miesza się z wodą, korzystnie przez 5–10 minut, korzystnie z prędkością 1200 obrotów na minutę, następnie do tak uzyskanej mieszaniny dodaje się wapno w ilości 7%–15% wag., cement 10%–20% wag., mielony fosfogips 20%–30% wag. i całość miesza się do uzyskania jednorodnej zawiesiny, korzystnie przez 10–20 minut, korzystnie z prędkością 1200 obrotów na minutę, przy czym fosfogips przed dodaniem do mieszaniny poddaje się wysuszeniu i ewentualnie zobojętnieniu do pH = 4 przez dodanie wapna, a ponadto poddaje się go zmieleniu.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wysuszony fosfogips przed dodaniem do mieszaniny poddaje się zmieleniu do uzyskania uziarnienia < 0,25 mm.