

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **239537**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425117**

(22) Data zgłoszenia: **04.04.2018**

(51) Int.Cl.
C04B 28/36 (2006.01)
C01B 17/02 (2006.01)

(54)

**Modyfikowane spoiwo siarkowe, kompozyt siarkowo-mineralny
i sposób wytwarzania kompozytu siarkowo-mineralnego**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

17.12.2018 BUP 26/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

13.12.2021 WUP 37/21

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KAMIL BANASZKIEWICZ, Wrocław, PL
FRANCISZEK CZECHOWSKI, Wrocław, PL
TADEUSZ MARCINKOWSKI, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 239537 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowa kompozycja modyfikowanego spoiwa siarkowego z użyciem naturalnego, bezpiecznego dla zdrowia ludzi i środowiska przyrodniczego modyfikatora organicznego-roślinnego oleju tungowego oraz wytworzony na jego bazie kompozyt siarkowo-mineralny, znajdujące zastosowanie w budownictwie oraz do przetwarzania odpadów. Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kompozytu siarkowo-mineralnego.

Spoiwo siarkowe jest materiałem znanym, mającym zastosowanie m.in. w budownictwie jako tzw. beton siarkowy który stanowi mieszaninę spoiwa siarkowego z kruszywem. Z polskiego opisu patentowego nr PL187670 (B1) znany jest sposób wytwarzania spoiw siarkowych zawierających siarkę i mieszaninę węglowodorów olefinowych, polegający na tym, że recepturowe ilości siarki od 93% do 98% wagowych oraz węglowodory olefinowe o strukturze dimerów i trimerów związków cyklicznych w mieszaninie ze styrenem w ilości 2% do 7% wagowych podgrzewa się do temperatury nie wyższej niż 135°C i utrzymuje w tej temperaturze przy ciągłym mieszaniu homogenizującym całej masy przez okres nie krótszy niż 2,5 godziny. W/w spoiwa siarkowe, stanowiące roztwory stałe eutektycznej mieszaniny siarki i węglowodorów olefinowych, stanowią nowe tworzywa dla produkcji siarkobetonów – materiałów konstrukcyjnych o podwyższonej wytrzymałości, przydatne szczególnie do produkcji elementów instalacji, urządzeń, posadzek i fundamentów, pracujących w warunkach podwyższonych obciążeń, uderów mechanicznych, a zwłaszcza przy działaniu agresywnych czynników korozji.

Z europejskiego opisu patentowego nr EP1957425 (B1) znany jest sposób wytwarzania cementu siarkowego lub kompozytu cement siarkowy-kruszywo, obejmujący mieszanie siarki elementarne w temperaturze, w której siarka jest płynna z nieorganicznym wypełniaczem i/lub kruszywem, które poddano reakcji z zawierającym polisiarczki organosilanem.

W polskim opisie patentowym nr PL211111 (B1) ujawniono polimer siarkowy otrzymywany poprzez modyfikację rozpuszczalnikową siarki odpadowej, który jest produktem rozpadu siarki odpadowej na fragmenty łańcuchowe, które ulegają kopolimeryzacji z modyfikatorem, aldehydem nienasycony 2-etylo-3-propyloakroleiną, do związków wielocząsteczkowych w ciekłym rozpuszczalniku 2-etyloheksanolu, w temperaturze 120–135°C z prędkością obrotową mieszanika około 30 obr/min w czasie 10–15 minut. Otrzymany polimer siarkowy jest bardzo dobrej jakości. Produkcja przebiega cyklicznie w mieszalniku, w którym skład mieszaniny jest następujący: 45–55% wagowych rozpuszczalnika – 2-etyloheksanolu, 10–15% wagowych modyfikatora – 2-etylo-3-propyloakroleiny, 35–40% wagowych siarki odpadowej, gdzie wytworzony polimer siarkowy wytrąca się z roztworu i dekantuje na dnie mieszalnika, a stamtąd odbierany jest do aparatu wyparnego, gdzie po oczyszczeniu „żywą” parą służy do produkcji betonu siarkowego lub granulowanego lepiszcza drogowego.

Masa siarkowa, przeznaczona do produkcji wyrobów na bazie cementu budowlanego ujawniona w polskim opisie patentowym nr PL209810 (B1) składa się z 40–60% wagowych wyprażonego fosfogipsu odpadowego, 40–60% wagowych siarki odpadowej oraz 10–20% wagowych wypełniacza mineralnego wysuszonego o granulacji 0,5–10 mm. Składniki po wymieszaniu poddaje się podgrzewaniu w podgrzewaczu obrotowym w temperaturze 130–135°C, gdzie następuje modyfikacja stopionej siarki odpadowej za pomocą modyfikatora w postaci fosfogipsu odpadowego, w skład którego wchodzi metale i ich siarczki.

Dotychczas wytwarzanie spoiwa siarkowego polegało na wprowadzeniu do stopionej siarki modyfikatorów w postaci syntetycznych węglowodorów olefinowych takich jak np.: dicyklopentadien, styren, dipenten czy cyklodekadien. Z uwagi jednak na właściwości fizykochemiczne i szkodliwość dla zdrowia ludzi powszechnie stosowanych modyfikatorów do produkcji cementów siarkowych koniecznym stało się poszukiwanie zastosowania modyfikatorów naturalnych, tak aby ich stosowanie nie wiązało się z ich wysoką reaktywnością oraz toksycznością.

Celem wynalazku było opracowanie nowego spoiwa siarkowego oraz wytworzonego na jego bazie kruszywa siarkowo-mineralnego z użyciem naturalnego, bezpiecznego dla zdrowia ludzi i środowiska modyfikatora organicznego – roślinnego oleju tungowego.

Spoiwo siarkowe wg wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera siarkę oraz modyfikator organiczny w postaci oleju tungowego w ilości 2–20% wag. siarki.

Korzystnie siarka pochodzi z odpadów z procesu odsiarczania gazu ziemnego lub ropy naftowej.

Istotą wynalazku jest również kompozyt siarkowo-mineralny zawierający siarkę zmodyfikowaną olejem tungowym w postaci spoiwa siarkowego oraz 25–50% kruszywa mineralnego, korzystnie kruszywa pochodzącego z odpadu galwanizerskiego lub z odpadu mineralnego o podwyższonej koncentracji metali ciężkich.

Sposób wytwarzania kompozytu siarkowo-mineralnego polega na tym, że w pierwszym etapie modyfikuje się siarkę olejem tungowym w ilości 2–20% wag. siarki, w temperaturze 130–140°C przy ciągłym mieszaniu i szybkości dozowania $5 \text{ mL kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, następnie dodaje się kruszywo mineralne, korzystnie wysuszony i rozdrobniony osad galwanizerski w ilości 25–50% mieszaniny, po czym całość homogenizuje się przez 20 min, a w końcowym etapie płynną mieszaninę zagęszcza się i schładza obniżając temperaturę z szybkością $1^\circ\text{C}/5\text{min}$ w celu zestalenia się kompozytu.

Zaletą wynalazku jest to, że zamiast toksycznych syntetycznych, stanowiących zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi oraz środowiska modyfikatorów siarki takich, jak: dicyklopentadien, styren, dipenten, cyklodekadien, winylocykloheksan bądź ich mieszanin, stosowany jest naturalny roślinny modyfikator siarki w postaci oleju tungowego.

Kompozyt siarkowo-mineralny usieciowany spoiwem siarkowo uzyskuje się w powyższym przedziale temperatury i zachowaniu mieszania przez wtórne dozowanie kruszywa mineralnego bądź innego wypełniacza pochodzącego z odpadów jak np. odpad mineralny o podwyższonej koncentracji metali ciężkich.

Otrzymane spoiwo siarkowe bądź kompozyt siarkowo-mineralnego mogą zostać uformowane do dowolnego kształtu dla ściśle określonego zastosowania. Kompozyt siarkowo-mineralny, w którym jako wypełniacz zastosowano odpady galwanizerskie charakteryzują się wysoką wytrzymałością na ściskanie – około 30 MPa oraz bardzo niską nasiąkliwością masową wody poniżej 1%. Istotną zaletą spoiwa siarkowego jako spoiwa jest szybkie osiąganie maksymalnej wytrzymałości mechanicznej już po kilku godzinach. Dodatkowo stwierdzono, że kompozyty modyfikowane olejem tungowym wykazują lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu do produktów o identycznym składzie, lecz w których siarka jest modyfikowana dicyklopentadieniem. Duża spoistość materiału. Odporność na czynniki chemiczne, niska nasiąkliwość wody oraz wysoka mrozoodporność i wytrzymałość mechaniczna wskazuje na duże możliwości w zakresie wykorzystania wytworzonych kompozytów w budownictwie i do unieszkodliwiania odpadów.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania nie ograniczając jego zakresu.

P r z y k ł a d 1. Sposób wytwarzania

Sposób wytwarzania spoiwa siarkowego (cementu siarkowego) modyfikowanego olejem tungowym oraz kompozytu spoiwo siarkowe-kruszywo mineralne.

Wytworzono kompozycje kompozytów siarkowo-mineralnych zawierających dicyklopentadien (DCPD) w ilości 2% i 8% wag. siarki lub olej tungowy (OT) w ilości 2% i 8% wag. siarki – zgodnie z wynalazkiem.

W każdym przypadku do w/w spoiw wprowadzano wypełniacz mineralny w postaci suchego osadu galwanizerskiego w ilości 25–50%.

W pierwszym etapie siarkę topiono i ogrzewano do temperatury 140°C. Po osiągnięciu tej temperatury dodawano określony modyfikator (w zależności od kompozycji spoiwa) z szybkością $5 \text{ mL} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ przy ciągłym mieszaniu. Po wprowadzeniu określonej ilości modyfikatora mieszanie ciekłego spoiwa utrzymywano przez 40–50 min w temperaturze 140°C. W dalszej kolejności, nie przerywając mieszania oraz utrzymując temperaturę spoiwa siarkowego w zakresie 130–140°C, wprowadzano wypełniacz mineralny (wysuszony i rozdrobniony osad galwanizerski) w ilości 100% wag. siarki. Mieszaninę spoiwa siarkowego i materiału wypełniającego homogenizowano przez około 20 min. W końcowym etapie płynną mieszaninę wprowadzano do form walcowych (średnica 2 cm), zagęszczano i schładzano obniżając temperaturę z szybkością $1^\circ\text{C}/5\text{min}$ w celu zestalenia się kompozytu.

P r z y k ł a d 2. Nasiąkliwość masowa wody

Otrzymane według sposobu opisanego w przykładzie 1 kompozyty poddano badaniom w celu określenia nasiąkliwości masowej wody. W tym celu, próbki walcowe kompozytów siarkowo-mineralnych na bazie odpadów galwanizerskich zanurzono w wodzie. Ilość pochłoniętej wody określano wagowo na podstawie zwiększenia masy próbek po ich wielokrotnym wyjęciu z wody w odstępach czasowych 24 godzin. Czynność powtarzano dopóki różnica kolejnych mas danej próbki była mniejsza od 0,2 g. Ostatni pomiar masy danej próbki przyjmowano jako masa próbki nasyconej wodą.

Kompozyty siarkowo-mineralne z dodatkiem odpadu galwanizerskiego, w których siarkę uprzednio modyfikowano dicyklopentadienem charakteryzowały się najniższą chłonnością wody (ok. 0,5%). Największe wartości nasiąkliwości masowej wody stwierdzono dla kompozytów, w których w spoiwie siarkowym zastosowano olej tungowy (ok. 1%).

P r z y k ł a d 3. Wytrzymałość mechaniczna na ściskanie

Badania wytrzymałości na ściskanie przeprowadzono na zestalonych próbach walcowych kompozytów spoiwo siarkowe-odpad galwanizerski w których siarkę modyfikowano dicyklopentadienem lub olejem tungowym. Pomiaru dokonano rejestrując wartość siły ściskającej tzw. siły niszczącej. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

T a b e l a 1. Wytrzymałość na ściskanie kompozytów spoiwo siarkowe-odpad galwanizerski

Symbol kompozytu	Udział siarki [%]	Udział suchej masy osadów galwanicznych [%]	Udział DCPD [%]	Udział OT [%]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]
DCPD-2	49,50	49,50	1,00	—	14,80
DCPD-8	48,08	48,08	3,84	—	22,80
OT-2	49,50	49,50	—	1,00	14,80
OT-8	48,08	48,08	—	3,84	28,40

DCPD – dicyklopentadien,

OT – olej tungowy;

Liczba 2 lub 8 przy symbolu kompozytu wyraża ilość modyfikatora (DCPD lub OT) w % wag. siarki

zyskane według wynalazku kompozyty spoiwo siarkowe-odpad galwanizerski wykazywały wysoką wytrzymałość mechaniczną na ściskanie, osiągniętą już krótko (1 godzina) po ochłodzeniu próbek do temperatury pokojowej. Badania wykazały, że kompozyty w których spoiwo siarkowe zostało zmodyfikowane olejem tungowym, np. w ilości 8% wag. siarki, wykazują wyższą wytrzymałość na ściskanie w porównaniu do odpowiedników w których siarkę modyfikowano dicyklopentadienem.

P r z y k ł a d 4. Wymywanie metali ciężkich z kompozytów spoiwo siarkowe-odpad galwanizerski

Efektywność mikrokapsulacji metali ciężkich obecnych w odpadzie galwanizerskim użytym jako wypełniacz mineralny, przeprowadzono w oparciu o analizę stężeń chromu i cynku w wyciągach wodnych z testu przeprowadzonego zgodnie z normą PN-EN 12457-4:2006. Próbkę kompozytu rozdrobioną do granulacji poniżej 10 mm wymywano wodą destylowaną przez okres 24 godzin stosując ilość wody/faza stała = 10 dm³/kg_{sm}. Ilości wymytego chromu i cynku do fazy wodnej, w przeliczeniu na masę fazy stałej (masę kompozytu) zestawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Ilości wymytego chromu i cynku w wyciągach wodnych z testu według PN-EN 12457-4:2006.

Symbol kompozytu	Udział siarki [%]	Udział suchej masy osadów galwanicznych [%]	Udział DCPD [%]	Udział OT [%]	Chrom [mg/kg _{sm}]	Cynk [mg/kg _{sm}]
DCPD-2	49,50	49,50	1,00	—	0,48	120,00
DCPD-8	48,08	48,08	3,84	—	<0,04	50,50
OT-2	49,50	49,50	—	1,00	0,60	302,00
OT-8	48,08	48,08	—	3,84	0,12	43,90

DCPD – dicyklopentadien,

OT – olej tungowy,

Liczba 2 lub 8 przy symbolu kompozytu wyraża ilość modyfikatora (DCPD lub OT) w % wag. siarki

Analizy wykazały, że przy udziale suchej masy odpadu galwanizerskiego wynoszącym aż 100% wag. siarki, jedynie kompozyt, w których jako spoiwo zastosowano cement siarkowy modyfikowany olejem tungowym w ilości 8% wag. siarki (kompozyt OT-8), spełniał kryteria określone w Rozporządzeniu

Ministra Gospodarki z 1 września 2015 r. w sprawie dopuszczenia odpadów do składowania na składowiskach (Dz.U. 2015 poz. 1277). Kryteria te odnoszą się do odpadów dopuszczonych do składowania na składowiskach odpadów innych niż niebezpieczne i obojętne ($\text{Cr} = 10 \text{ mg/kg}_{\text{sm}}$; $\text{Zn} = 50 \text{ mg/kg}_{\text{sm}}$).

Zastrzeżenia patentowe

1. Spoiwo siarkowe **znamiennie tym**, że zawiera siarkę oraz modyfikator organiczny w postaci oleju tungowego w ilości 2–20% wag. siarki.
2. Spoiwo według zastrz. 1 **znamiennie tym**, że siarka pochodzi z odpadów z procesu odsiarczania gazu ziemnego lub ropy naftowej.
3. Kompozyt siarkowo-mineralny **znamienny tym**, że zawiera siarkę zmodyfikowaną olejem tungowym w postaci spoiwa siarkowego oraz 25–50% kruszywa mineralnego.
4. Kompozyt według zastrz. 4 **znamienny tym**, że jako kruszywo mineralne stosuje się kruszywo pochodzącego z odpadu galwanizerskiego lub z odpadu mineralnego o podwyższonej koncentracji metali ciężkich.
5. Sposób wytwarzania kompozytu siarkowo-mineralnego **znamienny tym**, że w pierwszym etapie modyfikuje się siarkę olejem tungowym w ilości 2–20% wag. siarki, w temperaturze 130–140°C przy ciągłym mieszaniu z szybkością $5 \text{ mL kg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, następnie dodaje się kruszywo mineralne w ilości 25–50% mieszaniny, po czym całość homogenizuje się przez 20 min, a w końcowym etapie płynną mieszaninę zagęszcza się i schładza obniżając temperaturę z szybkością $1^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ w celu zestalenia się kompozytu.
6. Sposób według zastrz. 5 **znamienny tym**, że dodaje się kruszywo mineralne pochodzącego z odpadu galwanizerskiego lub z odpadu mineralnego o podwyższonej koncentracji metali ciężkich.