

Kompozyt poliuretanowy, zwłaszcza w postaci kształtek do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych i/lub umocnień nabrzeży oraz sposób jego wytwarzania

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji fosfogipsów do wytwarzania kompozytu poliuretanowego zawierającego fosfogips, również fosfogips wymieszany z popiołami paleniskowymi i pyłami z kotłów oraz żużlem, za pomocą dodatku granulatu z gumy, zwłaszcza z odpadów opon samochodowych oraz poliuretanu, przeznaczonych do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych, umocnień nabrzeży, a także jako elementów bezpieczeństwa ruchu drogowego.

Fosfogips stanowi odpad z produkcji kwasu fosforowego. Jest niemal w całości składowany na składowiskach. W Polsce na składowiskach zdeponowanych jest ok. 100 mln ton fosfogipsu, a stopień jego odzysku jest bardzo niski. Problem składowania tak dużych ilości odpadu fosfogipsowego może spowodować konieczność ograniczenia produkcji kwasu fosforowego. Fosfogips zgromadzony na różnych składowiskach ma różny poziom zanieczyszczeń i jednorodności. Brak zastosowań gospodarczych fosfogipsu, w szczególności w budownictwie, jest spowodowany wysokimi kosztami znanych technologii jego przerobu, a także tym, że często powodują one powstanie jeszcze bardziej uciążliwych odpadów oraz konkurencją gipsu z instalacji mokrego odsiarczania spalin i gipsu naturalnego.

Na świecie fosfogips jest zagospodarowywany w ok. 14%, w Polsce odzysk jest dużo niższy. Dotychczas fosfogips znalazł zastosowanie bezpośrednio jako nawóz mineralny lub jako składnik takich nawozów w rolnictwie. Prowadzone są prace nad zastosowaniem fosfogipsu w budownictwie mieszkaniowym. W tym przypadku fosfogips musi być poddany procesom uzdatniania, co powoduje

powstawanie dodatkowych odpadów i kosztów. Ponadto problemem jest zawartość radionuklidów w tak otrzymanych materiałach budowlanych. Innym kierunkiem badań jest zastosowanie w budownictwie drogowym. Fosfogips zmieszany z popiołem lotnym ze spalania węgla może być użyty do budowy warstw nasypów drogowych nie narażonych na działanie wody. W USA prowadzono badania nad kompozytami zawierającymi fosfogips, cement i popiół lotny do budowy elementów konstrukcji ochrony nadbrzeża. W Polsce największe ilości fosfogipsów zdeponowane są na składowisku w Policach (85 mln Mg). Pochodzi on głównie z przerobu fosforytów i jest zmieszany z żużlami, popiołami paleniskowymi i popiołami z kotłów, co ogranicza znacznie możliwości jego wykorzystania. Badania prowadzone w Polsce dotyczyły głównie zastosowań fosfogipsów w budownictwie (materiały budowlane), rolnictwie (produkcja nawozów), budowie dróg, rewitalizacji składowisk odpadów oraz modyfikacji tworzyw sztucznych (napełniacze). Zastosowania w budownictwie są ograniczone ze względu na dostępność gipsu naturalnego i z instalacji odsiarczania. Zastosowania w rolnictwie i produkcji tworzyw sztucznych nie umożliwiają odzysku większych ilości fosfogipsów. Za najbardziej perspektywiczne uznaje się zastosowanie w budownictwie drogowym (podbudowa dróg).

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, *Przem. Chem.*, 2013, 92, 7, 1336-1340. Przedstawiono w nim przegląd 65 publikacji w zdecydowanej większości dotyczących zastosowań fosfogipsu w Polsce i na świecie i określono kierunki odzysku fosfogipsu w Polsce. Jednym z wniosków jest stwierdzenie, że zbyt mało uwagi poświęcono zastosowaniu fosfogipsu w aspekcie ochrony środowiska. W żadnym ze wspomnianych zastosowań nie wzięto pod uwagę możliwości zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych oraz elementów bezpieczeństwa ruchu drogowego. Doniesienia o zastosowaniu materiałów kompozytowych zawierających fosfogips, popiół lotny i cement do umocnień nadbrzeży fosfogips pojawiły się tylko w USA [K.A. Rush, R.K. Seals, Development of economically stabilized phosphogypsum composites for saltwater application, FIPR Publication #01-162-211, 2005].

Kompozytowy materiał zawierający fosfogips i polimery termoplastyczne (PE-LD, PP, PA 6, PCV) oraz chemoutwardzalne opisano w pracy E. Kowalska, Z. Wielgosz, M. Żubrowska, S. Pasynkiewicz, M. Choroś, Zastosowanie odpadowego fosfogipsu w kompozytach termoplastycznych i chemoutwardzalnych, *Polimery*, 2004, 49, 828-836 i E. Kowalska, Zastosowanie surowców wtórnych jako napelnaczy termoplastycznych kompozycji polimerowych, *Przemysł Chemiczny*, 2002, 81/6, 374-379. Kompozyty termoplastyczne charakteryzowały się dobrymi właściwościami mechanicznymi i mogą być stosowane do produkcji części samochodowych w zastępstwie części z kompozytu PP i talku. Kompozyty chemoutwardzalne mogą być zastosowane do wytwarzania wylewek podłogowych. Fosfogipsy użyte do wytworzenia ww. kompozytów jest uzdatniany termicznie. W polskim zgłoszeniu P-321612 odpady gumowe z opon samochodowych zastosowano do wytwarzania kompozytu z PCV). Z kompozytu tego produkowano wykładziny gumopodobne.

Nieoczekiwanie, okazało się, iż możliwe jest wytworzenie sposobem według wynalazku, kompozytu poliuretanowego, zwłaszcza w postaci kształtek, do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych lub umocnień nabrzeży, wykazującego pożądane właściwości, o jednorodnej strukturze, zaplanowanej gęstości i właściwościach mechanicznych.

Kompozyt poliuretanowy, zwłaszcza w postaci kształtek, do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych i/lub umocnień nabrzeży, zawierający fosfogips, również fosfogips wymieszany z popiołami paleniskowymi, pyłami z kotłów oraz żużlem i wodą, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że dodatkowo zawiera poliuretan w ilości od 10 % do 30% części wagowych oraz od 10% do 50% części wagowych granulatu gumy.

Kompozyt, według wynalazku, korzystnie charakteryzuje się tym, że na każde 100 części wagowych zaprawy fosfogipsowej składającej się z od 1% do 40% wagowych fosfogipsu, od 1% do 40% wagowych popiołów lotnych, od 1% do 40% wagowych żużla i od 1% do 30% wagowych poliuretanu, zawiera od 1 % do 50% wagowych granulatu gumy, zwłaszcza z opon samochodowych o średnicy ziaren 1,5 – 3,0 mm oraz wodę w ilości dopełniającej do 100% wagowych.

Sposób wytwarzania kompozytu, zwłaszcza w postaci kształtek, do zastosowań w hydrobudownictwie do budowy wałów przeciwpowodziowych i/lub umocnień nabrzeży, zawierający fosfogips, popiół lotny i cement, według wynalazku, polega na tym, że przygotowuje się zaprawę poliuretanową zawierającą

na każde 100 części wagowych od 1% do 40% wagowych fosfogipsu, od 1% do 40% wagowych popiołów lotnych, od 1% do 40% wagowych żużla od 1% do 30 % wagowych poliuretanu, dodając następnie do masy mieszanej, korzystnie z szybkością 30 – 60 obr/min), granulatu gumy w ilości od 1 % do 50% wagowych, o średnicy ziaren 1,5 – 3,0 mm, korzystnie uzyskiwany z rozdrobnionych opon samochodowych oraz wodę w ilości dopełniającej do 100% wagowych.

Dodatki stanowią nie więcej niż 50% całkowitej masy kompozytu z fosfogipsem, poliuretanem i granulatem gumy, zwłaszcza z opon samochodowych o średnicy ziaren 1,5 – 3,0 mm, który wytwarza się przez zmieszanie wyżej wymienionych składników, oraz popiołu ze spalania węgla, dodanie odpowiednich ilości mrówczanu wapnia, metylocelulozy oraz wody, ponowne dokładne wymieszanie w mieszalniku, napełnienie form metalowych i pozostawienie do stwardnienia. Materiał otrzymany zgodnie z wynalazkiem ma jednorodną strukturę. Jego gęstość i właściwości mechaniczne reguluje się w zależności od zastosowanych proporcji składników użytych do jego wytworzenia.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w niżej opisanych przykładach wykonania.

Przykład I -VII. Opis ogólny.

Pierwszy etap stanowi wytworzenie odpowiednich kształtek stalowych umożliwiających napełnienie masą uzyskaną z połączenia składników kompozytu. Kształtka umożliwia wprowadzenie masy pod odpowiednim ciśnieniem (bez deformacji wzdłużnych), a po zaschnięciu kompozytu łatwe jego usunięcie. Ponadto umożliwia wytworzenie połączenia typu pióro-wpust dodatkowo zwiększającego sztywność oraz wytrzymałość konstrukcji poddawanej naprężeniom. Drugi etap stanowi przygotowanie masy do wytworzenia kompozytu. W tym celu na każde 1000 g fosfogipsu, także fosfogipsu wymieszanego z popiołami paleniskowymi i pyłami z kotłów oraz żużlem, dodawana jest odpowiednia ilość granulatu otrzymywanego z opon samochodowych o średnicy ziaren 1,5 – 3,0 mm. Dodatek fosfogipsu i granulatu stanowi do 90 % końcowej masy kompozytu. Surowy fosfogips oraz granulatu miesza się wstępnie z szybkością 15- 60 obr/min. Oddzielnie jest przygotowana mieszanina dwuskładnikowa poliuretanu składająca się z mieszaniny polioli (składnik A) oraz mieszaniny izocyjanianów (składnik B). Mieszanina jest przygotowywana w stosunku 2:1 i mieszana z szybkością 30 – 90 obr/min. Następnie mieszanina ta dodawana jest do uprzednio przygotowanej

mieszaniny fosfogipsu z granulatem uzyskiwanym z gumy. Masa dodawanego poliuretanu stanowi do 30% całkowitej masy kompozytu.

Całość mieszana jest przez ok. 2 min z szybkością 15 – 60 obr/min, a następnie wstrzykiwana poprzez przenośnik ślimakowy do formy poddawanej wibracjom (z częstotliwością 50 Hz) lub stosowane jest podwyższone ciśnienie w celu wyeliminowania gazów powstających w wyniku syntezy oraz nagromadzonego powietrza uwięzionego w wyniku mieszania. Całość pozostawiana jest do wytworzenia naskórka (do 15 minut). Po tym czasie forma może zostać ponownie wykorzystana do wytworzenia następnego elementu. Uzyskany komponent nie wymaga sezonowania ani specjalnych zabiegów wzmacniających (np. zraszania wodą) w celu uzyskania odpowiednich właściwości fizycznych.

Obserwacje przekrojów uzyskanych kompozytów wykazały jednorodność uzyskiwanej masy oraz stabilność materiału. Nie zaobserwowano uwalniania składników kompozytu do otoczenia. Ilość dodawanego granulatu gumowego silnie wpływa na końcowe właściwości mechaniczne uzyskanego kompozytu.

Tabela 1. Przykładowe składy kompozytu

Lp	Fosfogips % wagowy	Poliuretan % wagowy	Popioły lotne i żużel % wagowy	Poliol, A % wagowy	Miesz. izocyjanianów % wagowy	Granulat gumy % wagowy
II	20	20	4	4	2	50
III	25	25	5	10	5	30
IV	30	10	10	12	13	25
V	35	10	15	10	10	20
VI	15	25	20	8	2	30
VII	30	25	25	10	5	5

4531/CH5/2016



RZECZNIK PATENTOWY
Iwona Brodowska