



INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ

Pod redakcją
prof. dr. hab. inż. Andrzeja G. Chmielewskiego
i dr. inż. Zbigniewa Zimka

Polski przemysł dla energetyki jądrowej

WYTYCZNE

Wspomagające działania przedsiębiorstw krajowych
w budowie elektrowni jądrowych

WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W PRZEMYŚLE



**Ministerstwo
Energii**

Warszawa, 2017

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej

Wspomagające działania przedsiębiorstw krajowych
w budowie elektrowni jądrowych

WYKORZYSTANIE PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W PRZEMYŚLE

Polski przemysł dla energetyki jądrowej

Redakcja: Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek



Ministerstwo
Energii

Warszawa, 2017

Autorzy opracowania:

Prof. dr hab. inż. Andrzej G. Chmielewski, dr inż. Zbigniew Zimek,
dr hab. Grażyna Przybytniak, dr Andrzej Nowicki, mgr Dagmara
Chmielewska-Śmietanko, dr Andrzej Rafalski, Mgr Magdalena Rzepna,
dr hab. Krystyna Cieśla, mgr Marcin Sudlitz, mgr Urszula Gryczka,
dr hab. Wojciech Migdał, dr Jacek Palige, mgr Tomasz Smoliński,
mgr Marcin Rogowski, dr hab. Yongsia Sun, dr Ewa Zwolińska,
mgr Norbert Wróbel, Grażyna Liśkiewicz, dr Sylwester Sommer

Zamawiający:

Ministerstwo Energii
ul. Krucza 36/Wspólna 6
00-522 Warszawa

Zakres wytycznych: opracowanie analizy prezentującej zastosowanie promieniowania jonizującego w innych niż energetyka jądrowa branżach polskiego przemysłu wraz z rekomendacjami dla krajowych przedsiębiorstw.

Projekt współfinansowany ze środków Ministerstwa Energii w ramach wdrażania energetyki jądrowej w Polsce.

Wszelkie uwagi, sugestie i propozycje co do dalszych działań w zakresie przygotowania polskiego przemysłu do kooperacji z energetyką jądrową prosimy przesyłać na adres pocztowy: Ministerstwo Energii, ul. Krucza 36/Wspólna 6, 00-522 Warszawa lub na adres e-mail: przemysl.jadrowy@me.gov.pl

Ionizing radiation implementation in industry
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej
© Wszelkie prawa zastrzeżone

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP 7
2. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W PRZEMYSŁE 8
Zbigniew Zimek, Andrzej G. Chmielewski, Jacek Palige
 - 2.1. Przemysłowe źródła promieniowania jonizującego 8
 - 2.1.1. Akceleratory elektronów 8
 - 2.1.2. Źródła promieniowania hamowania 13
 - 2.1.3. Izotopowe źródła promieniowania gamma 14
 - 2.1.4. Źródła zamknięte i otwarte stosowane w przemyśle do celów pomiarowych 15
 - 2.2. Aspekty chemiczne oddziaływania promieniowania jonizującego z materia 17
3. PRZEMYSŁ CHEMICZNY I PRZETWÓRCZY 20
Grażyna Przybytniak, Andrzej Nowicki, Zbigniew Zimek, Dagmara Chmielewska-Śmietanko, Andrzej Rafalski, Magdalena Rzepna, Krystyna Cieśla, Marcin Sudlitz, Urszula Gryczka, Wojciech Migdał
 - 3.1. Przetwórstwo polimerów 20
 - 3.1.1. Podstawy procesu (sieciowanie, szczepienie i degradacja radiacyjna) 20
 - 3.1.2. Wyroby termokurczliwe 25
 - 3.1.3. Kompozyty 28
 - 3.1.4. Pianki 32
 - 3.1.5. Nanokompozyty i nanostruktury 37
 - 3.1.6. Sterylizacja radiacyjna wyrobów polimerowych 41
 - 3.2. Materiały opakowaniowe 48
 - 3.2.1. Optymalizacja właściwości użytkowych materiałów opakowaniowych, polimery biodegradowalne i naturalne, tanie materiały opakowaniowe 49
 - 3.2.2. Opakowania aktywne i inteligentne 50
 - 3.2.3. Opakowania i powłoki produktów poddawanych sterylizacji lub utrwalaniu na drodze radiacyjnej 50
 - 3.3. Ochrona środowiska 52
 - 3.3.1. Wspomaganie procesu oczyszczania ścieków z procesu Solvay'a 52
 - 3.3.2. Wykorzystanie odpadów przemysłu papierniczego i innych odpadów, zawierających celulozę 56
4. ENERGETYKA, PRZEMYSŁ PALIWOWY, GÓRNICTWO 62
Jacek Palige, Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek, Marcin Sudlitz, Tomasz Smoliński, Marcin Rogowski, Yongsia Sun, Ewa Zwolińska, Urszula Gryczka,
 - 4.1. Górnictwo węgla kamiennego i brunatnego 62
 - 4.2. Górnictwo metali kolorowych 64
 - 4.2.1. Wspomaganie procesu sedymentacji w strumieniach odpadów poflotacyjnych 64
 - 4.2.2. Odzysk metali krytycznych z górnictwa 67
 - 4.3. Energetyka oparta o spalanie paliw kopalnych 76
 - 4.3.1. Ochrona środowiska w energetyce 76

- 4.3.2. Oczyszczanie spalin ze spalania węgla z dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych zanieczyszczeń organicznych 78
- 4.3.3. Oczyszczanie spalin ze spalania pochodnych ropy naftowej i gazu naturalnego z dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych zanieczyszczeń organicznych 81
- 4.3.4. Przykładowe instalacje oparte o technologię polską zbudowane w elektrowniach w Polsce i za granicą 81
- 4.4. Metody izotopowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym 88**
 - 4.4.1. Badanie szczelności instalacji 88
 - 4.4.2. Gamma skaning 90
- 4.5. Zastosowanie technik radiacyjnych w OZE i gospodarce komunalnej 91**
 - 4.5.1. Higienizacja osadów z biologicznych oczyszczalni ścieków w systemach zero energetycznych 91
 - 4.5.2. Materiały polimerowe do systemów ogrzewania 93
 - 4.5.3. Higienizacja osadów ściekowych i wytwarzanie nawozu organicznego 97
- 5. PRZEMYSŁ MOTORYZACYJNY 101**
Andrzej G. Chmielewski, Norbert Wróbel, Andrzej Nowicki, Grażyna Przybytniak, Zbigniew Zimek, Dagmara Chmielewska-Śmietanko
 - 5.1. Opony radialne modyfikowane radiacyjnie 101**
 - 5.2. Kable i przewody elektryczne 107**
 - 5.2.1. Dobór surowców przeznaczonych do sieciowania radiacyjnego 108
 - 5.2.2. Urządzenia do przewijania przewodów 109
 - 5.2.3. Homogeniczność rozkładu dawki głębinowej w sieciowanej izolacji 109
 - 5.2.4. Sieciowanie izolacji przewodów w IChTJ 111
 - 5.3. Osłony polimerowe oraz kompozytowe elementy karoserii 112**
- 6. PRZEMYSŁ OKRĘTOWY 117**
Andrzej G. Chmielewski, Yongsia Sun, Ewa Zwolińska
 - 6.1. Oczyszczanie gazów spalinowych z energetycznych silników Diesla 117**
- 7. PRZEMYSŁ OBRONNY 120**
Zbigniew Zimek, Grażyna Przybytniak, Dagmara Chmielewska-Śmietanko, Urszula Gryczka, Wojciech Migdał, Grażyna Liśkiewicz, Sylwester Sommer,
 - 7.1. Elementy techniki wojskowej 120**
 - 7.2. Sprzęt medyczny i ochrony osobistej (hydrozele) 121**
 - 7.3. Żywność o długim czasie przechowywania 125**
 - 7.3.1. Radiacyjna higienizacja żywności w Instytucie Chemii i Techniki Radiacyjnej 126
 - 7.3.2. Podstawa procesu 127
 - 7.3.3. Żywność specjalnego przeznaczenia 128
 - 7.3.4. Kontrola procesu oraz krajowe kontrolne laboratorium referencyjne 130
 - 7.4. Dekontaminacja materiałów skażonych mikrobiologicznie 133**
 - 7.4.1. Terroryzm żywnościowy 134
 - 7.4.2. Radiacyjna inaktywacja czynników bioterrorystycznych 134
 - 7.4.3. Zastosowanie promieniowania jonizującego w systemie bezpieczeństwa do eliminowania pałeczek *Bacillus anthracis* 136
 - 7.5. Dozymetria biologiczna dla potrzeb wojska i ludności cywilnej 137**
 - 7.5.1. Dozymetria biologiczna 139
 - 7.5.2. Dlaczego dozymetria biologiczna jest potrzebna 140

- 7.5.3. Dozymetria biologiczna w Polsce, w Europie i NATO 141
7.5.4. Oferta Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej 142

8. INNE PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIA OBRÓBKİ RADIACYJNEJ 144

Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Nowicki, Zbigniew Zimek

8.1. Obróbka powierzchniowa 144

- 8.1.1. Możliwe zastosowania radiacyjnej obróbki powierzchniowej 144
8.1.2. Modyfikacja powierzchni polimerów 145
8.1.3. Utwardzanie powłok drukarskich, ozdobnych i ochronnych 146

8.2. Radiacyjna modyfikacja struktury materiałów 147

- 8.2.1. Radiacyjne barwienie szkła i kamieni jubilerskich 147
8.2.2. Radiacyjna obróbka półprzewodników 148

**9. ZESTAWIENIE ZREALIZOWANYCH ZASTOSOWAŃ PRZEMYSŁOWYCH
TECHNIKI RADIACYJNEJ 149**

Zbigniew Zimek

9.1. Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych jednorazowego użytku 149

9.2. Wdrożenie radiacyjnej technologii wytwarzania rur termokurczliwych 155

**9.3. Usuwanie zanieczyszczeń z gazów odlotowych przy wykorzystaniu wiązki
elektronów 157**

- 9.3.1. Instalacja laboratoryjna 158
9.3.2. Instalacja pilotowa 158
9.3.3. Instalacja przemysłowa 160

**10. EFEKTY EKONOMICZNE, SPOŁECZNE I ŚRODOWISKOWE
STOSOWANIA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO 167**

Zbigniew Zimek

10.1. Efekty ekonomiczne wykorzystania obróbki radiacyjnej 167

**10.2. Efekty społeczne i środowiskowe stosowania promieniowania
jonizującego 170**

11. POSUMOWANIE 173

Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek

WSTĘP

Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek

Niniejsze opracowanie jest analizą prezentującą zastosowanie promieniowania jonizującego w innych niż energetyka jądrowa branżach polskiego przemysłu wraz z rekomendacjami dla krajowych przedsiębiorstw, co do możliwości wdrożeń techniki radiacyjnej. Wskazane są branże, w których wykorzystuje się lub potencjalnie można wykorzystywać promieniowanie jonizujące.

W szczególności dotyczy to następujących sektorów krajowej gospodarki: energetyki (w tym w szczególności technik ochrony środowiska i branży OZE), sektora paliwowego, branży chemicznej, motoryzacyjnej, stoczniowej, lotniczej, sektora obronnego a także innych obszarów działalności przemysłowej. Szczegółowo przedstawiono konkretne przypadki zastosowania techniki radiacyjnej w Polsce z uwzględnieniem: opisu technologii, lokalizacji instalacji, podstawowych parametrów technicznych i fizycznych oraz schematów graficznych obrazujących daną instalację. Opisy te dotyczą aktualnego stanu wdrożeń w Polsce oraz prezentacji technologii, które mogą być wdrożone przy użyciu promieniowania jonizującego, w szczególności radiacyjnego oczyszczania gazów spalinowych w elektrowniach konwencjonalnych i stacjonarnych oraz okrętowych energetycznych silnikach Diesla, oczyszczania ścieków i odpadów ciekłych powstających w przemyśle i gospodarce komunalnej z wskazaniem możliwych zastosowań w energetyce, przetwórstwie polimerów i kompozytów, radiacyjnym sieciowaniu kabli, przewodów, powłok i pokryć powierzchniowych, produkcję komponentów dla energetyki i przemysłu takich jak: rury, taśmy termokurczliwe, wytwarzanie komponentów dla innych sektorów gospodarki (opony, części do samochodów elektrycznych, statków, części do samolotów i pojazdów szynowych). Opracowanie obejmuje zestawienie podstawowych wymagań technicznych dla polskich przedsiębiorstw, które wykonują lub mogą potencjalnie wykonywać powyższe prace na potrzeby krajowego i światowego rynku. Opracowanie obejmuje główne wymagania wynikające z krajowych przepisów, regulacji UE oraz innych światowych standardów. Proponowane są ścieżki podniesienia kompetencji polskich przedsiębiorstw, zarówno tych realizujących już omawiane prace jak i mogących potencjalnie kooperować w tym segmencie rynku z jednostkami R&D, innymi gałęziami przemysłu, organizacyjnymi krajowymi i zagranicznymi.

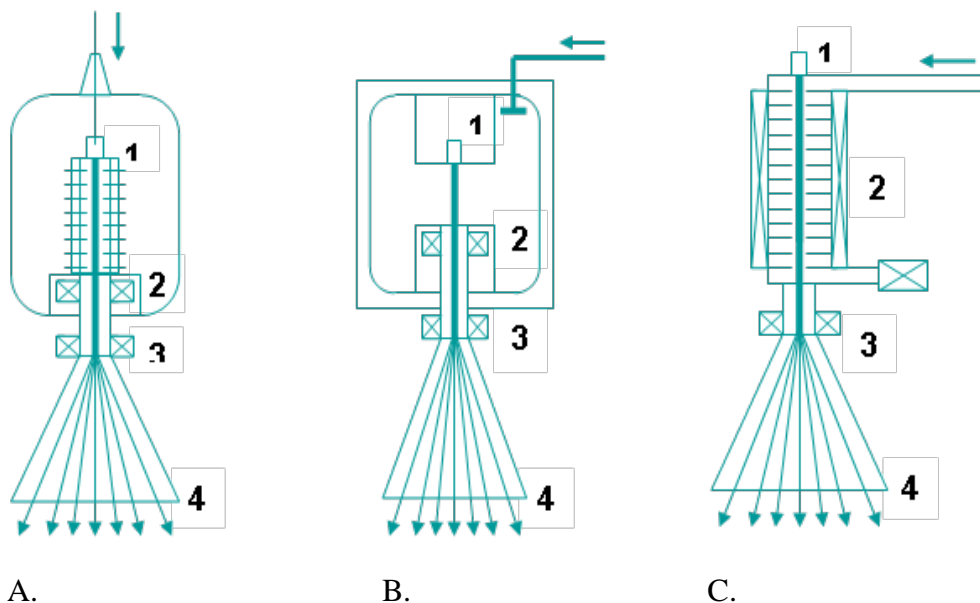
MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO W PRZEMYŚLE

Zbigniew Zimek, Andrzej G. Chmielewski, Jacek Palige

2.1. Przemysłowe źródła promieniowania jonizującego

2.1.1. Akceleratory elektronów

Akcelerator elektronów jest urządzeniem elektrycznym przyspieszającym elektrony do określonej energii. Elektrony w zależności od mocy urządzenia są generowane jednocześnie w dużych ilościach formując wiązkę elektronów, która jest stosowana do radiacyjnej obróbki materiałów. Elektrony emitowane z katody są przyspieszane w próżni w polu elektrycznym wytworzonym w zróżnicowany sposób zależny od konstrukcji danego akceleratora. Na rys. 2.1 przedstawiono zasadę działania akceleratorów przemysłowych o odmiennej konstrukcji: akcelerator transformatorowy zasilany napięciem stałym lub impulsowym, rezonansowy pobudzany falą elektromagnetyczną o częstotliwości rzędu 100 MHz, oraz liniowy zasilany energią mikrofalową. Działanie każdego z akceleratorów niezależnie od konstrukcji i dziedziny zastosowań jest oparte o zasadę przyspieszania cząstek obdarzonych ładunkiem w wyniku oddziaływania pola elektrycznego. Przemieszczenie ładunku w polu elektrycznym na określonej drodze odpowiada pracy zgodnie z iloczynem ładunku i różnicy potencjałów na tym odcinku, co w sposób jednoznaczny określa przyrost energii przyspieszanej cząstki. Jeżeli w polu elektrycznym między dwoma punktami o różnicy potencjałów 1 V przyspieszony zostanie elektron to przyrost energii wyniesie 1 eV. Wielkość ta jest praktyczną jednostką miary energii przyspieszanych w akceleratorach cząstek.

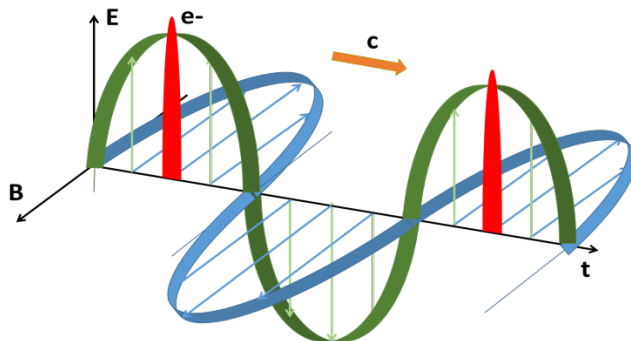


Rys. 2.1. Zasada działania akceleratorów przemysłowych. A – akcelerator transformatorowy, B – rezonansowy, C – liniowy zasilany energią mikrofalową. 1 – działo elektronowe, 2 – cewka ogniskująca, 3 – elektromagnes przemieszczający wiązkę, 4 – folia wyjściowa

Akceleratory cząstek elementarnych opracowywano i budowano dla potrzeb badań naukowych od początku lat trzydziestych ubiegłego wieku. W połowie XX wieku wdrożone zostały technologie radiacyjne oparte o wykorzystanie strumienia szybkich elektronów do prowadzenia procesu sterylizacji radiacyjnej i sieciowania materiałów polimerowych. W chwili obecnej ponad 3 tysięcy akceleratorów na całym świecie jest wykorzystywane do prowadzenia prac w zakresie chemii i techniki radiacyjnej. Dla spełnienia stawianych wymagań budowane są akceleratory charakteryzujące się odpowiednią dla danego procesu energią elektronów i mocą wiązki. Energia określa zasięg a moc wiązki wymaganą wydajność procesu. Optymalizacja parametrów procesu obróbki radiacyjnej minimalizuje koszty i umożliwia budowanie instalacji przystosowanych do warunków produkcyjnych. Współczesne akceleratory przemysłowe mogą przyspieszyć wiązkę elektronów w zakresie energii 0,1-10 MeV o mocy do kilkuset kW. Dolna granica energii wynika ze zbyt małego zasięgu elektronów. Dla odmiany wyższe energie są limitowane zjawiskiem promieniotwórczości wzbudzonej. Różnice między poszczególnymi rodzajami akceleratorów można sprowadzić do różnic w wytwarzaniu pola przyspieszającego elektrony. W technice radiacyjnej znalazły zastosowanie dwie podstawowe metody formowania pola elektrycznego: wykorzystanie zasilaczy wysokiego napięcia dla akceleratorów o działaniu wprost, oraz generatorów o częstotliwościach radiowych lub

mikrofalowych do zasilania rezonatorów, w których składowa elektryczna fali elektromagnetycznej jest wykorzystywana w procesie przyspieszania. Akceleratory transformatorowe dominują w zastosowaniach przemysłowych z uwagi na możliwość osiągnięcia dużej mocy wiązki przy wysokiej sprawności tych urządzeń. Budowane są akceleratory tego typu przyspieszające elektrony nawet do energii 5 MeV. Najczęściej jednak są to urządzenia o energii 0,15-1 MeV.

Uzyskanie energii elektronów 5-10 MeV, niezbędnej do obróbki radiacyjnej obiektów o zwiększonych wymiarach lub gęstości, wymaga stosowania metod rezonansowych. Metody te w procesie przyspieszania wykorzystują składową elektryczną fali elektromagnetycznej o z zakresu mikrofal (3000-1300 MHz) formowaną w wielu niewielkich koncentrycznych rezonatorach. Na rys. 2.2 przedstawiono zasadę przyspieszania elektronów przy wykorzystaniu składowej elektrycznej fali elektromagnetycznej poruszającej się synchronicznie ze zgóstkami elektronów w sekcji przyspieszającej w postaci falowodu z przesłonami. Podobne efekty można uzyskać przy wykorzystaniu fali stojącej i poruszającej się wiązce elektronu przy wykorzystaniu nieco odmienniejszej konstrukcji sekcji przyspieszającej.



Rys. 2.2. Zasada przyspieszania elektronów składową elektryczną fali elektromagnetycznej poruszających się synchronicznie w liniowym akceleratorze z falą bieżącą.

Niska sprawność energetyczna (do 10%) oraz wysoka cena tych urządzeń ogranicza ich zastosowania przemysłowe w zakresie radiacyjnej modyfikacji polimerów. Korzystniejsze możliwości oferują układy rezonansowe zasilane częstotliwościami z zakresu 100 MHz. W układach tych zamiast drogich źródeł energii mikrofalowej (klistrony, magnetrony) stosowane są stosunkowo tanie generatory z lampami próżniowymi dużej mocy. W sposób zasadniczy wzrasta też sprawność akceleratora (do 50%).

Uruchomienie pierwszej instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów w Polsce miało miejsce w 1971 r. Przez wiele lat akcelerator LAE 13/9 zainstalowany w Instytucie Badań Jądrowych na Żeraniu (obecnie Instytut Chemii i Techniki Jądrowej) był jedynym dostępnym w kraju

źródłem promieniowania jonizującego umożliwiającym obok badań naukowych prowadzenie obróbki radiacyjnej w skali masowej. Dopiero w kolejnej dekadzie uruchomiono akceleratory typu IŁU 6 w Zakładach Urządzeń Technologicznych w Człuchowie oraz ELU 6 w Międzyresortowym Instytucie Techniki Radiacyjnej w Łodzi. Dalszy rozwój bazy akceleratorowej to w pierwszym rządzie instalacje budowane w IChTJ. Kolejno powstają: instalacja pilotowa do prowadzenia obróbki radiacyjnej polimerów wyposażona w akcelerator IŁU 6 (1988), instalacja badawcza wyposażona w akcelerator elektrostatyczny AS 2000 (1988), instalacja pilotowa radiacyjnej obróbki gazów spalinowych wyposażona w dwa akceleratory typu ELW 3A (1991), stacja sterylizacji radiacyjnej wyposażona w akcelerator ELEKTRONIKA (1993), instalacja pilotowa przeznaczona do obróbki radiacyjnej żywności wyposażona w akceleratory PILOT i ELEKTRONIKA (1993), instalacja badawcza wyposażona w akcelerator LAE 10 (2000). W odróżnieniu od akceleratora LAE 13/9, który z założenia był akceleratorem uniwersalnym, kolejne instalacje mają określone, bardziej wyspecjalizowane przeznaczenie. Akcelerator AS 2000 został zbudowanym przez firmę High Voltage Engineering Corporation, akcelerator typu PILOT zbudowano w Instytucie Problemów Jądrowych, akcelerator LAE 10 został zbudowany w IChTJ, pozostałe akceleratory są produkcji rosyjskiej.

Jednym z dwóch podstawowych parametrów akceleratorów elektronów wykorzystywanych w technice radiacyjnej to energia elektronów określająca ich zasięg w obrabianym materiale. W pewnym uproszczeniu można przyjąć, że zasięg jest określony wzorem:

$$\text{Zasięg [g/cm}^2\text{]} = 0,37 (\text{energia elektronów [MeV]} - 0,2)$$

przy jednostronnym napromieniowaniu i założeniu równości dawki na powierzchni produktu i jego spodzie. Zasięg elektronów, a więc energia elektronów jednoznacznie określa gabaryty produktu przy założonej jego gęstości.

Drugi z podstawowych parametrów to moc średnia wiązki elektronów, która wyznacza wydajność procesu przy założonym poziomie dawki. Wydajność procesu określa zależność:

$$\text{Wydajność [kg/h]} = 3600 (\text{moc wiązki [kW]})(\text{współczynnik wykorzystania wiązki})/(\text{dawka [kGy]})$$

Dwa wymienione wyżej parametry muszą być uwzględnione przy wyborze typu i możliwości technicznych akceleratora elektronów przeznaczonego do realizacji konkretnej technologii radiacyjnej, gdyż jedynie optymalizacja doboru energii i mocy wiązki umożliwi osiągnięcie korzystnych wskaźników ekonomicznych. Oczywiście lista kryteriów jest znacznie dłuższa gdyż wielkość ceny urządzenia wpływa na poziom kosztów inwestycyjnych, a zużycie energii elektrycznej przekłada się na koszty eksploatacyjne. Wymiary akceleratora mają istotny wpływ na wielkość i zagospodarowanie budynku, a niezawodność akceleratora określa jego dostępność do wykonywania zadań

produkcyjnych a tym samym efekty ekonomiczne. W tabeli 2.1 przedstawiono graniczne osiągi techniki akceleratorowej odniesione do urządzeń obecnie wykorzystywanych w procesach radiacyjnych.

Tabela 2.1. Graniczne osiągi dla akceleratorów elektronów stosowanych w procesach radiacyjnych

Parametr	Typ akceleratora		
	bezpośredni DC	UHF 100-200 MHz	liniowy 1.3-9.3 GHz
Prąd średni wiązki	<2 A	<100 mA	<30 mA
Energia elektronów	0.05-5 MeV	0.3-10 MeV	2-10 MeV
Moc wiązki	~500 kW	700 kW	150 kW
Sprawność elektryczna	60-80%	20-50%	10-20%

Podstawowe konstrukcje akceleratorów elektronów stosowane w technice radiacyjnej (akceleratory o działaniu bezpośrednim, rezonansowe oraz liniowe) są sukcesywnie usprawniane w trakcie ostatnich kilku dekad w oparciu o nowe możliwości jakie oferuje rozwój techniki w tym techniki akceleratorowej. Jednocześnie w ostatnim okresie obserwuje się tendencje do praktycznego wykorzystania osiągnięć techniki akceleratorowej stosowanej do chwili obecnej wyłącznie w urządzeniach badawczych w zakresie fizyki jądrowej do budowy urządzeń przydatnych do pracy w warunkach przemysłowej obróbki radiacyjnej. Do takich unikalnych rozwiązań zaliczyć należy cykliczny akcelerator elektronów w skrócie nazywany eFFAG (electron fixed-field alternating gradient), pracujący z falą ciągłą o energii elektronów, mocy wiązki oraz gabarytów przystosowanych do wymagań stawianych przez technikę radiacyjną. Charakterystyczną cechą akceleratorów eFFAG jest wykorzystanie stałego pola magnetycznego (podobnie jak cyklotronie), stosowanie wydzielonych segmentów magnezu, oraz wykorzystanie dynamiki elektronów podobnie jak w synchrotronie.

Inną również innowacyjną konstrukcją jest akcelerator dla potrzeb techniki radiacyjnej wykorzystujący nadprzewodzącą strukturę przyspieszającą elektrony. Sekcja przyspieszająca tego typu charakteryzuje się 10^6 razy mniejszą powierzchnią opornością, co przekłada się na znikome straty mocy w.c. i podnosi sprawność urządzenia. Jednocześnie wyższa dobroć struktury oznacza mniejsze zapotrzebowanie na energię chłodzenia struktury, a moc w.c. prawie w całości jest przekazywana wiązce elektronów. W tych warunkach istnieje możliwość pracy ciągłej (cw – continuous wave) przy gradiencie przyspieszenia rzędu 10 MeV/m.

2.1.2. Źródła promieniowania hamowania

Z uwagi na to, że elektrony mają stosunkowo niewielki zasięg w obrabianym materiale, wprowadzane są też systemy wykorzystujące do obróbki radiacyjnej promieniowanie X generowane w systemach wyposażonych w akcelerator elektronów. Na drodze wiązki elektronów ustawiana jest chłodzona tarcza zbudowana z materiału zawierającego metale o wysokiej liczbie porządkowej Z (np. wolfram lub tantal). W wyniku oddziaływania między jądrami atomów tarczy a strumieniem elektronów następuje generacja promieniowania hamowania X. Energia i przenikliwość tego promieniowania jest podobna jak uzyskiwana dla promieniowania gamma pochodzącego ze źródła kobaltowego. Można zatem, z wykorzystaniem tej techniki, prowadzić obróbkę materiałów o dużej gęstości, w tym przedmiotów metalowych (igły do strzykawek, noże chirurgiczne, etc.). Niestety wydajność procesu konwersji energii wiązki elektronów na energię wiązki promieniowania X jest niewielka, sięga zaledwie kilku procent. Budowane są jednak jednostki akceleratorowe o mocy wiązki elektronów wynoszącej setki kilowatów, w których można prowadzić, z wykorzystaniem uzyskanego w procesie konwersji promieniowania X, obróbkę całych palet. Jednak wszędzie tam, gdzie materiał można poddać obróbce radiacyjnej z bezpośrednim wykorzystaniem wiązki elektronów, ekonomika procesu jest bardziej korzystna z uwagi na mniejsze koszty jednostkowe (mniejsze zużycie energii elektrycznej potrzebnej do naświetlenia określonej masy produktu).

Podstawą działania urządzeń emitujących promieniowanie hamowania jest zjawisko emisji kwantów promieniowania elektromagnetycznego inicjowane przez przyśpieszone elektrony poruszające się w obszarze oddziaływania pola elektrycznego jądra atomu. Wydajność procesu emisji kwantów promieniowania zależy od energii elektronów i liczby atomowej ośrodka, co wynika z rozważań teoretycznych a także zostało potwierdzone eksperymentalnie wiele lat temu. Rozkład przestrzenny promieniowania hamowania obejmuje pełny kat bryłowy, ale w istotny sposób odbiegający od rozkładu izotropowego. Widmo energetyczne promieniowania hamowania jest ciągłe a energia kwantów nie przekracza poziomu określonego energią elektronów inicjujących ich emisję. Jak wykazały przewidywania teoretyczne i prace eksperymentalne efektywna wydajność konwertera wiązki elektronów na promieniowanie hamowania zależy również od grubości tarczy. Można przyjąć, że optymalna grubość tarczy powinna być na poziomie 0,3-0,4 zasięgu elektronów w danym materiale. Przy większych grubościach tarczy istotny wpływ na sumaryczną wydajność procesu mają właściwości osłonne materiału tarczy. W tabeli 2.2 przedstawiono dane liczbowe dotyczące wydajności procesu konwersji dla różnych energii elektronów i optymalnych grubości tarczy z tantalu. Warto zauważyć, że 1 kW mocy promieniowania hamowania odpowiada aktywności źródła z Co^{60} na poziomie 67,6 kCi, przy czym z uwagi

na charakterystyczny rozkład przestrzenny promieniowania hamowania można przy jego zastosowaniu osiągnąć blisko dwukrotnie większy współczynnik wykorzystania promieniowania w stosunku do źródeł izotopowych charakteryzujących się rozkładem izotropowym.

Tabela 2.2. Wydajność konwertera dla różnych energii elektronów i optymalnej grubości materiału tarczy wykonanej z tantalu

Energia elektronów		2 MeV	5 MeV	7,5 MeV	10 MeV
Grubość (tarcza z tantalu)		0,35 mm	0,8 mm	1,2 mm	2,2 mm
Transmisja	elektrony	0	0	0	0
	kwanty	0,0268	0,0845	0,133	0,176
Odbicie	elektrony	0,243	0,114	0,0731	0,0482
	kwanty	0,0195	0,0331	0,0368	0,039
Absorpcja w elementach konwertera	tantal	0,653	0,631	0,613	0,693
	woda	0,0576	0,133	0,141	0,0464
	stal	0,0012	0,026	0,00445	0,00489

2.1.3. Izotopowe źródła promieniowania gamma

Do obróbki materiałów wykorzystuje się izotopowe źródła promieniowania gamma, akceleratory elektronów lub akceleratory wyposażone w konwerty e/X. Aktywność źródeł izotopowych określa się w bekerelach (Bq=1 rozpad promieniotwórczy na sekundę). Jest to jednak bardzo mała jednostka miary i dlatego dalej w praktyce przemysłowej stosowane są stare jednostki aktywności curie (Ci). Zwykle moc źródeł technologicznych sięga 1-3 MCi (1 Ci=3,7 x 10¹⁰ Bq). Parametrem określającym ilość energii pochłoniętej w obrabianym materiale jest dawka pochłonięta, mierzona w grejach. (1 Gy=1 J/kg). Starą, czasami jeszcze stosowaną, jednostką dawki był rad (1 Gy=100 radów). Ważnymi parametrami dotyczącymi obróbki radiacyjnej poza dawką pochłoniętą, jest szybkość dawkowania Gy/s. Akceleratory są znacznie silniejszymi źródłami promieniowania w porównaniu ze źródłami izotopowymi, akcelerator o mocy 15 kW może dostarczyć do materiału w jednostce czasu, tyle energii, co źródło kobaltowe o aktywności 1 MCi.

W chwili obecnej jedynym izotopem promieniotwórczym stosowanym do obróbki radiacyjnej w instalacjach przemysłowych jest Co-60, izotop o połowicznym czasie rozpadu 5,272 lat i energii kwantów promieniowania gamma 1,17/1,33 MeV. Stosowany jest on w postaci spieku metalicznego, zaspawanego w dwuścienne, szczelne kapsułki ze stali kwasoodpornej.

Kapsułki umieszczone są w ramowym zasobniku zbiorczym. Tak zestawione źródło gamma używane jest do naświetlania materiału poddawanego obróbce. Produkt w pudłach lub na paletach transportowany jest do wnętrza komory osłoniętej grubą warstwą betonu. W przypadku konieczności wejścia do komory, źródło jest opuszczane do basenu wodnego. Słup wody o wysokości 4-5 m ponad źródłem, zabezpiecza obsługę przed promieniowaniem.

2.1.4. Źródła zamknięte i otwarte stosowane w przemyśle do celów pomiarowych

Wykorzystanie promieniowania jonizującego dla celów diagnostycznych i pomiarowych w przemyśle ściśle związane jest z stosowaniem źródeł zamkniętych lub otwartych. Źródłem zamkniętym nazywamy substancję promieniotwórczą, emitującą promieniowanie alfa, beta lub gamma, oddzieloną od otoczenia szczelną osłoną, przeciwdziałającą przedostaniu się radioizotopów do otoczenia a tym samym skażeniu go materiałem radioaktywnym. Mierzonym efektem jest oddziaływanie promieniowania ze środowiskiem otaczającym tj. osłabianie promieniowania, rozpraszanie itp. co pozwala na ocenę stanu środowiska. Źródłem otwartym nazywamy porcję materiału promieniotwórczego wprowadzonego do środowiska. Mierzonym efektem jest proces rozprzestrzenienia się radioizotopu w otoczeniu, co pozwala na ilościową ocenę procesów środowiskowych (szybkość i intensywność przepływów, kierunków przepływu, procesów mieszania itp.). Użycie źródła otwartego powoduje czasowe skażenie środowiska materiałem promieniotwórczym, co związane jest z koniecznością przestrzegania rygorystycznych zasad ochrony radiologicznej i warunków pracy z substancjami promieniotwórczymi. Źródła zamknięte stosowane w przemyśle wykorzystywane są do:

- pomiarów gęstości mediów przepływających w rurociągach zarówno poziomych jak i pionowych (stacjonarny układ źródło–detektor promieniowania),
- określania stopnia wypełnienia zamkniętych aparatów przemysłowych (pomiar poziomu cieczy lub ciała stałego w zbiorniku) poprzez ruchomy nadążny układ pomiarowy źródło–detektor promieniowania
- określenie rozkładu gęstości w zamkniętych aparatach przemysłowych (ciało stałe, ciecz, piany, zawiesiny itp.) z wykorzystaniem nadążnych układów pomiarowych źródło–detektor promieniowania.

Uzyskiwany sygnał pomiarowy może być podłączony do systemu automatyki sterującej pracą badanej instalacji. Opracowane układy pomiarowe źródło–detektor mogą być również wykorzystywane w badaniach defektoskopowych. Najczęściej wykorzystywanymi radioizotopami w źródłach zamkniętych są Co – 60, Ir – 192, Cs – 137 (będące emiterami promieniowania beta i gamma) które dostępne są na rynku polskim i mogą być

produkowane w trakcie naświetlania odpowiednich tarcz w reaktorze jądrowym. Prace ze źródłami zamkniętymi promieniowania wymagają nadzoru przez inspektorów ochrony radiologicznej posiadających uprawnienia nadawane przez CLOR (Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej).

Prace z otwartymi źródłami promieniowania ze względu na bezpośredni kontakt substancji promieniotwórczych z otoczeniem muszą być prowadzone przez wyspecjalizowane jednostki badawcze pod nadzorem uprawnionych inspektorów ochrony radiologicznej CLOR. Źródła otwarte wykorzystywane są do badania procesów środowiskowych w otoczeniu zakładów przemysłowych oraz do badania samych procesów oraz ich wpływu na otoczenie. Metoda radioznacznikowa wykorzystywana jest głównie do określania podstawowej charakterystyki aparatów wytwórczych pracujących w sposób ciągły jaką jest funkcja rozkładu czasów przebywania (RCP). Znajomość tej funkcji pozwala na diagnostykę procesów zachodzących we wnętrzu aparatów:

- występowanie przestrzeni martwych,
- intensywności procesu mieszania,
- określenie średniego czasu przebywania materiałów oraz wariancji rozkładu czasów przebywania.

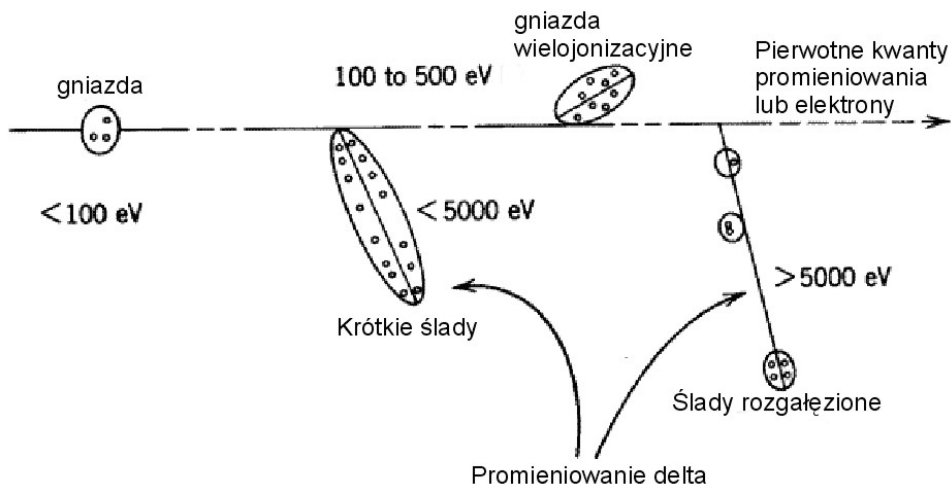
Znajomość tych parametrów pozwala na ocenę prawidłowości pracy badanej instalacji, tj. zgodności zakładanych projektowych parametrów instalacji ze stanem rzeczywistym. Zastosowanie metody wymaga każdorazowo doboru znacznika. W przypadku badania procesów fizycznych (mieszanie, przepływ, itp.) należy wybrać odpowiedni znacznik tj. niereagujący chemicznie w warunkach procesu, oraz o okresie półrozpadu umożliwiającym przeprowadzenie pomiaru w czasie większym niż 2-3 krotności średniego czasu przebywania. Znajomość funkcji RCP pozwala na pełny opis procesów przepływowych zachodzących w badanym aparacie. W przypadku badania procesów chemicznych stosowany znacznik dodatkowo musi spełniać chemiczne warunki reprezentatywności. W najlepszym przypadku powinien to być jeden z izotopów pierwiastków uczestniczących w procesie chemicznym.

Metoda radioznacznikowa wykorzystywana była do badania procesów zachodzących w piecach metalurgicznych m.in. w badaniach procesu szybowego produkcji cynku, procesu szybowego i zawieszinowego produkcji miedzi. Określano czasy przebywania faz w piecach oraz wydajności procesów. Duża część prac dotyczyła badań dynamiki procesów w przepływowych oczyszczalniach ścieków. Określano czasy przebywania, strukturę przepływu oraz wydajności procesu odstawania. W oparciu o uzyskiwane wyniki formułowano rekomendacje dotyczące modernizacji urządzeń w celu zwiększenia ich efektywności.

2.2. Aspekty chemiczne oddziaływania promieniowania jonizującego z materia

Pierwszym etapem oddziaływania promieniowania jonizującego na materię są procesy natury fizycznej polegające na przekazaniu energii ośrodkowi. Stosowane w omawianych technologiach promieniowanie, zarówno elektromagnetyczne promieniowania gamma, jak i wiązka elektronów (promieniowanie wysokoenergetyczne). W pierwszym etapie wytwarzane są elektrony wybijane z powłok elektronowych atomów, głównie w wyniku efektu Comptona. W drugim również w wyniku oddziaływań z elektronami tych powłok powstają tzw. elektrony wtórne. Energia elektronów wtórnych wyzwanych w procesie jonizacji waha się w szerokim zakresie.

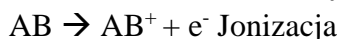
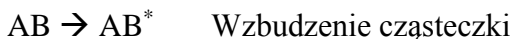
Energia wysokoenergetycznych elektronów jest zużywana na wytwarzanie gniazd jonizacyjnych (spurs, 6-100 eV), gniazd wielojonizacyjnych (blobs, 100-500 eV) i krótkich śladów (short tracks, 500-5000 eV). Gniazdo wielojonizacyjne (blob), jest gniazdem wytwarzanym przez wtórny elektron na drodze 500 nm, w którym powstają 2-3 pary jonowe i od 3 do 10 wzbudzonych cząsteczek czy też atomów. Elektrony pierwotne o energii rzędu 10^4 - 10^7 eV prowadzą do powstania elektronów wtórnych (promieniowanie delta) o następującym, przybliżonym rozkładzie energetycznym; 40% – < 4 eV, 20% – 3,4-6,8 eV, 18% – 6,8-13,5 eV, i 12% – 13,5-27,1 eV. Ich energia jest względnie niska (< 100 eV). Dlatego też ich zasięg w cieczech i ciałach stałych jest niewielki i powodowana przez nie jonizacja oraz wzbudzenie cząsteczek następuje w bliskim sąsiedztwie jonizacji wywołanej przez elektron wysokoenergetyczny, co prowadzi do powstania małego gniazda zawierającego jony i wzbudzone cząsteczki (rys. 2.3). Własne ślady (odgałężenia od głównej drogi elektronu wysokoenergetycznego) tworzą elektrony posiadające wysoką energię kinetyczną. Proces fizycznego przekazania energii jest procesem szybkim, trwa od 10^{-17} do 10^{-16} s. Wzbudzenie elektronu następuje w przedziale czasowym rzędu 10^{-10} s, a wzbudzenie oscylacyjne w przedziale 10^{-14} - 10^{-11} s. Upraszczając zagadnienie możemy stwierdzić, że następne procesy, natury chemicznej są wywoływane w obu przypadkach przez wspomniane elektrony wtórne. Dlatego też skutki oddziaływania obu rodzajów promieniowania na materiał są podobne, trzeba jedynie pamiętać, że w praktyce (przy stosowanej w przemyśle aktywności źródeł gamma i mocy akceleratorów do obróbki radiacyjnej) tą samą dawkę energii możemy dostarczyć do materiału w znacznie krótszym czasie, w przypadku stosowania akceleratorów. Z kolei elektrony emitowane przez akcelerator mają znacznie mniejszy zasięg w obrabianym materiale i dlatego też rozkład przestrzenny deponowanej energii (tzw. rozkład dawki) będzie w obu przypadkach inny.



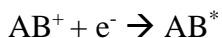
Rys. 2.3. Schemat przedstawiający skutki wywoływane w ośrodku przez promieniowanie jonizujące.

W wyniku oddziaływania elektronów wtórnych następuje jonizacja ośrodka, ale i powstają też cząsteczki o wzbudzonych stanach energetycznych, ze względu na wynik późniejszego ich oddziaływania z cząsteczkami w sąsiedztwie, najważniejsze są wzbudzenia dotyczące stanów elektronowych. Powstają bardzo reaktywne molekuly i atomy tzw. wolne rodniki. Powyższe procesy następujące po przekazaniu energii przebiegają w przedziale czasowym 10^{-16} do 10^{-11} s. W następnym etapie rozpoczynają się reakcje chemiczne; część wolnych rodników podlega rekombinacji, inne reagują z obecnymi w mieszaninie molekułami. Wydajność radiacyjną obserwowanych reakcji określamy podając współczynnik G, zdefiniowany przez liczbę danych indywidualów chemicznych wytworzonych w ośrodku w wyniku pochłonięcia energii równej 100 eV. Końcowe produkty reakcji radiacyjnych powstają po czasie rzędu 10^{-5} s od powstania bodźca energetycznego. Główne typy reakcji powodowanych przez promieniowanie są następujące:

Reakcje pierwotne



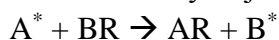
Reakcje wtórne



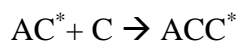
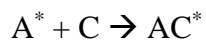
Wzbudzenie cząsteczki na drodze rekombinacji jon–cząsteczka



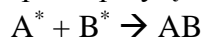
Tworzenie wolnych rodników na drodze dysocjacji cząsteczki



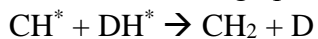
Oddzielenie wolnego rodnika



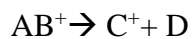
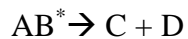
Propagacja wolnego rodnika poprzez przyłączenie



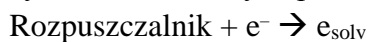
Rekombinacja rodników i utworzenie trwałego produktu



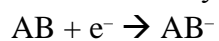
Utworzenie trwałego produktu przez przekazanie atomu wodoru



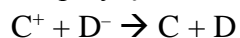
Dysocjacja cząsteczki z wytworzeniem stałych produktów



Utworzenie solwatowanego elektronu w ciekłym medium



Utworzenie ujemnego jonu przez przyłączenie elektronu



Utworzenie trwałego produktu przez neutralizację jon-jon

PRZEMYSŁ CHEMICZNY I PRZETWÓRCZY

**Grażyna Przybytniak, Andrzej Nowicki, Zbigniew Zimek,
Dagmara Chmielewska-Śmietanko, Andrzej Rafalski,
Magdalena Rzepna, Krystyna Cieśla, Marcin Sudlitz,
Urszula Gryczka, Wojciech Migdał**

3.1. Przetwórstwo polimerów

3.1.1. Podstawy procesu (sieciowanie, szczepienie i degradacja radiacyjna)

Modyfikacja polimerów promieniowaniem jonizującym jest już od ponad 60 lat najbardziej intensywnie rozwijanym kierunkiem chemii i technologii radiacyjnej. Jest to dziedzina niezwykle interesująca poznawczo, a zarazem mająca duże znaczenie praktyczne. Obecnie często stosuje się obróbkę radiacyjną w celu inicjowania pożądanych zmian właściwości wielu tworzyw sztucznych. Wiedza o procesach zachodzących w napromieniowanych polimerach jest również istotna z punktu widzenia sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych jednorazowego użytku, z których większość wykonana jest z tworzyw sztucznych.

Tak jak w przypadku innych związków organicznych, w polimerach procesy pierwotne mają charakter jonowy (jonizacja) albo rodnikowy (homogeniczne pękanie wiązań kowalencyjnych). Należy podkreślić, że chociaż pierwsze etapy oddziaływania promieniowania jonizującego mogą zachodzić wg odmiennych mechanizmów, w zależności od charakteru makrocząsteczek, to makroskopowe zmiany właściwości polimerów są wynikiem różnorodnych wtórnych procesów rodnikowych. Analizując zmiany chemiczne w polimerach zwykle rozpatruje się dwa etapy. W pierwszej fazie reakcje przebiegają bezpośrednio podczas napromieniania, w drugiej zaś po jego ustaniu, w wyniku procesów następczych (tzw. postefektu).

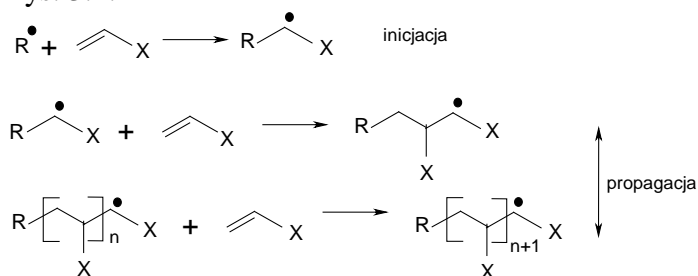
Procesy chemiczne w polimerach poddanych działaniu promieniowania jonizującego mogą prowadzić do wielu równolegle występujących efektów, w tym:

- sieciowania łańcuchów,
- degradacji łańcuchów głównych makrocząsteczek,
- zmiany liczby i charakteru wiązań podwójnych,
- emisji niskocząsteczkowych produktów gazowych,
- utleniania polimeru.

Polimeryzacja inicjowana promieniowaniem jonizującym

Polimeryzacja jest procesem syntezy wysokocząsteczkowych związków poprzez stopniowe dodawanie do łańcucha niskocząsteczkowego monomeru do centrum aktywnego usytuowanego na końcu rosnącego łańcucha polimerowego. Monomerami są związki posiadające wiązania nienasycone albo grupy cykliczne, których pierścień w trakcie polimeryzacji ulega otwarciu. Proces polimeryzacji można rozpatrywać jako homopolimeryzację, czyli stopniowe przyłączanie jednego monomeru, i kopolimeryzację, w której udział biorą co najmniej dwa monomery.

Inicjacja polimeryzacji polega na generowaniu centrów aktywnych (rodników albo jonów) za pomocą promieniowania jonizującego, światła, czynników chemicznych, ultradźwiękami, itp. Natomiast propagacja jest powtarzającym się procesem addycji monomeru do miejsca aktywnego wydłużającego się łańcucha, co prowadzi do konwersji niskocząsteczkowych substratów w makrocząsteczki, co ilustruje schemat procesu polimeryzacji przedstawiony rys. 3.1.



Rys. 3.1. Schemat proces polimeryzacji

Polimeryzacja radiacyjna ma praktyczne zastosowanie w przypadku utwardzania powłok zawierających akrylany, polimeryzacji monomerów w drewnie czy betonie. W większej skali stosowana jest do produkcji hydrożeli wykorzystywanych jako opatrunki ran poparzeniowych. Jest to produkt opracowany na Politechnice Łódzkiej i od 25 lat wytwarzany z powodzeniem w Polsce przez firmę Kikgel, przy współudziale Stacji Sterylizacji Wyrobów Medycznych IChTJ.

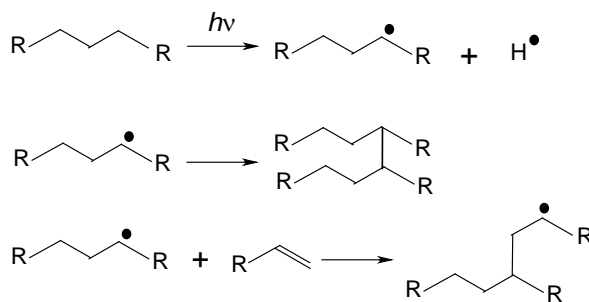
Z uwagi na dostępność innych, łatwych i mniej kosztownych metod, w innych przypadkach jest to alternatywna, lecz rzadziej stosowana technika w stosunku do polimeryzacji w obecności chemicznych inicjatorów.

Sieciowanie radiacyjne

Tworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy łańcuchami polimeru prowadzi do powstania sieci powiązanych makrocząsteczek. Schemat procesu sieciowania ilustruje rys. 3.2. Sieciowanie radiacyjne jest procesem wykazującym wiele korzyści w stosunku do tradycyjnej metody chemicznej – nie wymaga wysokich temperatur, gdyż zwykle przebiega w temperaturze otoczenia, i dlatego stopień krystaliczności materiału nie ulega zmniejszeniu.

Ponadto proces zachodzi bez użycia inicjatorów chemicznych, co ma istotne znaczenie w przypadku materiałów polimerowych używanych w medycynie, albo w charakterze izolatorów (zachowanie właściwości dielektrycznych).

Polietylen (PE) jest najczęściej sieciowanym radiacyjnie polimerem. Ma on postać semikrystaliczną, bowiem składa się z obszarów amorficznych oraz krystalicznych. Częstym skutkiem oddziaływania promieniowania jonizującego na polimer jest pęknięcie wiązania między atomem węgla i atomem wodoru w wyniku czego powstaje rodnik z centrum zlokalizowanym na atomie węgla. Procesowi towarzyszy emisja gazowego wodoru. Generowane radiacyjnie rodniki alkilowe są prekursorami sieciowania. Sieciowanie powstaje w wyniku utworzenia wiązania kowalencyjnego pomiędzy dwiema makrocząsteczkami wskutek rekombinacji rodników. Tego typu zjawisko możliwe jest wtedy, gdy dwa rodniki alkilowe drugorzędowe powstające w wyniku oderwania atomu wodoru znajdują się w niewielkiej od siebie odległości. Inna możliwość tworzenia trwałych wiązań między łańcuchami polega na przyłączeniu do końcowych grup nienasyconych polimeru makrorodnika, w wyniku czego powstaje wiązanie trójfunkcyjne. Takim reakcjom sprzyja możliwość ruchów konformacyjnych i przemieszczanie się segmentów makrocząsteczki. Stwierdzono, że sieciowanie następuje wyłącznie w fazie amorficznej lub na granicy obu faz, gdyż odległości pomiędzy łańcuchami w sieci krystalicznej są zbyt duże, aby efektywnie tworzyć wiązania kowalencyjne między atomami węgla.



Rys. 3.2. Schemat procesu sieciowania

Sieciowanie radiacyjne ma wpływ na właściwości mechaniczne, termiczne i reologiczne polimeru. Obserwuje się:

- wzrost wytrzymałości przy zerwaniu i modułu Younga;
- wzrost odporność na czynniki chemiczne: rozpuszczalniki, agresywne chemikalia, tłuszcze, oleje, żrące substancje nieorganiczne;
- wzrost stabilność wymiarowej, maleje zdolność do odkształceń pod wpływem ogrzewania (odporność cieplna), rośnie oporność na łuk elektryczny, wzrasta odporność na płomień;

- w czasie ogrzewania polimer nie ulega stopieniu, lecz mięknie, co sprawia, że usieciowane polimery nie kapią, więc nie rozprzestrzeniają ognia.

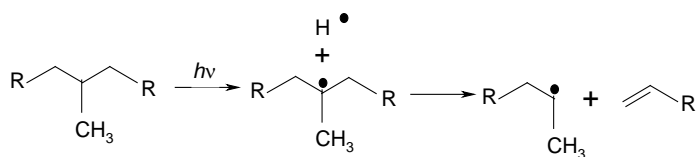
Sieciowanie z wykorzystaniem promieniowania jonizującego jest procesem powszechnie stosowanym w technologiach radiacyjnych, a ich przykłady są przedstawione w kolejnych rozdziałach niniejszego opracowania. Działanie promieniowania jonizującego zależy od struktury chemicznej polimeru, jego morfologii, długości i polidispersyjności łańcuchów. W reakcjach konkurencyjnych w stosunku do sieciowania zachodzi degradacja, a w obecności tlenu procesy degradacji oksydacyjnej.

Degradacja radiacyjna i oksydacyjna

Proces jest inicjowany rodnikami generowanymi za pomocą promieniowania jonizującego i prowadzi do pęknięcia łańcucha głównego polimeru (rys. 3.3). W jego wyniku następuje:

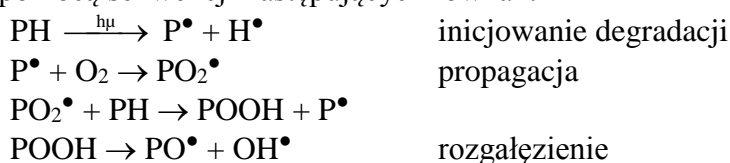
- zmniejszenie masy cząsteczkowej makrocząsteczki,
- zmniejszenie lepkości w stanie stopionym,
- uwolnienie produktów gazowych,
- pojawienie się polarnych grup funkcyjnych,
- zmętnienie i żółknięcie materiału,
- pogorszenie właściwości mechanicznych.

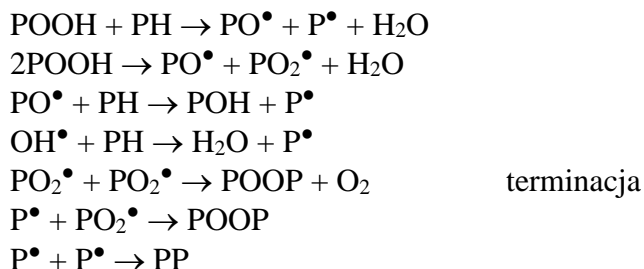
Charakterystycznym przykładem polimeru ulegającego degradacji radiacyjnej jest polipropylen. W wyniku ekspozycji na działanie np. wysokoenergetycznych elektronów następuje uwolnienie atomów wodoru, a następnie proces fragmentacji. Pozostałe atomy wodoru oraz grupa metylowa również mogą ulegać abstrakcji, jednak ze znacznie mniejszą wydajnością.



Rys. 3.3. Schemat procesu fragmentacji

Wszystkie generowane w polipropylenie, a także innych tworzywach, rodniki alkilowe mogą ulegać utlenieniu. Po przyłączeniu cząsteczki tlenu tworzy się rodnik nadtlenkowy, który jest prekursorem degradacji oksydacyjnej. W jej wyniku tworzą się trwałe grupy funkcyjne zawierające tlen. Ogólnie przebieg degradacji oksydacyjnej polimerów można przedstawić za pomocą sekwencji następujących równań:





Degradacja radiacyjna przebiega wg mechanizmów rodnikowych podobnie jak procesy inicjowane fotolitycznie czy termicznie. Ponieważ degradację może zapoczątkować wiele czynników, zapobieganie tym procesom prowadzi się w podobny sposób, niezależnie od przewidywanych zagrożeń. Stosuje się zwykle antyutleniacze pierwotne hamujące etap propagacji i przeciwutleniacze wtórne zapobiegające dekompozycji polimeru przez grupy nadtlenkowe.

Dzięki antyutleniaczom degradacja inicjowana zarówno radiacyjnie, jak i w wyniku działania innych czynników, jest znacznie ograniczana, a produkty wykonane z takich materiałów mogą być poddawane sterylizacji radiacyjnej. Skuteczność działania tego typu dodatków jednoznacznie wskazuje na możliwość migracji centrów aktywnych w polimerach.

Szczepienie radiacyjne

Za pomocą promieniowania jonizującego inicjowane są centra aktywne, które mogą służyć do tworzenia wiązań z cząsteczkami/monomerami zmieniającymi właściwości powierzchniowe polimeru, w tym: hydrofobowość/hydrofilowość, polarność/apolarność, wzrost adhezji, biokompatybilności itp. Szczepienie odpowiednio dobranych grup funkcyjnych może prowadzić do wzrostu powinowactwa w stosunku do niektórych substancji. W obecnej dekadzie ten kierunek badań chemii radiacyjnej ciała stałego jest intensywnie rozwijany, gdyż znajduje coraz szersze praktyczne zastosowanie do modyfikacji separatorów w bateriach, do wytwarzania selektywnych sorbentów, biokompatybilnych powłok sprzętu medycznego, aktywnych opakowań do celów spożywczych, itd.

Literatura

- [3.1]. Zagórski, Z.P. (2007). *Sterylizacja radiacyjna*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.
- [3.2]. Kroh, J. (Ed.). (1970). *Chemia radiacyjna*. Warszawa: PWN.
- [3.4]. van Lint, V.A.J., Flanagan, T.M., Leadon, R.E., Naber, J.A., & Rogers, V.C. (1980). *Mechanism of radiation effects in electronic materials. Vol. 1*. New York: J. Wiley.
- [3.5]. Norma ISO 11137-1:2006, aneks A., Sterilization of health care products
- [3.6]. Sindh, A., & Silverman, J. (Eds.). (1992). *Radiation processing of polymers*. Munich: Hanser Publishers.

- [3.7]. Clough, R.L., & Shalaby, S.W. (Eds.). (1996). *Irradiation of polymers*. Washington: American Chemical Society.
- [3.8]. Chapiro, A. (1962). *Radiation chemistry of polymeric systems*. New York: J. Wiley & Sons.
- [3.9]. Czaja, K. (2005). *Poliolefiny*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.

3.1.2. Wyroby termokurczliwe

Wyroby termokurczliwe (rurki, taśmy, końcówki, nakładki itp.) stanowią jedną z najpopularniejszych grup wyrobów z tworzyw sztucznych modyfikowanych radiacyjnie. Łatwość stosowania, niski koszt wyrobów termokurczliwych, wyjątkowo szeroka gama produktów dostępnych na rynku, doskonałe właściwości izolacyjne i łatwe stosowanie, otwierają drogę dla ich zastosowań zarówno profesjonalnych, jak i do celów domowych, amatorskich czy hobbistycznych. Właściwości termokurczliwe wynikają z efektu „pamięci kształtu”, który wykazują usieciowane termoplastyczne tworzywa sztuczne, przede wszystkim poliolefiny (np. polietylen). Ogrzane powyżej temperatury plastyczności, poddane odkształceniu mechanicznemu i schłodzone poniżej tej temperatury, pozostają w postaci odkształconej. Jednak po ponownym ogrzaniu wracają po pierwotnego kształtu i rozmiaru. Podczas ogrzewania wykazują znaczącą siłę skurczu wskutek relaksacji naprężeń, co umożliwia uzyskanie trwałych, szczelnych połączeń z innymi elementami. W Polsce pierwsze prace na wyrobami termokurczliwymi były prowadzone w IChTJ (ówczesny Instytut Badań Jądrowych). Opracowana technologia wytwarzania i konstrukcja urządzeń zostały przekazane w formie licencji Zakładom RADPOL w Człuchowie, które są obecnie największym producentem wyrobów termokurczliwych w Polsce.

Współczesny przemysł wykorzystuje nowoczesne i wysoko zaawansowane technologie wytwórcze. Wynika to z ograniczonych zasobów materiałowo-energetycznych, jakimi dysponujemy na Ziemi, wymogów ochrony środowiska i oszczędnego wykorzystywania surowców energetycznych oraz konieczności przechodzenia na OZE. Analizy systemów energetycznych jednoznacznie wskazują, że najefektywniejszą formą oszczędności energii jest ograniczenie strat występujących podczas jej przesyłania, bądź u końcowego użytkownika, co w rezultacie pozwala ograniczyć sumaryczne zapotrzebowanie na energię elektryczną czy ciepłą i zaspokoić zapotrzebowania odbiorów bez konieczności zwiększania mocy wytwórczych producentów energii. Zastosowanie wyrobów termokurczliwych jest jednym ze sposobów realizacji tego postulatu [3.15-3.17]. W dalszej części przedstawiono informacje o metodzie wytwarzania, rodzajach i głównych dziedzinach zastosowania wyrobów termokurczliwych oraz informację o aktualnym stanie produkcji w Polsce.

Wytwarzanie, właściwości i rodzaje wyrobów termokurczliwych

Najważniejsze etapy produkcji wyrobów termokurczliwych to: wytwarzanie prefabrykatu z termoplastycznego tworzywa sztucznego, sieciowanie (radiacyjne), formowanie plastyczne w podwyższonej temperaturze, zamrożenie odkształcenia oraz konfekcjonowanie gotowych wyrobów. Najpopularniejsze wyroby termokurczliwe to rury o średnicy od ułamka milimetra do rozmiarów metrowych w postaci ciągłej lub odcinków, o przekroju okrągłym lub wielokątnym, czasami o zmiennej średnicy (mufy), jednostronnie zakończone kapturki, rozgałęźniki oraz taśmy o różnej grubości i szerokości. W celu poprawy szczelności połączenia rury czy taśmy termokurczliwej z uszczelnianym przedmiotem, mogą być one pokryte klejem termotopliwym, na części lub na całej powierzchni. Równocześnie z termicznym skurczem wyrobu klej ulega stopieniu, uszczelniając połączenie po schłodzeniu.

Najczęściej stosowanym surowcem do wytwarzania wyrobów termokurczliwych jest polietylen małej gęstości (LDPE), jego kopolimery, zwłaszcza kopolimery etylen – octan winylu, ew. z dodatkiem innych olefin. W wybranych dziedzinach do wytwarzania wyrobów termokurczliwych stosowane są inne polimery, takie jak poliuretany, polimery chlorowane, sulfonowane i modyfikowane chemicznie, czy poli(tetrafluoroetylen) (PTFE). Polimer stosowany do wytłaczania/wtrysku zawiera ponadto zwykle standardowe dodatki: antyutleniacze, stabilizatory UV, pigmenty, środki poślizgowe i in.

Proces formowania prefabrykatu polega najczęściej na wytłaczaniu rury lub taśmy w procesie ciągłym. Dla innych wyrobów stosuje się formowanie z rozdmuchem (mufy, kapturki). Bardzo ważnym warunkiem właściwego prowadzenia procesu jest unikanie powstawania w prefabrykacie naprężeń, które w gotowym wyrobie objawiają się nieprawidłowościami skurczu, np. niepożądanym i niekorzystnym skurczem wzdłużnym rurek. W przybliżeniu można przyjąć, że wyrób termokurczliwy będzie miał po swobodnym skurczu termicznym wymiary zbliżone do wymiarów prefabrykatu.

Etap sieciowania prefabrykatów jest najważniejszym procesem w trakcie produkcji wyrobów termokurczliwych i może być prowadzony za pomocą sieciowania chemicznego nadtlenkami (lub innymi związkami ulegającymi rozkładowi z wytworzeniem wolnych rodników) lub silanami. Jednak największe znaczenie ma sieciowanie radiacyjne. Podstawowe zalety tej technologii to brak konieczności dodawania środków sieciujących do polimeru, łatwa i precyzyjna kontrola stopnia usieciowania czy prowadzenie procesu w temperaturze pokojowej. Nieobecność chemicznych inicjatorów sieciowania umożliwia stosowanie tych wyrobów w medycynie, w tym w kontakcie z żywą tkanką, zapewnia doskonale właściwości dielektryczne w zastosowaniach elektrycznych i elektronicznych, nie pogarsza też odporności na starzenie termiczne, atmosferyczne i pod wpływem UV.

Usieciowane prefabrykaty poddaje się deformacji termicznej w celu uzyskania wyrobu o wymiarach użytkowych (proces rozdmuchu albo orientacji). W przypadku rurek termokurczliwych jest to proces ciągły. Do wnętrza ogrzewanych rurek - prefabrykatów doprowadzane jest sprężone powietrze. Równocześnie przeciąga się je przez zewnętrzną tuleję formującą o średnicy odpowiadającej średnicy gotowego wyrobu. W końcowym odcinku tuleja formująca jest chłodzona, co „zamraża” wymiary ekspandowanej rurki. Stopień ekspansji waha się w granicach 1:2 do 1:4. Schłodzone gotowe rurki zwykle cięte są na odcinki o odpowiedniej długości. W podobny sposób formowane (rozdmuchiwane) są takie wyroby jak mufy, rozgałęźniki, kapturki. Natomiast taśmy rozciągane są w systemie ogrzewanych kalandrow, w których część walców obraca się z szybkością większą niż szybkość podawania taśmy na wejściu, co prowadzi do jej rozciągnięcia o 50% do 100% początkowej długości.

Wyroby termokurczliwe do zastosowań związanych z izolacją i uszczelnianiem instalacji do transportu różnych mediów często pokrywa się warstwą kleju termotopliwego, najczęściej w przypadku taśm stosowanych do uszczelniania połączeń izolacji przeciw wilgotnościowych, w przypadku których termiczne zaciśnięcie taśmy nie zapewnia wystarczającej szczelności połączenia.

Bardzo ważną cechą wyrobów termokurczliwych wykonanych z poliolefin jest ich wyższa odporność termiczna i mniejsza podatność na płomień w porównaniu z wytrzymałością nieusieciowanych tworzyw, co zapewnia lepszą trwałość połączenia w przypadku działania czynników destrukcyjnych.

Zastosowania wyrobów termokurczliwych

Najważniejszym i najpopularniejszym zastosowaniem rurek termokurczliwych jest izolowanie połączeń przewodów elektrycznych. Szeroko stosowane są również przy wykonywaniu instalacji elektrycznych w przemyśle, budownictwie, motoryzacji, transporcie, medycynie, elektronice, a także w modelarstwie. W podobny sposób wykorzystywane są mufy termokurczliwe przeznaczone do uszczelniania połączeń preizolowanych rur stosowanych w systemach ciepłowniczych i wodociągowych.

Krajowe obiekty przemysłowe produkujące wyroby termokurczliwe

Krajowym przedsiębiorstwem posiadającym przemysłowe instalacje (akceleratory elektronów o energiach 2,5 MeV i 5 MeV) oraz niezbędne linie technologiczne, służące do radiacyjnego sieciowania polietyleny i jego kopolimerów, jest giełdowa spółka RADPOL S.A., Człuchów. Jest ona w Polsce jedynym samowystarczalnym producentem szerokiej gamy wyrobów termokurczliwych, ponieważ istniejące w przeszłości w IChTJ prototypowe instalacje do produkcji rurek termokurczliwych i taśm termokurczliwych zostały zdemontowane. Informacje na temat wyrobów produkowanych przez firmę Radpol S.A. dostępne są w raportach, w tym ostatni raport roczny za rok

2016. Firma LOGSTOR z siedzibą w Gliwicach specjalizuje się w produkcji muf termokurczliwych, przy czym proces sieciowania jest prowadzony przez jedną z firm niemieckich. Ponadto na terenie kraju działają małe firmy produkujące mufy termokurczliwe wykorzystujące do sieciowania swych wyrobów akceleratory elektronów zainstalowane w IChTJ (TERMOGUM Sp. z o.o., CEGA Sp. z o.o.).

Literatura

- [3.10]. Cook, P.M., & Muchmore, R.W. (1963). Process and apparatus for producing materials having plastic memory. US Patent No. 3,086,242.
- [3.11]. Baird, W.G., Lindstrom, C.A., Besse, A.L., & d'Entremont, D.J. (1962). Method of producing film having improved shrinking energy. US Patent No. 3,022,543.
- [3.12]. Berg, G.J., McBride, M.K., Wang, C., & Bowman, C.N. (2014). New directions in the chemistry of shape memory polymers. *Polymer*, 55, 5849-5872. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.07.052.
- [3.13]. Makuuchi, K., & Cheng, S. (2012). Application of radiation processing. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: Wiley.
- [3.14]. Drobny, J.G. (2010). *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group.

3.1.3. Kompozyty

Przedstawiono zastosowanie promieniowania jonizującego do otrzymywania kompozytów żywic epoksydowych z napelniającymi takimi jak nanorurki węglowe, płatki grafenowe czy włókna węglowe oraz ich właściwości i potencjalne zastosowanie. Omówiono szczególną odmianę kompozytów wyróżniającą się właściwościami samonaprawczymi polegającymi na samoczynnym likwidowaniu niewielkich uszkodzeń, np. mikropęknięć. Kompozytami, w najszerszej definicji, nazywamy tworzywa składające się z dwóch lub więcej składników, najczęściej o różnych właściwościach, które połączone razem powodują powstanie nowego materiału, o cechach znacząco odmiennych od właściwości poszczególnych składników.

Kompozytem jest w związku z tym materiał wytworzony z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach w taki sposób, że ma on lepsze lub nowe cechy w stosunku do komponentów użytych osobno, lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości; kompozyt jest materiałem zewnętrznym monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między komponentami. W aktualnym stanie techniki trudno wyobrazić sobie jakąkolwiek gałąź przemysłu, a nawet medycyny, bez zastosowania tworzyw kompozytowych. Można wymienić kilka typów matryc stosowanych w

kompozytach przemysłowych, takich jak matryca metalowa, czy ceramiczna, jednak najpopularniejszym rodzajem tworzywa bazowego jest matryca polimerowa dlatego tego typu materiały stały się praktycznie synonimem określenia „kompozyt”.

Jako napełniacze, najczęściej decydujące o właściwościach kompozytu, stosowane są polimery syntetyczne: włókna aramidowe (Nomex, Kevlar), poliamidowe (Nylon), polietylenowe, polipropylenowe, włókna naturalne: konopie, sizal, ceramiczne włókna szklane (E i S), włókna grafitowe, włókna borowe, SiC, nieorganiczne krzemiany: talk, kaolin, mika, tlenki metali Al, Ti, Zn, Mg, proszki metali i stopów Cu, Al, Fe, Sn, Co, Ni, Be, Mg i innych. Spotyka się również mikrobaloniki szklane oraz włókna organiczne: korę drzewną, mączkę drzewną, proteiny (kreatyna), włókna (ciągłe, cięte) – tkaniny, proszki (<1 μm) oraz inne materiały takie jak trzcina, słoma, liście itp.

Od niedawna dużego znaczenia nabiera grupa kompozytów z napełniaczami o rozmiarach nanometrowych. Już ich niewielki dodatek, w ilości ok. 1% wagowego, znacząco poprawia właściwości otrzymanego produktu, co stanowi jedną z najważniejszych zalet nanokompozytów.

Żywice epoksydowe jako matryca kompozytów

Szacuje się, że matryce masowo wytwarzanych kompozytów, w tym kompozytów nowej generacji, wytwarzane są z żywic epoksydowych. Wynika to z ogromnej palety produkowanych epoksydów ułatwiających ich dobór do konkretnego zastosowania, oraz z wyjątkowo dogodnej postaci stosowania. Znaczna większość żywic epoksydowych ma postać cieczy (lub łatwo topliwych ciał stałych), co ułatwia mieszanie z wypełniaczami. Utwardzanie matrycy epoksydowej następuje wskutek dodania do żywicy reaktywnego składnika, zwanego utwardzaczem, a sam proces jest łatwy do kontroli i może być prowadzony w temperaturze pokojowej lub w temperaturze podwyższonej. Wykorzystywane są również żywice otrzymywane innymi metodami (utlenianie podwójnego wiązania) lecz mają one mniejsze znaczenie i ze względu na wysoką cenę stosowane są sporadycznie. Jako utwardzacze używane są związki wielofunkcyjne zawierające więcej niż dwa ruchliwe atomy wodoru, np. wielokwasy karboksylowe czy wieloaminy. Utwardzanie jest reakcją addycji, w wyniku której tworzą się nowe wiązania pomiędzy reagentami bez powstawania produktów ubocznych.

Stosowanie promieniowania jonizującego w wytwarzaniu kompozytów

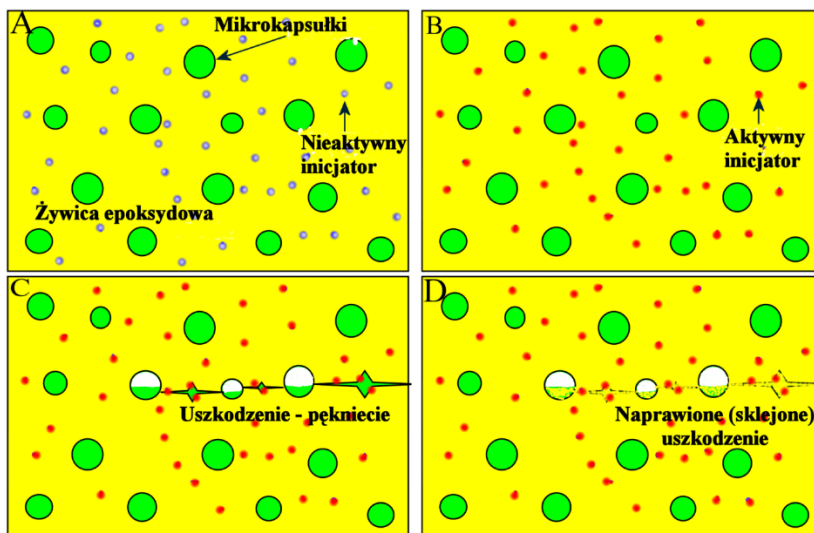
Promieniowanie jonizujące może znaleźć zastosowanie zarówno przy modyfikacji wypełniaczy, jak i w procesie utwardzania matrycy z żywic epoksydowych. Modyfikacja wypełniaczy zazwyczaj konieczna jest w sytuacji, kiedy napełniacz i matryca są wzajemnie niekompatybilne, np. hydrofilowy napełniacz słabo łączy się z hydrofobową żywicą epoksydową. Modyfikacja powierzchni wypełniacza może być przeprowadzona np. metodą pokrycia go związkiem mającym bipolarny charakter, którego hydrofilowa grupa funkcyjna wiąże się z powierzchnią napełniacza, natomiast fragment

hydrofobowy łączy się z matrycą. Przeprowadzenie takiej modyfikacji możliwe jest przy zastosowaniu promieniowania jonizującego. Pod jego wpływem na powierzchni wypełniacza tworzą się reaktywne centra w postaci wolnych rodników, które mogą inicjować rodnikową polimeryzację odpowiednio dobranego monomeru. Powstała na powierzchni wypełniacza warstwa pozwala na trwałe połączenie go z usieciowaną matrycą epoksydową. Tego typu technologia umożliwia wykorzystanie w charakterze wypełniaczy szeregu nowych materiałów, takich jak minerały warstwowe typu montmorylonitu [3.15, 3.16]. Może być stosowana także do modyfikacji powierzchni nanorurek węglowych, płatków ekspandowanego tlenku grafitu bądź jego zredukowanej formy.

Promieniowanie jonizujące wykorzystuje się również do utwardzania żywicy epoksydowej, bez dodatku środków sieciujących, w obecności odpowiedniego inicjatora. Wówczas proces polimeryzacji grup epoksydowych przebiega wg mechanizmu kationowego, a właściwości tak sieciowanej żywicy są znacząco lepsze niż w przypadku stosowania utwardzaczy. Ich obecność, szczególnie w przypadku wieloamin, wpływa niekorzystnie pogarszając niektóre właściwości, np. dielektryczne, czy odporność na starzenie. Zastosowanie promieniowania jonizującego do inicjacji polimeryzacji grup epoksydowych nie wymaga podwyższonej temperatury. Szczególnie korzystne jest zastosowanie tej technologii do wytwarzania nanokompozytów [3.17, 3.18].

Kompozyty samonaprawialne

Wyroby kompozytowe, zwłaszcza wykonane z wykorzystaniem najnowocześniejszych wypełniaczy, stosowane są najczęściej w miejscach, gdzie wymagana jest szczególna odporność na warunki pracy, w tym udary, obciążenia zmęczeniowe i inne oddziaływania środowiska. Nawet niewielkie uszkodzenie spowodować może konieczność kosztownej wymiany podzespołu, co w niektórych przypadkach wiąże się z nakładami wielokrotnie przekraczającymi wartość części zamiennej. Rozwiązaniem powyższego problemu może być zupełnie nowa grupa tworzyw z grupy kompozytów epoksydowych, a mianowicie tworzywa samonaprawialne [3.19, 3.20]. Mogą one wskutek odpowiedniej wewnętrznej budowy i odpowiedniego składu samorzutnie niwelować skutki drobnych uszkodzeń, takich jak mikropęknięcia.



Rys. 3.4. Wykorzystanie promieniowania jonizującego do otrzymywania kompozytów samonaprawczych: A – usieciowana wieloaminą matryca epoksydowa z mikrokapsułkami epoksydowymi i nieaktywnym inicjatorem; B – napromienienie matrycy uaktywnia inicjator; C – w miejscu pęknięcia ciekła żywica epoksydowa wydostaje się z kapsułek i kontaktuje się z inicjatorem; D – w wyniku reakcji sieciowania uszkodzone miejsce zostaje wypełnione polimerem.

Zasada likwidacji drobnych uszkodzeń jest bardzo zbliżona do znanego w biologii mechanizmu gojenia się ran. W masie tworzywa czy kompozytu znajdują się mikrokapsułki zawierające ciekły monomer, natomiast w matrycy rozproszony jest inicjator, zdolny do zainicjowania polimeryzacji monomeru. W przypadku pęknięcia matrycy uszkodzeniu ulegają również mikrokapsułki, a zawarty w nich monomer migruje wskutek sił kapilarnych do uszkodzonego miejsca. Napotykać na swej drodze inicjator rozpoczyna proces polimeryzacji, w wyniku której pęknięcie stopniowo ulega wypełnieniu. W procesie wytwarzania kompozytów o właściwościach samonaprawczych można wykorzystać promieniowanie jonizujące. Takie rozwiązanie pozwala na likwidację uszkodzeń w kompozytach żywicy epoksydowej (rys. 3.4).

Zastosowania

Kompozyty stosowane są praktycznie w każdej dziedzinie przemysłu. Wykonuje się z nich karoserie samochodowe czy ramy pojazdów takich jak motocykle, quady, dragstery, pojazdy terenowe. Ostatnio uruchomiono urządzenia do wytwarzania z kompozytów skrzydeł dużych samolotów pasażerskich wraz ze wspornikowymi elementami kadłuba. Tylko fragmentarycznie ujawniane są informacje o zastosowaniach tworzyw w przemyśle wojskowym i statkach kosmicznych. Inne dziedziny generujące popyt na tego typu materiały, to sprzęt gospodarstwa domowego oraz elementy aparatury i narzędzi. W Polsce liderem zastosowań kompozytów jest przemysł

stoczniowy małych jednostek pływających, także pełnomorskich, typu jachtów, szalup ratunkowych, jednostek portowych i ratowniczych.

Wiele elementów samolotów wykonanych w przeszłości z metalu obecnie zastępowanych jest kompozytami polimerowymi, które redukuje ich wagę i zmniejszają zużycie paliwa. Komercjalizację procesu radiacyjnego utwardzania kompozytów zainauguowała w lotnictwie firma Aerospatiale, Bordeaux, Francja, w 1993 r.

Trudno oszacować, jaka część wymienionych produktów wytwarzana jest przy zastosowaniu promieniowania jonizującego. Można przypuszczać, że w najbardziej zaawansowanych technologicznie wyrobach, szczególnie z wykorzystaniem nanonapełniaczy, udział promieniowania w produkcji kompozytów będzie ulegał zwiększeniu.

Literatura

- [3.15]. Legocka, I., Zimek, Z., Mirkowski, K., & Nowicki, A. (2000). Preliminary study on application PE filler modified by radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 57 (3-6), 411-416. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2006.07.005.
- [3.16]. Nowicki, A., Przybytniak, G., Kornacka, E., Mirkowski, K., & Zimek, Z. (2007). Radiation-induced modification of montmorillonite used as a filler in PP composite. *Radiat. Phys. Chem.*, 76 (5), 893-900. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2006.07.005.
- [3.17]. Pitarresi, G., Alessi, S., Tumino, D., Nowicki, A., & Spadaro, G. (2014). Interlaminar fracture toughness behavior of electron-beam cured carbon-fiber reinforced epoxy-resin composites. *Polym. Composites*, 35(8), 1529-1542. DOI: 10.1002/pc.22806.
- [3.18]. Przybytniak, G., Nowicki, A., Mirkowski, K., & Stobiński, L. (2016). Gamma-rays initiated cationic polymerization of epoxy resins and their carbon nanotubes composites. *Radiat. Phys. Chem.*, 121 (April), 6-22. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.11.037.
- [3.19]. White, S.R., Sottos, N.R., Geubelle, P.H., Moore, J.S., Kessler, M.R., Sriram, S.R., Brown, E.N., & Viswanathan, S. (2001). Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 409, 794-797. DOI:10.1038/35057232.
- [3.20]. Yongjing Wang, Duc Truong Pham, & Chunqian Ji. (2015). Self-healing composites: A review. *Cogent Engineering*, 2. DOI: /10.1080/23311916.2015.1075686.

3.1.4. Pianki

Początki komercjalizacji pianek poliolefinowych sieciowanych radiacyjnie sięgają 1965 r. Od tego czasu nieprzerwanie trwa rozwój technologii produkcji różnego rodzaju struktur komórkowych. Obecnie

dostępne są wyroby wykonane z polietylenu, poli(etylenu-co-octanu winylu), polipropylenu oraz ich blend. Stopień usieciowania pianek oznaczany metodą frakcji żelowej zwykle mieści się w zakresie 20-40%, natomiast ich gęstość wynosi 25-75 kg/m³. Pianki poliolefinowe wykorzystywane są w charakterze izolacji termicznej, w przemyśle opakowaniowym, budownictwie, do produkcji wyrobów sportowych i sprzętu rehabilitacyjnego, i wielu innych. Zastosowanie technologii radiacyjnej umożliwia wytwarzanie nowoczesnych materiałów komórkowych, które służą jako izolacja termiczna w systemach ciepłowniczych i chłodniczych, jako izolacja akustyczna i antywibracyjna, materiał opakowaniowy i izolacyjny w budownictwie, a także jako zamienniki litych tworzyw sztucznych w wybranych zastosowaniach [3.21].

Rynek struktur komórkowych, zwanych piankami, oferuje atrakcyjne produkty stosowane szeroko w wielu gałęziach przemysłu. Technologia sięga początkami lat 30-tych ubiegłego wieku kiedy to opracowano sposób otrzymywania środków pianotwórczych – poroformów [3.22, 3.23]. Pianki składają się z dwóch faz i stanowią dyspersję gazu zawartego w komórkach utworzonych przez polimer. W zależności od stosunku obu faz (porowatości) różne mogą być właściwości końcowego produktu oraz dziedziny, w których znajdzie on zastosowanie. Pianki poliolefinowe zajmują czwartą pozycję w zestawieniu najbardziej rozpowszechnionych materiałów komórkowych, za poliuretanami, polistyrenem i poli(chlorkiem winylu). Wyróżnia się struktury komórkowe sieciowane i niesieciowane, otwarto- i zamknięto-komórkowe sztywne i elastyczne. Gęstość pianek mieści się w przedziale od 1.6 kg/m³ do ponad 960 kg/m³. Pianki mikro-komórkowe o średnicy porów <100 μm zawierają więcej niż 10⁹ komórek/cm³, natomiast pozostałe klasyfikowane są jako pianki klasyczne. Zwykle w charakterze poroformów stosuje się związki chemiczne, które w wysokiej temperaturze rozkładają się wydzielając azot albo ditlenek węgla. Należy zaznaczyć, że zastosowanie pianek zmniejsza masę wielu wyrobów, co ma kluczowe znaczenie w takich gałęziach przemysłu jak motoryzacja czy lotnictwo, gdyż redukując ciężar zmniejsza się zużycie paliwa, osiągając w ten sposób korzyści zarówno ekonomiczne, jak i środowiskowe.

Szczególnie dużym popytem cieszą się pianki zbudowane z komórek zamkniętych w postaci wielokątów, których ścianki tworzy osnowa polimerowa. W wielu zastosowaniach poszukiwane są pianki mikrokomórkowe o cienkich ściankach tworzące struktury o małej gęstości, wykazujące dużą wytrzymałość mechaniczną oraz zdolność absorpcji energii kinetycznej. Tego typu pianki znajdują zastosowanie w artykułach sportowych i turystycznych, jako elementach sprzętu medycznego, materiały izolacyjne i dźwiękochłonne. Dodatkowo materiały porowate, w zależności od przeznaczenia, mogą charakteryzować się odpornością chemiczną na działanie wilgoci, smarów i olejów, odpornością na warunki atmosferyczne oraz promieniowanie UV.

Charakterystyka pianek sieciowanych radiacyjnie

Sieciowanie poliolefin przeznaczonych do produkcji pianek poprawia jakość końcowego produktu i znacznie ułatwia kontrolowanie procesu spieniania [3.24]. Częściowo usieciowany materiał termoplastyczny w wysokich temperaturach nie ulega gwałtownie stopieniu, lecz stopniowo zmienia swoje właściwości lepko-sprężyste. W tym stanie możliwe jest uzyskanie pianki o pożądanych parametrach, gdyż ciśnienie gazu powstającego w wyniku rozkładu termicznego poroforu jest równoważone przez siły sprężyste polimeru, przeciwdziałające nadmiernemu ekspandowaniu komórek. Tradycyjnie do procesu sieciowania używa się środków chemicznych, lecz metoda fizyczna polegająca na sieciowaniu z użyciem promieniowania jonizującego wykazuje wiele zalet w stosunku do metod konwencjonalnych [3.25]. Sieciowanie radiacyjne jest korzystniejsze od powszechnie stosowanego procesu chemicznego z użyciem nadtlenków, gdyż etap sieciowania jest mniej czasochłonny i energochłonny, wymaga mniej powierzchni, a ponadto proces jest łatwiejszy do kontroli i daje produkt o lepszych parametrach [3.26]. Metoda sieciowania radiacyjnego nie wymaga ogrzewania, więc polimer zachowuje pierwotną krystaliczność; ponadto technologię można stosować dla różnego typu materiałów. Zoptymalizowanie procesu sieciowania ma kluczowe znaczenie dla otrzymania wysokiej jakości produktu. Zwykle stopień usieciowania oznaczany za pomocą frakcji żelowej mieści się w przedziale 20-40%, co odpowiada dawce 10-50 kGy.

Sieciowanie przeznaczonych do spieniania poliolefin zwiększa użyteczny zakres temperatur termicznego ekspandowania struktury komórkowej, co ułatwia prowadzenie procesu pod kątem pożądanych właściwości pianki. Z uwagi na modyfikację właściwości lepko-sprężystych stopionego polimeru, możliwe jest uzyskanie pianki o małych porach i cienkich ściankach. Tego typu produkt jest poszukiwany na rynku ze względu na korzystne właściwości mechaniczne oraz niewielką gęstość. Ponadto odznacza się atrakcyjnym wyglądem i stosunkowo gładką powierzchnią umożliwiającą wykonywanie nadruków, co jest trudne do uzyskania innymi metodami i wymaga zwykle stosowania dodatkowego etapu wygładzania w ostatniej fazie procesu produkcji.

Technologia produkcji pianek sieciowanych radiacyjnie

Otrzymywanie struktur komórkowych przebiega w wyniku następującej po sobie sekwencji procesów: termicznego rozkładu poroforu, nukleacji zarodków fazy gazowej, wzrostu porów na skutek ekspandowania komórek oraz ich stabilizacji w trakcie chłodzenia [3.27]. Usieciowanie materiału przed spienianiem ułatwia sterowanie procesem ekspansji komórek oraz daje produkt o małej dyspersji porów i równej, estetycznej powierzchni. Wymienione korzyści sprawiają, że produkcję pianek w wielu krajach wspierają technologie radiacyjne [3.28, 3.29]. W Polsce żaden z producentów pianek nie stosuje jeszcze tego typu rozwiązań, chociaż firma Joongpol z

Mielca oraz Radpol S.A. prowadzą badania rozwojowe i przemysłowe w tym zakresie [3.30]. Wdrożenie w kraju linii produkcyjnych wykorzystujących w procesie wytwarzania pianek sieciowanie radiacyjne pozwoliłoby krajowym producentom na poszerzenie oferty o nową klasę materiałów komórkowe oraz podniosło innowacyjność i konkurencyjność ich produktów.

Sieciowane pianki polietylenowe pojawiły się na rynku w połowie lat sześćdziesiątych ub. wieku, najpierw w Japonii [3.31]. Technologie ich wytwarzania wdrożyły takie firmy, jak Sekisui Chemical Co., Toray Industries Inc. i Furukawa Electric Co. W Europie sieciowane pianki poliolefinowe pojawiły się kilka lat później i były produkowane np. przez firmę BASF AG. Ich produkcja opiera się na różnych technologiach opracowanych niezależnie przez kilka firm. W procesach Sekisui, Toray i BASF stosowane jest sieciowanie radiacyjne, podczas gdy Furukawa i Hitachi wykorzystują tradycyjne metody sieciowania chemicznego.

Dotychczas najczęściej stosowane są trzy sposoby otrzymywania pianek poliolefinowych z wykorzystaniem technik radiacyjnych opracowane przez Sekisui i Toray oraz BASF. Różnią się one głównie etapem ekspandowania komórek, który zazwyczaj stanowi odrębny, końcowy etap procesu produkcji poprzedzony dokładnym wymieszaniem poroforu i innych dodatków ze stopionym polimerem, wytłaczaniem materiału zwykle w postaci arkuszy lub taśm oraz sieciowaniem radiacyjnym odpowiednio dobraną dawką. Taki sposób postępowania ma na celu podwyższenie lepkości poliolefin w stanie stopionym, a w konsekwencji poprawę jednorodności komórek i zmniejszenie ich rozmiaru. Proces spieniania Sekisui odbywa się w pionowym piecu ogrzewanym przeciwprądowo gorącym powietrzem. Wstępnie ogrzewane do 150°C arkusze transportowane są w pozycji wertykalnej do strefy spieniania, gdzie w temperaturze powyżej 200°C następuje nukleacja i ekspandowanie komórek. Zaletą takiego rozwiązania jest możliwość otrzymania cienkich arkuszy oraz mała energochłonność. Metodę tę stosuje również firma Voltex Corp. USA.

Proces Toray'a przebiega w pozycji poziomej, a usieciowana taśma przesuwana po powierzchni stopionych soli, zwykle azotanu potasu oraz azotanu i azotynu sodu, jest dodatkowo ogrzewana od góry promiennikami na podczerwień. Pozostałości soli są usuwane z powierzchni produktu gorącym powietrzem, a następnie strumieniem wody. Tego typu rozwiązanie zastosowano po raz pierwszy do komercyjnego wytwarzania pianek nie tylko z polietylenu, lecz również z polipropylenu. Nieco inną technologię, stosuje firma BASF, w której do polietylenu małej gęstości dodaje się butan, a z uzyskanego materiału wytwarza się drobny granulat poddawany sieciowaniu radiacyjnemu. Sferyczne kulki ulegają topieniu w procesie ciągłym w wyniku działania gorącego powietrza. Produktem końcowym są płyty piankowe o grubości 120 mm i gęstości 28-45 kg/m³.

Krajowy i światowy rynek pianek

W bieżącym roku konkurencyjność pianek poliolefinowych radykalnie wzrosła w stosunku do znacznie bardziej rozpowszechnionych pianek poliuretanowych z uwagi na 15% podwyżkę ich ceny spowodowaną 30% wzrostem kosztów głównego surowca – izocyjanianu, produkowanego z użyciem fosgeny, substancji drogiej i silnie toksycznej. Taka sytuacja wynika z ograniczonej dostępności tego komponentu na rynku, będącej konsekwencją awarii linii produkcyjnych oraz ograniczenia produkcji głównych dostawców.

Polska ma coraz silniejszą pozycję w przemyśle meblarskim, który jest odbiorcą pianek, głównie poliuretanowych. Wzrastający eksport spowodował, że krajowi producenci pianek są obecnie liderami tej branży na skalę europejską. Rynek materacy sprzedawanych za granicę przekracza obecnie 2 mld zł rocznie, a Polska pozostaje w tym względzie w tyle tylko za Chinami. Duży popyt na pianki poliuretanowe i wzrost ich ceny może być bodźcem do rozwijania produkcji tańszych, sieciowanych radiacyjnie pianek poliolefinowych uznawanych za produkty nowoczesne, bezpieczne i ekologiczne, a także znajdujących zastosowanie w wielu nowych gałęziach przemysłu takich jak izolacje pod parkiety i panele, przemysł obuwniczy, izolacje akustyczne i termiczne, sprzęt sportowy, myśliwski.

W skali globalnej szacuje się, że ok. 7% wszystkich akceleratorów elektronów zainstalowanych w przedsiębiorstwach komercyjnych pracuje na potrzeby przemysłu wytwarzającego materiały komórkowe. Technologia radiacyjna oferuje w tej dziedzinie wiele korzyści, gdyż w porównaniu z sieciowaniem chemicznym jest szybsza, łatwiejsza do sterowania, upraszcza wybór porofoforów, a otrzymany produkt charakteryzuje się małą gęstością, gładką, błyszczącą powierzchnią i korzystnymi parametrami użytkowymi.

Literatura

- [3.21]. Sikora, R. (1996). Wybrane właściwości wytłaczanego polietylenu porowatego. *Polimery*, 41, 580-586.
- [3.22]. Gibson L.J., & Ashby, M.F. (1989). *Cellular solids: Structure and properties*. Oxford: Pergamon Press.
- [3.23]. Lee, S.T., & Ramesh, N.S. (Eds.). (2004). *Polymeric foams*. New York: CRC Press.
- [3.24]. Chem, N. (2012). The effects of crosslinking on foaming of EVA. Doctoral dissertation, University of Toronto, Canada.
- [3.25]. Makuuchi, K., & Cheng, S. (2012). Application of radiation processing. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications*. New Jersey: Wiley.
- [3.26]. Zyball, A. (1995) Radiation crosslinking of polymers – status, current issues, trends and challenges. *Radiat. Phys. Chem.*, 46, 931-936.
- [3.27]. Trageser, D.A. (1977). Crosslinked polyethylene foam processes. *Radiat. Phys. Chem.*, 9, 261-270.

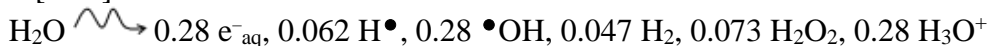
- [3.28]. Berejka, A.J., Cleland, M.R., & Walo, M. (2014). The evolution of and challenges for industrial radiation processing—2012. *Radiat. Phys. Chem.*, *94*, 141-146.
- [3.29]. Adem, E., Burillo, G., Dakin, V., & Vazquez, M. (1995). Promoting polyethylene foams by radiation crosslinking in Mexico. *Radiat. Phys. Chem.*, *46*, 937-940.
- [3.30]. Szulc, R., Kudła, S., Lipiński, W., Kiedrowska, B., & Rafalska I. (2010). Otrzymywanie radiacyjnie sieciowanych pianek z polietylenu małej gęstości. *Przemysł Chemiczny*, *89*, 1278-1282.
- [3.31]. Drobný, J.G. (2010). *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group.

3.1.5. Nanokompozyty i nanostruktury

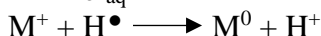
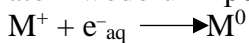
Nanotechnologia jest jedną z najszybciej rozwijających się dziedzin nauki i techniki. W ciągu najbliższego ćwierćwiecza będzie odgrywała wiodącą rolę w rozwoju inżynierii materiałowej, elektroniki, medycyny, chemii i inżynierii procesowej. Od dawna wykorzystuje się promieniowanie jonizujące do syntezy i modyfikacji nanostruktur i nanokompozytów [3.32]. Jednakże w przeszłości chemia radiacyjna, tak jak i inne działy chemii, zajmowała się reakcjami chemicznymi w całej objętości materiału. Obecnie duże zainteresowanie badaczy i technologów budzą techniki polegające na bardziej precyzyjnej, przestrzennej, w tym strukturalnej modyfikacji materiałów. Na drodze takiej modyfikacji jest możliwe uzyskiwanie produktów o własnościach zmieniających się w skali nano, a często i zależnych od oddziaływania zewnętrznych bodźców (temperatura, pH, ciśnienie etc.). Podstawą nanotechnologii jest bowiem możliwość wytwarzania pożądaných struktur z precyzją sięgającą 1-100 nanometrów. Przykładem takich technik wykorzystujących promieniowanie są techniki obróbki powierzchniowej, gdzie mały, zależny od energii zasięg elektronów okazuje się być zaletą. Tą technikę wykorzystuje się przy produkcji membran trekowych, kompozytów, czy też systemów kontrolowanego uwalniania leków.

Wiązka elektronów o niskiej energii, rzędu dziesiątek keV jest wykorzystywana w litografii. Technika ta opiera się o wykorzystanie degradacji lub sieciowania polimerów na matrycy, tak, że z zastosowaniem rozpuszczalnika jest możliwe usunięcie zdegradowanych lub nie usieciowanych cząsteczek polimeru i przygotowanie odpowiednich struktur przewodzących. Technika radiacyjna jest wykorzystywana do wytwarzania, na drodze redukcji, struktur metalicznych wbudowywanych np. w kompozyty czy też żele. Synteza nanocząstek metali szlachetnych budzi bardzo duże zainteresowanie, ze względu na możliwość ich zastosowania w wielu dziedzinach przemysłu: katalizie, elektronice, ochronie środowiska czy w medycynie [3.33-36]. W trakcie radiolizy wody wytwarzany jest rodnik

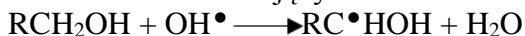
utleniający $\cdot\text{OH}$ i rodniki redukujące – uwodniony elektron e^-_{aq} i atom wodoru $\text{H}\cdot$ [3.37]:



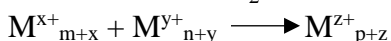
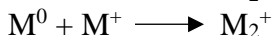
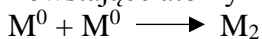
W wyniku działania tych rodników redukujących jony metalu obecne w roztworze ulegają redukcji początkowo do jonów o niższej wartościowości, a następnie do atomów metali. Na wielkość powstających nanocząstek metali mają wpływ różne czynniki, takie jak początkowe stężenie roztworu, dawka promieniowania, szybkość dawkowania, pH roztworu [3.38]. Metoda radiacyjna pozwala na syntezę nanocząstek różnych metali: Co, Zn, Pd, Cu, Hg, Ni, Ag, Au, Pt, jak również nanocząstek składających się z dwóch lub więcej metali [3.37, 3.38-14]. Silnie redukujące rodniki – uwodniony elektron e^-_{aq} i atom wodoru $\text{H}\cdot$ powodują redukcję jonów metali:



Jednak to równocześnie konieczne jest zapewnienie środowiska o zdolnościach redukujących. Można to uzyskać przez przekształcenie rodników $\cdot\text{OH}$ w rodniki redukujące przy zastosowaniu organicznych wymiataczy takich jak alkohole, jony kwasu mrówkowego itd. Oderwanie atomu wodoru przez rodnik wodorotlenowy prowadzi do wytworzenia reaktywnych indywiduów o własnościach redukujących:



Powstające atomy metali mają tendencję do agregacji:



Zastosowanie radiacyjnej techniki generowania klastrów metalicznych ma tą zaletę, że jest możliwa dokładna kontrola wzrostu tych struktur przez odpowiedni dobór szybkości dawkowania. Obecność stabilizatorów, którymi mogą być polimery, wpływa korzystnie na ograniczenie rozmiaru powstających nanocząstek i zapobiega ich agregacji. Obecność grup funkcyjnych polimerów, które wykazują duże powinowactwo do metali (np. $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$) powoduje, że łańcuchy polimerowe chronią klastry metali przed dalszą agregacją i wzrostem. Jako stabilizatory nanocząstek stosowane różne polimery: alkohol poliwinylowy (PVA), poli(winylosulfonian) sodu (PVS), poliakrylamid (PAM), poli(N-metyloakryloamid), (PNMAM) lub glikol polietylenowy (PEG) [3.34-3.37]. Technikę tą zastosowano do wytwarzania różnorodnych struktur półprzewodnikowych i tworzenia nanometrycznych klastrów srebra w hydrożelach [3.38]. Podobne struktury mogą być tworzone na włóknach [3.39].

Nanożele polimerowe to układy dwóch lub więcej składników zbudowanych z trójwymiarowej sieci łańcuchów polimerowych i wody, która wypełnia przestrzeń sieci. Nanożele mogą być otrzymywane przy

wykorzystaniu promieniowania jonizującego. W wyniku absorpcji promieniowania jonizującego przez zol, powstają rodniki, które mogą wchodzić w reakcje chemiczne. Jeżeli ugrupowania rodnikowe, utworzone w różnych łańcuchach polimeru, znajdują się w odpowiedniej konfiguracji względem siebie zachodzą ich sieciowane (połączenie) i tworzy się trójwymiarowa struktura nanożelu. Warto podkreślić, że zastosowanie promieniowania jonizującego do sieciowania hydrożeli pozwala na jednoczesną sterylizację produktu. Nanożele utworzone w ten sposób znajdują szerokie zastosowanie w medycynie, nie tylko jako opatrunki hydrożelowe, ale również jako systemy do uwalniania leków lub enzymów stosowane w celach terapeutycznych i systemy reagujące na bodźce zewnętrzne (temperatura, pH). Układy na bazie hydrożeli z unieruchomionymi w nich przeciwciałami są stosowane w diagnostyce różnych chorób.

Nanokompozyty składają się co najmniej z dwóch składników, z tym że przynajmniej jeden z nich ma rozmiary w skali nanometrycznej. Synteza nanokompozytów pociąga ze sobą wyzwanie w postaci zapewnienia kompatybilności materiałów wchodzących w ich skład przy jednoczesnym zagwarantowaniu pożądanych właściwości nanokompozytu. Nanokompozyty cechują się lepsze właściwości niż kompozyty konwencjonalne o takim samym składzie chemicznym i fazowym, dlatego też znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Nanokompozyty polimerowe składają się z osnowy polimerowej i nanonapełniacza. Osnowa polimerowa oraz nanonapełniacz oddziałują ze sobą na poziomie cząsteczkowym. Nanonapełniacze można sklasyfikować ze względu na kształt cząstek:

- 1D – liniowe (np. nanorurki węglowe),
- 2D – płytkowe (np. montmorillonit),
- 3D – proszkowe (np. nanocząstki srebra)

Działanie promieniowania jonizującego na układ nanonapełniacz/monomer prowadzi do polimeryzacji i powstania osnowy stabilizującej nanonapełniacz. W ten sposób uzyskuje się materiały o zwiększonej wytrzymałości, pożądanych właściwościach chemicznych i cieplnych. W materiałach nanokompozytowych polimer może być matrycą wykorzystaną w procesie radiacyjnej syntezy nanocząstek srebra (lub innych metali) do ich osadzania, w rezultacie czego otrzymuje się nanokompozyty o właściwościach antybakteryjnych.

Główne zastosowania promieniowania jonizującego w zakresie nanomateriałów dotyczą zatem wytwarzania kompozytów, nanostruktur oraz, z wykorzystaniem membran trekowych, nanorurek i nanodrutów.

Literatura

- [3.32]. Chmielewski, A.G., Chmielewska, D.K., Michalik, J., & Sampa, M.H. (2007). Prospects and challenges in application of gamma, electron and

- ion beams in processing of nanomaterials. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 265, 339-346.
- [3.33]. Arabatzis, I.M., Stergiopoulos, T., Bernard, M.C., Labou, D., Neophytides, S.G., & Falaras, P. (2003). Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Appl. Catal. B*, 42(2), 187-201.
- [3.34]. Shipway, N.A., Katz, E., & Willner, I. (2000). Nanoparticle array on surfaces for electronic, optical and sensor applications. *Chem. Phys. Chem.*, 1(1), 18-52.
- [3.35]. Haes, A.J., Zou, S., Schatz, G.C., & Van Duyne, R.P. (2004). Nanoscale optical biosensor: short range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 108(22), 6961-6968.
- [3.36]. Chmielewska, D., & Sartowska, B. (2012). Radiation synthesis of silver nanostructures in cotton matrix. *Radiat. Phys. Chem.*, 81, 1244-1248.
- [3.37]. Belloni, J., Mostafavi, M., Remita, H., Marignier, J.L. & Delcourt, M.O. (1998). Radiation-induced synthesis of mono- and multi-metallic nanocolloids and clusters. *New J. Chem.*, 22, 1239-1255.
- [3.38]. Ramnani, S.P., Biswal, J., & Sabharwal, S. (2007). Synthesis of silver nanoparticles supported on silica aerogel using gamma radiolysis. *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 1290-1294.
- [3.39]. Marignier, J.L. (1987). *Synthesis of metal nanoaggregates induced by ionizing radiations, structure and thermodynamical properties*. Thesis of "Doctorat d'Etat", Universite de Paris-Sud, Orsay, France.
- [3.40]. Ershov, B.G., & Sukhov, N.L. (1990). A pulse radiolysis study of the process of the colloidal metal formation in aqueous solutions. *Radiat. Phys. Chem.*, 36(2), 93-97.
- [3.41]. Marignier, J.L. Belloni, J., Delcourt, M.O., & Chevalier, J.P. (1985). Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature*, 317, 344-345.
- [3.42]. Liu, Y., Chen, S., Zhong, L., & Wu, G. (2009). Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 78, 251-255.
- [3.43]. Mosseri, S., Henglein, A., & Janata, E. (1989). Reduction of dicyanoaurate (I) in aqueous solution: formation of nonmetallic clusters and colloidal gold. *J. Phys. Chem.*, 93(18), 6791-6795.
- [3.44]. Rafaeloff, R., Haruvy, Y., Binenboym, J., Baruch, G., & Rajbenbach, L.A. (1983). Radiolytic method of preparation of colloidal redox catalysts and their application in light-induced hydrogen generation from water. *J. Mol. Catal.*, 22(20), 219-233

- [3.45]. Henglein, A. (1979). Reactions of organic free radicals at colloidal silver in aqueous solution. Electron pool effect and water decomposition. *J. Phys. Chem.*, 83(17), 2209-2216.
- [3.46]. Jonah, C.D., Matheson, M.S., & Meisel, D. (1977). Polyelectrolyte effects on rates of hydrated electrons. *J. Phys. Chem.*, 81(19), 1805-1810.
- [3.47]. Graetzel, M. (1981). Artificial photosynthesis: water cleavage into hydrogen and oxygen by visible light. *Acc. Chem. Res.*, 14(12), 376-384.
- [3.48]. Chmielewska D.K., Gryczka U., & Migdał W. (2008). Recent patents on creative ionizing radiation in nanotechnology. *Recent Pat. Nanotechnol.*, 3(2), 201-207.
- [3.49]. Chmielewska D.K., Sartowska B., Starosta W., & Walo M. (2010). Radiation synthesis of silver nano- and microparticles in cellulose fibers. *Nukleonika*, 55(3), 345-349.

3.1.6. Sterylizacja radiacyjna wyrobów polimerowych

Podstawa procesu sterylizacji radiacyjnej farmaceutyków, preparatów kosmetycznych i ich komponentów

Idea sterylizacji radiacyjnej wywodzi się z pracy Marii Skłodowskiej-Curie opublikowanej jeszcze w 1929 r. gdzie autorka opisała przeprowadzoną analizę matematyczną bakterioobójczego działania promieniowania gamma radu. Okazuje się, że po wielu latach stosowania procesu na skalę przemysłową sterylizacja radiacyjna najlepiej spełnia oczekiwania stawiane wobec różnych metod sterylizacji. Świadczy o tym najlepiej stały wzrost pracujących na świecie instalacji radiacyjnych wykorzystywanych do prowadzenia tego procesu.

Efekty radiacyjnej degradacji patogenów mają charakter statystyczny. Skuteczność promieniowania jonizującego zależy od szeregu czynników m.in. gęstości elektronowej materiału sterylizowanego, wielkości zastosowanej dawki promieniowania jonizującego, a także od zawartości wody w materiale sterylizowanym (indukowanie aktywnych produktów chemicznych). Do tego dochodzą efekty biologiczne związane z oddziaływaniem promieniowania jonizującego (efekty uszkodzeń DNA oraz kluczowych elementów bakterii). Zjawiska te stanowią podstawę procesu sterylizacji radiacyjnej utensyliów medycznych jednorazowego użytku a także implantów i przeszczepów. Tradycyjna metoda termicznej sterylizacji nie może być stosowana w odniesieniu do większości tworzyw a także przeszczepów. Krótki czas ekspozycji i niewielki przyrost temperatury podczas procesu wykorzystującego promieniowanie jonizujące pozwalają sterylizować przeszczepy w stanie zamrożonym. Dla odmiany niekorzystne efekty uboczne sterylizacji gazowej tlenkiem etylenu powodują odchodzenie od tej metody w

krajach wysokorozwiniętych. Tym większa jest atrakcyjność metody radiacyjnej. Do podstawowych zalet sterylizacji radiacyjnej zaliczyć należy:

- Gwarantowany stopień sterylności w całej masie produktu.
- Pewność sterylności oparta na pomiarze dawki.
- Wyjaławianie w całkowicie szczelnych opakowaniach jednostkowych i zbiorczych.
- Prostota procedury i realizacja wyjaławiania w temperaturze pokojowej.
- Nieobecność zanieczyszczeń po procesie sterylizacji.
- Wysoki stopień przenikliwości promieniowania jonizującego pozwala na wyjaławianie wyrobów w ich opakowaniach finalnych, co jest wielką zaletą, gdyż proces odbywa się po zastosowaniu technik konserwacyjnych przewidzianych dla danego rodzaju wyroby czy przeszczepu, oraz uniemożliwia to wtórne zakażenie wysterylizowanych wyrobów. Porównując sterylizację radiacyjną z inną przemysłową metodą sterylizacji tlenkiem etylenu należy podkreślić inne bardzo istotne zalety sterylizacji radiacyjnej, a mianowicie:
- Wyrób po sterylizacji radiacyjnej może być natychmiast użyty.
- Nie istnieje problem penetracji środka sterylizującego do wnętrza czasem bardzo złożonych układów, jak też nie ma potrzeby usuwania środka sterylizującego z wnętrza wyrobu.
- Sterylizacja radiacyjna zależy tylko od zaabsorbowanej dawki, tak więc kontrola tylko jednego parametru jest raczej prosta, metoda gazowa zależy od wielu czynników, takich jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność i skład gazu.
- Sterylizacja radiacyjna jest przeważnie prowadzona w sposób ciągły, natomiast metoda gazowa jest metodą cykliczną.
- Sterylizacja radiacyjna jest metodą szybką, trwa kilka minut, metoda sterylizacji tlenkiem etylenu trwa 6-8 godzin.

Aktualnie sterylizacja sprzętu medycznego jednorazowego użytku jest prowadzona przy wykorzystaniu trzech podstawowych technologii: EtO (50%), promieniowanie gamma (40%) oraz wiązki elektronów (10%). Ocenia się, że 40-50% całej produkcji sprzętu medycznego jednorazowego użytku produkowanego w Europie i Ameryce Północnej jest sterylizowane radiacyjnie. W Japonii analogiczny proces obejmuje 30%, a w Australii 70%. Instalacje radiacyjne istnieją także w wielu krajach Azji, a także Afryki. W całym świecie pracuje ponad 200 instalacji gamma w 55 krajach o łącznej aktywności rzędu 220 MCi, a ponadto blisko 60 akceleratorów elektronów jest stosowanych dla potrzeb sterylizacji radiacyjnej. Szacuje się, że rynek usług w zakresie sterylizacji sprzętu medycznego jednorazowego użytku wynosi ok. 800 MEuro, a połowa tego rynku jest ulokowana w USA. Roczny przyrost ocenia się na ok. 6-10%. Przy czym w ostatnich latach obserwuje się dynamiczny wzrost wykorzystania akceleratorów w procesie sterylizacji radiacyjnej. Wynika to m.in. z intensywnego rozwoju techniki akceleratorowej

(akceleratory o wysokiej mocy i dużej niezawodności) oraz z faktu, że ich ceny nie rosną w takim tempie jak ceny Co-60. Również ważnym czynnikiem jest stopień akceptacji społecznej tego typu urządzeń jądrowych.

Sterylizacja, w najogólniejszym sensie, oznacza całkowite zniszczenie lub usunięcie wszystkich mikroorganizmów (bakterii, wirusów itp.) z danego materiału lub produktu. Do końca II Wojny Światowej jedyną metodą sterylizacji stosowaną w dużej skali była sterylizacja termiczna. Polegała ona na przetrzymywaniu w gotującej się wodzie sprzętu medycznego np. strzykawek, igieł, szczypic itp. przez określony okres tuż przed zastosowaniem. Metoda była prosta, tania i skuteczna, były niestety wyjątki: np. wirusy żółtaczki były odporne na działanie temperatury 100°C. Wymusiło to stosowanie sprzętu jednorazowego użytku, czyli wyrzucanego po jednokrotnym zastosowaniu. Jednak konstrukcje stosowanych wówczas np. strzykawek były bardzo precyzyjne, a więc i za drogie do jednorazowego użytku (rys 3.5A). Skonstruowano zatem prostszą, a więc tańszą, strzykawkę z materiałów polimerowych, przede wszystkim z polietylenu i polipropylenu. Ta konstrukcja była tańsza, jednak nie była odporna na wysoką temperaturę, a więc nie mogła być sterylizowana, tak jak dotąd, termicznie (rys. 3.5B).



A

B

Rys. 3.5. Przykład strzykawki o konstrukcji starej (A) i nowej (B)

Wymusiło to opracowanie dwu niskotemperaturowych metod sterylizacji: sterylizację gazową i radiacyjną. Pierwsza z nich, sterylizacja gazowa stosująca przede wszystkim tlenek etylenu jako środek bakteriobójczy, weszła do powszechnego użytku w połowie lat 40. ubiegłego wieku i nadal jest jedną z najpowszechniej stosowanych metod sterylizacji. Choć bakteriobójcze działanie promieniowania jonizującego było obserwowane już pod koniec XIX wieku, to przemysłowe zastosowanie sterylizacji radiacyjnej rozpoczęło się w 1957 roku w USA: firma Ethicon Inc. zastosowała wiązkę szybkich elektronów (ang. EB – electron beam) do sterylizacji nici chirurgicznych przy użyciu liniowego akceleratora elektronów o mocy 4 kW i

energii elektronów 6 MeV. Od tego czasu ta metoda sterylizacji rozwija się bardzo dynamicznie i dorównuje już pod względem przerobu metodzie gazowej.

Istnieją dwa źródła promieniowania jonizującego: źródła izotopowe wysyłające promieniowanie gamma i zawierające prawie wyłącznie promieniotwórczy izotop kobaltu Co^{60} oraz źródła elektryczne, czyli akceleratory elektronów o wysokiej energii. W obu przypadkach promieniowanie to oferuje szereg korzyści w zastosowaniach:

- a. Promieniowanie jest skutecznym narzędziem do sterylizacji wielu materiałów z wyjątkiem kilku rodzajów tworzyw sztucznych, szkła i, oczywiście, żywych narządów. Przy zwykle stosowanych dawkach sterylizacyjnych, promieniowanie nie powoduje dużego wzrostu temperatury napromieniowanego obiektu, zwykle od kilkunastu do ok. 30°C , co umożliwia sterylizację substancji wrażliwych na wyższe temperatury (jak np. enzymy, niektóre leki) i wyrobów z niskotopliwych polimerów. Jest to najlepsza, a często jedyna, metoda sterylizacji tkanek stosowanych w transplantologii.
- b. Wskutek wysokiej zdolności przenikania przez materię, promieniowanie działa na wszystkie części napromieniowanego obiektu. Taki przedmiot może być przed sterylizacją zapakowany w szczelnym, wytrzymałym i nieprzepuszczalnym dla mikroorganizmów opakowaniu. Okres trwałości tak zapakowanego i następnie prawidłowo wysterylizowanego obiektu jest w zasadzie bezterminowy, w praktyce zależy tylko od trwałości i szczelności opakowania, a nie od samej sterylizacji. Wcześniejsze pakowanie materiałów do sterylizacji ma tę zaletę, że eliminuje konieczność stosowania aseptycznych pomieszczeń i procedur. Ma to jeszcze tę psychologiczną zaletę, że gwarantuje użytkownikowi, że nikt nie dotykał danego obiektu po sterylizacji.
- c. Reaktywność chemiczna promieniowania jest niska w porównaniu z wysoką reaktywnością gazów stosowanych w sterylizacji gazowej. Dlatego prawdopodobieństwo zajścia reakcji chemicznych, które prowadziłyby do powstania niekorzystnych zmian w produkcie, jest bardzo niskie. Z tego też względu promieniowanie umożliwia większą dowolność w doborze materiałów opakowaniowych. Wiele termoplastów może tu być stosowanych i współczynnik przenikania dla pary i gazów nie ma tu żadnego znaczenia. Chociaż niektóre tworzywa sztuczne wykazują niekorzystne zmiany po dużych dawkach promieniowania jonizującego (np. polipropylen, polichlorek winylu i inne), to obecnie są już dostępne handlowo mieszanki odporne na promieniowanie.
- d. Promieniowanie jonizujące przenika przez cały napromieniowany obiekt w momencie padania, stąd efekt tego napromieniowania jest natychmiastowy i jednoczesny w całym obiekcie, nie występują więc problemy z powolnym przenikaniem ciepła lub z jeszcze powolniejszą

dyfuzją gazu. Pozwala to przerwać proces sterylizacji w dowolnym momencie lub dodać precyzyjnie dodatkową dawkę promieniowania, gdyby zaszła taka potrzeba.

- e. Radiacyjna metoda sterylizacji może być łatwo zaadaptowana do procesu ciągłego, w przeciwieństwie do sterylizacji gazowej, która ze swojej natury musi być procesem periodycznym. Proces ciągły wymaga, na ogół, mniej pracy, jest natomiast praktyczny i ekonomiczny tylko przy dużej skali produkcji.
- f. Radiacyjna metoda sterylizacji jest najbardziej pewną i niezawodną metodą z wszystkich metod sterylizacji, ze względu na pewność, że źródło emituje promieniowanie o znanej (bo mierzonej) energii i mocy. Dlatego czas przebywania materiału pod wiązką elektronów jest jedynym parametrem wymagającym monitorowania i korygowania po ustabilizowaniu pracy całego akceleratora. Inne metody wymagają ciągłego monitorowania wielu parametrów takich jak: temperatura, ciśnienie, wilgotność, stężenie gazu i inne.

Międzynarodowe i krajowe standardy dla sterylizacji radiacyjnej

Ogólnoeuropejskim prawem dotyczącym wyrobów medycznych jest Dyrektywa o Wyrobach Medycznych 93/42/EEC. W Polsce obowiązuje również Ustawa o wyrobach medycznych z dnia 20 maja 2010 r. (Dz. U. z 2015 r. poz. 876). Dokumenty te nie zawierają jednak szczegółowych wskazówek. Obecnie na świecie jak również w Polsce obowiązuje norma PN-EN ISO 11137 Sterylizacja produktów stosowanych w ochronie zdrowia: Promieniowanie jonizujące. Składa się ona z trzech części:

- PN-EN ISO 11137-1:2015-07 – Część 1: Wymagania dotyczące opracowywania, walidacji i rutynowej kontroli procesu sterylizacji wyrobów medycznych. Pomimo, że zakres ograniczono do wyrobów medycznych, to określono w niej wymagania i wytyczne, które mogą być zastosowane do innych produktów i urządzeń. Uwzględniono w niej zastosowanie urządzeń do napromieniowania wykorzystujących radionuklidy ^{60}Co lub ^{137}Cs , wiązkę z generatora elektronów lub wiązkę z generatora promieniowania X.
- PN-EN ISO 11137-2:2015-08 – Część 2: Wyznaczanie dawki sterylizacyjnej. W niniejszej części określono metody wyznaczania dawki minimalnej niezbędnej do osiągnięcia określonego wymagania sterylności i metody wykorzystywane do udowodnienia skuteczności stosowania 25 kGy lub 15 kGy jako dawki sterylizacyjnej w celu uzyskania poziomu zapewnienia sterylności SAL 10^{-6} . Określono również metody audytowania dawki sterylizacyjnej stosowane do wykazania jej ciągłej skuteczności oraz zdefiniowano rodziny produktów podczas wyznaczania dawki sterylizacyjnej i przeprowadzania audytu dawki sterylizacyjnej.
- PN-EN ISO 11137-3:2017-10 – Część 3: Wytyczne dotyczące aspektów dozymetrycznych opracowywania, walidacji i rutynowej kontroli, w której

podano wytyczne dotyczące spełnienia wymagań zawartych w dwóch pozostałych częściach normy oraz w ISO/TS 13004, odnoszących się do dozymetrii i jej zastosowania w opracowywaniu, walidacji i rutynowej kontroli procesu sterylizacji za pomocą promieniowania jonizującego.

Dziedzina sterylizacji w Polsce jest aktualnie bardzo dobrze znormalizowana, gdyż w ramach Polskiego Komitetu Normalizacyjnego działa Komitet nr 295 ds. Sterylizacji, który tworzą specjaliści z tego zakresu, delegowani przez organy administracji rządowej, organizacje: gospodarcze, pracodawców, konsumenckie, zawodowe i naukowo techniczne, szkół wyższych i nauki. Sterylizację radiacyjną produktów leczniczych reguluje rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 9 listopada 2015 r. w sprawie wymagań Dobrej Praktyki Wytwarzania, w którym w Aneksie 12 określono wymagania dotyczące odpowiedzialności, projektu i walidacji procesu, ustalania przestrzennego rozkładu dawki. Dokument ten zawiera również wymagania dotyczące niezbędnej dokumentacji. Sterylizacja radiacyjna polega na dostarczeniu do hermetycznie zapakowanego materiału odpowiedniej porcji energii przy pomocy promieniowania jonizującego typu elektromagnetycznego (promieniowanie lub X lub korpuskularnego

Ilość zaabsorbowanej energii w jednostce masy nazywamy dawką pochłoniętą. Jej jednostką jest grej (Gy) równy 1 J/kg. Podstawowa dawka sterylizacyjna to 25 kGy. Dawka jest najważniejszym i wystarczającym parametrem kontrolnym w procesie sterylizacji radiacyjnej, analogicznie jak temperatura w procesie tradycyjnej sterylizacji termicznej. Kontrola dozymetryczna stosowana w Stacji Sterylizacji Radiacyjnej obejmuje dwa etapy. Pierwszy etap przeprowadzany w fazie projektowania procesu dotyczy badania rozkładu dawki pochłoniętej w przygotowanym do sterylizacji materiale o ustalonej i ściśle przestrzeganej ilości tego materiału i jego ułożenie w pojemniku, drugi etap rutynowa kontrola podawanej dawki w trakcie napromieniowania każdej partii materiału. Stosując promieniowanie jonizujące, zwłaszcza typu korpuskularnego (elektrony), nie można napromieniować grubych, w porównaniu z zasięgiem tego promieniowania, obiektów w sposób jednorodny. Wynika to z samej natury oddziaływania promieniowania z materią, promieniowanie korpuskularne jest bardzo silnie pochłaniane przez materię, stąd jego niewielki zasięg i szybki zanik w trakcie przechodzenia przez materiał. Do rutynowej dozymetrii stosowane są kalorymetry grafitowe. Jest to detektor bezwzględny (absolutny), niewymagający kalibracji względem innego dozymetru. Pomiar polega na określeniu ciepła wydzielonego przez promieniowanie pochłonięte w objętości (masie) kalorymetru. Na podstawie oporności termistora przed i po napromienieniu z krzywej kalibracyjnej danego kalorymetru wyznaczono przyrost temperatury a następnie dawkę pochłoniętą.

Aby zapobiec możliwości pomylenia wyrobów napromieniowanych z nienapromieniowanymi, na każde opakowanie sterylizowanego materiału

nakleja się wskaźniki, które w wyniku obróbki radiacyjnej zmieniają wyraźnie barwę z żółtej na czerwoną. Mechanizm zjawiska opiera się na zmianie koloru indykatora kwasowo-zasadowego pod wpływem radiolitycznie uwolnionego chlorowodoru (podobnie jak papierki lakmusowe reagujące zmianą barwy na zakwaszenie roztworu). Zmiana barwy wskaźnika jest dla odbiorcy wizualnym (i przekonywującym) dowodem, że dane opakowanie przeszło pod wiązką szybkich elektronów.

System Zarządzania Jakością zgodny z wymaganiami normy PN EN ISO 13485:2005. Po spełnieniu wszystkich warunków i procedur stacja otrzymała certyfikat wydany przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji PCBC (rys. 3.6). Dodatkowo wszystkie wykonywane czynności i procedury obowiązujące w stacji są zgodne z normą PN EN ISO 11137:2007 dotyczącą sterylizacji radiacyjnej. W ramach Stacji Sterylizacji działają dwa zespoły: Pracownia Sterylizacji Radiacyjnej (PSS) oraz Pracownia Eksploatacji Akceleratorów (PEA).



Rys. 3.6. Certyfikat ISO systemu zarządzania w zakresie projektowania i przeprowadzania procesów napromieniowania wyrobów medycznych

3.2. Materiały opakowaniowe

Podstawowym zadaniem opakowania jest ochrona właściwości oferowanego wyrobu, przy jednoczesnym zachowaniu pełnego bezpieczeństwa dla konsumenta, odpowiednich walorach estetycznych, a w obecnym handlu również możliwość umieszczenia i odczytu kodu kreskowego oraz informacji o produkcie. Właściwości te powinny być zachowane również po zapakowaniu towaru, i ewentualnej dalszej obróbce technologicznej. Opakowanie stosuje się w postaci pudeł, pojemników, butelek, folii, tacek, gąbek, pianek, itp. Tradycyjnymi materiałami polimerowymi są polietylen (PE), polipropylen (PP), polistyren (PS) poli(etylen-co-octan winylu) (EVA), poli(tereftalan etylenu) (PET), itp.

W związku z narastającym problemem zanieczyszczenia środowiska przez odpady materiałów polimerowych w ciągu dwóch ostatnich dekad obserwuje się wzmożone zainteresowanie zastępowaniem tradycyjnych materiałów polimerowych otrzymywanych na bazie poliolefin przez materiały biodegradowalne. Do wytwarzania takich materiałów wykorzystuje się surowce ze źródeł odnawialnych ale też surowce petrochemiczne. Biodegradacja polimerów naturalnych może następować w ciągu kilku lat, podczas gdy biodegradacja klasycznych polimerów wymaga kilkuset lat.

Rynek współczesny oferuje szereg handlowych biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Najczęściej wykorzystywane są materiały plastyczne wytwarzane na bazie polilaktydu (PLA, PLLA) i skrobi termoplastycznej. W skład wielu handlowych materiałów opartych na mieszaninach polimerów (blendach) wchodzi skrobia, chitozan, kazeiny, alkohol poli(winyłowy) lub alifatyczno-aromatyczne ko-poliestry. Rosnącym zainteresowaniem cieszą się laminaty, złożone z różnych polimerów, Można dzięki temu osiągnąć n.p. odpowiednią zgrzewalność i właściwości mechaniczne przy uniknięciu przechodzenia do zapakowanego wyrobu mobilnych składników z dalszych warstw folii laminowanych.

Otrzymywanie nowych materiałów biodegradowalnych na bazie surowców naturalnych (polisacharydów, białek, kwasów tłuszczowych, itp.) jest obecnie eksponowanym kierunkiem badawczym. Materiały takie mają jednak często gorsze właściwości w porównaniu do klasycznych polimerów. W celu poprawienia tych właściwości stosowane są różne strategie, takie jak mieszanie kilku polimerów, wprowadzanie cząstek bądź nanocząstek mineralnych lub organicznych, modyfikacja chemiczna bądź fizyczna substratów lub uzyskanych folii czy metalizowanie powierzchni.

Wiele materiałów jest przedstawiana jako oferta dla produktów żywnościowych. W przypadku opakowań przeznaczonych dla żywności, jak też dla farmaceutyków, szczególnie istotne jest bezpieczeństwo materiału opakowania dla przechowywanego produktu. Opakowanie powinno chronić żywność przed zanieczyszczeniem (mikrobiologicznym, toksykologicznym,

chemicznym, itp.) jak też zapobiegać niekorzystnemu wpływowi atmosfery (utlenianiu, wysychaniu, nawilżaniu). Podstawową kwestią jest uniknięcie migracji składników opakowania do zapakowanego wyrobu.

Wysiłki zmierzające do ochrony środowiska naturalnego ukierunkowane są również na zastępowanie procesów wykorzystujących toksyczne chemikalia przez bardziej przyjazne dla środowiska “zielone” technologie. Zastosowanie promieniowania jonizującego do modyfikacji zarówno poliolefin jak też biodegradowalnych polimerów syntetycznych oraz naturalnych polimerów wywodzących się ze źródeł odnawialnych okazało się perspektywiczną możliwością otrzymywania i modyfikacji materiałów opakowaniowych. Metody te mogą zastąpić metody chemiczne bądź enzymatyczne. Wynika to z faktu, że możliwe jest zainicjowanie procesów degradacji, utlenienia, sieciowania bądź szczepienia rozmaitych monomerów metodą radiacyjną.

3.2.1. Optymalizacja właściwości użytkowych materiałów opakowaniowych, polimery biodegradowalne i naturalne, tanie materiały opakowaniowe

Dzięki zastosowaniu metod radiacyjnych można modyfikować zarówno “objętościowe” właściwości polimerów jak też, w przypadku folii opakowaniowych, ich właściwości powierzchniowe. W przypadku poliolefin dąży się czasem do nadania powierzchni lepszej zwilżalności. Sieciowanie radiacyjne polisacharydów czy białek nie wymaga wprowadzenia drogich lub szkodliwych czynników sieciujących. W przypadku polimerów naturalnych (charakteryzujących się na ogół odpowiednią wytrzymałością i barierowością wobec tlenu), działania takie zmierzają do podwyższenia niewystarczającej elastyczności i barierowości wobec wilgoci. Można również modyfikować zdolność do biodegradacji. Zastosowanie do modyfikacji opakowania dawki sterylizacyjnej umożliwia otrzymanie w jednym procesie technologicznym sterylnej opakowania o ulepszonych właściwościach. Sieciowanie radiacyjne umożliwiło, na przykład, otrzymywanie dobrej jakości pianek na bazie skrobi i PVA, jak też folii na bazie kazeinianów (wynałazki te zostały skomercjalizowane). Natomiast degradacja i towarzyszące jej utlenianie, zainicjowane radiacyjnie okazały się przydatne w przypadku folii otrzymywanych na bazie skrobi jako podstawowego składnika. Szereg źródeł wskazuje na poprawę po napromieniowaniu właściwości folii wytwarzanych na bazie pektyn, skrobi lub chitozanu.

Innym przykładem jest znaczna poprawa właściwości folii biodegradowalnych uzyskana dzięki radiacyjnemu szczepieniu odpowiednich monomerów (np. silanu lub HEMA) (na powierzchni folii lub na jednym ze składników nanokompozytów) lub kompatybilizacji powierzchni polimer-nanocząstka w układach nanokompozytowych. Warto jednocześnie wspomnieć, że preparatykę nanocząstek metali, jak też nanocząstek

polisacharydowych czy białkowych można realizować na drodze radiacyjnej. Przeprowadzono uwiecznione powodzeniem próby otrzymywania i modyfikacji z wykorzystaniem metod radiacyjnych **tanich materiałów opakowaniowych** na bazie produktów ubocznych lub odpadowych przemysłów rolnych i spożywczych (np. wytwarzanych w nadmiarze skrobi i celulozy, a również słomy, trocin, łupin, muszli, serwatek, odpadów mięsnych, rybnych, itp.).

3.2.2. Opakowania aktywne i inteligentne

Najnowszym, szybko obecnie rozwijającym się kierunkiem w opakowalnictwie jest otrzymywanie opakowań aktywnych i inteligentnych. Opakowania aktywne bezpośrednio przyczyniają się do poprawienia jakości, bezpieczeństwa i trwałości żywności dzięki obecności składników o właściwościach mikrobójczych lub antyoksydacyjnych, leków, środków zapachowych, pigmentów, itp.. Składniki takie można wprowadzać w trakcie syntezy (z możliwością późniejszego szczepienia); można je również szczepić na powierzchni opakowania. Procesy szczepienia można inicjować radiacyjnie. Napromieniowanie takich materiałów umożliwia również modyfikację aktywności i szybkości uwalniania składnika aktywnego z opakowania, co jest istotne dla wydłużenia czasu przydatności do spożycia. Opakowania inteligentne charakteryzuje dodatkowo zmiana, np. barwy, związana ze zmianami środowiska w opakowaniu, np. z pojawieniem się tlenu, spowodowanym wyczerpaniem się antyoksydanta. Zmiana taka informuje bezpośrednio o zakończeniu przydatności wyrobu do spożycia.

Przytaczane są informacje o zaszczepieniu z zastosowaniem metod radiacyjnych czynników mikrobójczych, antyoksydacyjnych i innych na handlowych polietylenach stosowanych w przemyśle spożywczym, jak też na foliach otrzymywanych na bazie szeregu polimerów naturalnych i biodegradowalnych. Z kolei zaszczepienie na polietylenie polifenoli umożliwiło otrzymanie opakowań aktywnych i inteligentnych, monitorujących utlenianie zapakowanych produktów. Specyficzną formą opakowań żywności są powłoki biodegradowalne i jadalne, którymi bezpośrednio pokrywa się żywność. Wprowadzenie do nich cząstek lub zastosowanie budulcowego polimeru o działaniu bioaktywnym pozwala otrzymać opakowanie aktywne. Dzięki napromieniowaniu uzyskano zwiększenie aktywności mikrobójczej lub antyoksydacyjnej materiałów powłokowych otrzymywanych na bazie chitozanu i karagenów.

3.2.3. Opakowania i powłoki produktów poddawanych sterylizacji lub utrwalaniu na drodze radiacyjnej

Rozwój metod radiacyjnych higienizacji żywności i farmaceutyków, jak też sterylizacji wyrobów medycznych, wytworzył potrzebę przetestowania

materiałów opakowaniowych pod kątem bezpieczeństwa dla zapakowanej żywności i leków, jak też trwałości poszczególnych komponentów opakowania po sterylizacji. Wytypowano na tej podstawie szereg materiałów polimerowych, które mogą być stosowane dla napromieniowanej żywności. Zalecać można w tym celu np. polietylen i jednoosiowo wyciągany polipropylen. Jednak również inne materiały, w tym polimery biodegradowalne, charakteryzuje odpowiednio wysoka odporność radiacyjna. Poszukiwanie nowych, odpornych radiacyjnie kompozycji bazujących na polimerach naturalnych jest obecnie jednym z istotnych kierunków badawczych. Obecnie niektórych krajach proponuje się też higienizację produktów żywnościowych powlekanych warstwami polimerowymi.

Zastosowanie niskoenergetycznego promieniowania elektronowego umożliwi przygotowanie powierzchni materiałów polimerowych, tak że łatwiejszym staje się wykonywanie na tych powierzchniach nadruków oraz ich powlekanie, co umożliwi uzyskiwanie opakowań dekoracyjnych. Za pomocą metody radiacyjnej można też poprawić adhezję klejów do materiału opakowania, co ułatwia umieszczanie na nim nalepek. Jak się wydaje radiacyjna funkcjonalizacja powierzchni może być ponadto wykorzystana do ułatwienia laminowania i metalizowania materiałów opakowaniowych. Odrębnym zagadnieniem jest otrzymywanie utwardzanych na drodze radiacyjnej szybko schnących tuszy i pigmentów. Usprawnienie obróbki powierzchniowej opakowań nie tylko poprawia ich funkcjonalność i ułatwia umieszczenie na nich odpowiednich informacji, ale również zwiększa ich atrakcyjność dla konsumentów.

Zastosowanie technik radiacyjnych może być wykorzystywane do poprawy właściwości i funkcjonalności opakowań wytwarzanych na bazie polimerów syntetycznych (poliolefin i polimerów biodegradowalnych) oraz polimerów naturalnych. Dotyczy to materiałów przeznaczonych dla żywności i farmaceutyków, jak również materiałów opakowaniowych dla produktów przeznaczonych do higienizacji radiacyjnej. Technologie radiacyjne mogą wspierać tworzenie i modyfikację nowej generacji nanokompozytowych materiałów opakowaniowych, w tym opakowań aktywnych. Mogą również modyfikować biodegradowalność opakowania oraz wspierać jego rolę marketingową. Dzięki wykorzystaniu technik radiacyjnych można również zagospodarować produkty uboczne i odpadowe przemysłów rolnych i spożywczych. Techniki radiacyjne są obecnie w praktyce wykorzystywane do modyfikowania właściwości opakowań. Prace badawcze w zakresie prezentowanej tematyki mają jednak nadal wysoce rozwojowy charakter.

3.3. Ochrona środowiska

3.3.1. Wspomaganie procesu oczyszczania ścieków z procesu Solvay'a

Proces Solvay'a znany również jako metoda amoniakalna, ze względu na wykorzystanie amoniaku w procesie produkcyjnym, jest jedną z głównych metod otrzymywania sody [3.50-52]. Metoda ta wyparła stosowana wcześniej metodę Leblanca ze względu na generowane przez nią olbrzymie ilości odpadów (w tym chlorowódor oraz siarczek wapnia, który pod wpływem kwaśnych deszczy przechodzi w siarkowódor). Jediną realną alternatywą jest wydobywanie natronu, szczególnie tam, gdzie produkcja sody metodą Solvay'a jest zabroniona. Sam proces Solvay'a chociaż bardziej ekologiczny w stosunku do wypartej przez siebie metody Leblanca, to jednak także wymaga dużej ilości surowców oraz generuje duże ilości odpadów, w dodatku zanieczyszczonych chlorkami, co dodatkowo czyni je szkodliwymi dla środowiska. Aby wyprodukować 1 tonę sody metodą Solvaya należy zużyć 1,7 tony chlorku sodu, 1,4 tony kamienia wapiennego oraz 0,6 tony węgla ilość odpadów natomiast, która powstaje w tym czasie w procesie to 10 m³ słonych ścieków oraz 1,7 tony odpadów stałych.

Opis procesu Solvay'a

W procesie niezbędny jest chlorek sodu wprowadzany do układu w postaci solanki surowej, która powstaje poprzez ługowanie podziemnych pokładów wodą. Wydobywany roztwór o stężeniu około 310 g/L NaCl zawiera wiele zanieczyszczeń w tym także jony wapnia i magnezu, które z punktu widzenia procesu są szkodliwymi zanieczyszczeniami, które powodują osadzanie się trudno rozpuszczalnych soli na aparatach produkcyjnych oraz pogarszają rozpuszczalność amoniaku w solance. Przykładowy skład solanki surowej podano w tabeli 3.1.

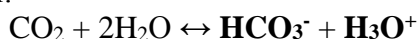
Tabela 3.1. Przykładowy skład solanki surowej stosowanej w przemyśle sodowym

Jon	Stężenie [g/dm ³]
Na ⁺	120,93
K ⁺	1,075
Ca ²⁺	0,81
Mg ²⁺	0,32
Cl ⁻	188,47
SO ₄ ²⁻	1,65
CO ₃ ²⁻	0,18

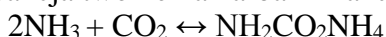
Oczyszczanie solanki polega na dodawaniu do niej roztworu węglanu sodu oraz mleka wapiennego. Skutkuje to wytracaniem się osadów z wodorotlenku magnezu oraz węglanu wapnia. W trakcie oczyszczania solanki generowany jest jeden z dwóch typów odpadów. Kolejnym etapem jest wypalanie kamienia wapiennego w celu uzyskania wapna palonego oraz dwutlenku węgla.



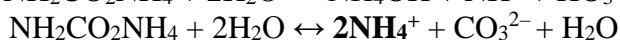
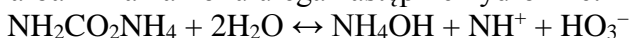
Uzyskany w ten sposób tlenek wapnia poddany zostaje reakcji z wodą w lasowniku wapnia z utworzeniem mleka wapiennego. Pierwszym etapem w procesie Solvay'a jest wysycanie oczyszczonej już solanki amoniakiem. Następnie następuje wysycanie roztworu dwutlenkiem węgla w kolumnach karbonizacyjnych, co skutkuje wytrącaniem się wodorowęglanu sodu. Dwutlenek węgla potrzebny do tego procesu pozyskiwany jest z wypalania kamienia wapiennego oraz z procesu kalcynowania. Na początku dwutlenek węgla ulega hydratacji:



Równolegle zachodzi reakcja tworzenia karbaminianu amonu:



Wytworzony karbaminian amonu ulega następnie hydrolizie:



Z powodu występowania jonów wodorowęglanowych oraz kationów sodowych w roztworze wytrąca się osad wodorowęglanu sodu. Amoniak obecny w mieszaninie wiąże chlorowodór w postaci chlorku amonu utrzymując pH na odpowiednio wysokim poziomie i tym samym umożliwiając wytrącanie się wodorowęglanu sodu. Z kolumn karbonizacyjnych wypływa zawiesina wodorowęglanu sodu która następnie zostaje odfiltrowana z ługu macierzystego na prasach filtracyjnych. Stamtąd trafia do suszarni, gdzie ulega suszeniu oraz kalcynowaniu, czyli termicznemu rozkładowi według następującego równania:



Uzyskuje się w ten sposób węglan sodu jako produkt docelowy. Ług macierzysty zawierający związki amoniaku (NH_4)₂CO₃, NH₄HCO₃, NH₄OH, NH₄Cl po filtracji kierowany jest do instalacji do regeneracji amoniaku, w której skład wchodzi: aparat do sporządzania mleka wapiennego, wymienniki ciepła oraz kolumny odpędowe. Ług macierzysty jest następnie poddawany odpowiedniej obróbce mającej na celu odzysk amoniaku po czym już jako zawiesina podestylacyjna jest odprowadzana z instalacji jako odpad.

Szlam z procesu oczyszczania solanki

Na odpad z procesu oczyszczania solanki surowej składają się głównie węglan wapnia oraz wodorotlenek magnezu oraz pewna część solanki. Odpad ten po opuszczeniu osadników kierowany jest na składowisko w pobliżu zakładu produkcyjnego lub też wyrzucany do jezior lub mórz, powodując ich silne zanieczyszczenie. Na 1 tonę sody uzyskuje się około 20-25 kg suchej masy natomiast w ciągu roku powstaje ich około 200 tys. ton. Składowane

odpady po wyschnięciu mogą się pylić, co z kolei jest uciążliwe dla mieszkańców pobliskich terenów i może powodować problemy zdrowotne. Chlorek sodu z osadów może przedostawać się do wód gruntowych także powodując ich zanieczyszczenie. Skład szlamu z procesu oczyszczania solanki przedstawiono w tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Skład szlamu uzyskiwanego w procesie oczyszczania solanki surowej

Składnik	Zawartość [% wag.]
CaCO ₃	45
Mg(OH) ₂	11
NaCl	11
H ₂ O	33

Zawiesina podestylacyjna

Zawiesina ta jest uzyskiwana w procesie regeneracji amoniaku i powstaje jej 9-10 m³ na 1 tonę sody. Zawiera ona duże ilości chlorku wapnia oraz nieprzereagowany chlorek sodu i resztki amoniaku w postaci roztworu wodnego. Zawiera ona także część stałą (w ilości około 20 kg/m³ zawiesiny), która zawiera wodorotlenek wapnia i magnezu a także węglan i siarczan wapnia. Skład zawiesiny umieszczono w tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Skład zawiesiny podestylacyjnej

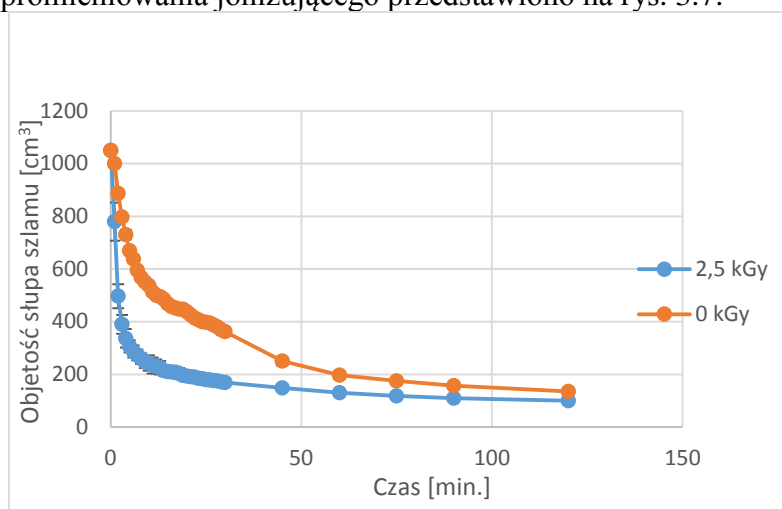
Składnik	Zawartość [% wag.]
NaCl	4,9 (ok. 55 g/L)
CaCl ₂	9,8 (ok. 110 g/L)
NH ₃	b.d.
Ca(OH) ₂	0,6
CaCO ₃	0,9
CaSO ₄ •2H ₂ O	<0,1
SiO ₂	<0,3
H ₂ O	83,5

Zawiesina ta jest filtrowana na prasach filtracyjnych. Oddzielona faza ciekła kierowana jest do wód powierzchniowych lub kanalizacji jako ściek natomiast osad jest składowany. Bywa też tak że zawiesina w całości zrzucana jest do wód powierzchniowych co powoduje znaczne zasolenie (w przypadku rzek i jezior) oraz zanieczyszczenie dna zbiorników wodnych fazą stałą.

Jednym z możliwych zastosowań praktycznych omawianych odpadów jest ich wykorzystanie jako mineralnych nawozów rolniczych. Nawozy takie służą do podnoszenia odczynu pH gleb oraz ich mineralizacji. Odpady z procesu Solvay'a zawierają zbyt duże ilości chlorku sodu, aby można je było stosować jako nawozy bez obróbki mającej na celu obniżenie zawartości NaCl do poziomu bezpiecznego dla roślin.

Efekty badań nad obróbką radiacyjną szlamu z procesu oczyszczania solanki

Aby określić działanie promieniowania jonizującego w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej oraz we współpracy z Uniwersytetem im. Mikołaja Kopernika w Toruniu przeprowadzono badania w skali laboratoryjnej z wykorzystaniem solanki surowej z zakładów sodowych w Inowrocławiu należących do grupy Ciech S.A. W laboratorium przeprowadzono proces oczyszczania solanki metoda wapienno – sodową. Otrzymana zawiesinę wodorotlenku magnezu oraz węglanu wapnia w solance oczyszczonej poddano promieniowaniu jonizującemu z wykorzystaniem źródła kobaltowego Gamma Chamber 5000 napromieniowując próbkę dawką 2,5 kGy. Po napromieniowaniu próbek zmierzono szybkość sedymentacji za pomocą lejów Imhoffa, którą następnie porównano ze zmierzoną w ten sam sposób szybkością sedymentacji zawiesiny nie poddanej działaniu promieniowania jonizującego. Zauważono zarówno znaczne zwiększenie szybkości sedymentacji w stosunku do próbki nienapromieniowanej jak również wytworzenie się wyraźnych, kilkumilimetrowych aglomeratów. Opisany efekt przypominał skutki dodania koagulanta żelazowego Fe^{3+} do zawiesiny i świadczy o obniżeniu potencjału ζ badanej zawiesiny. Efekty działania promieniowania jonizującego przedstawiono na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Wyniki badań szybkości sedymentacji zawiesiny z procesu oczyszczania solanki surowej metodą wapienno – sodową – dane dla próbki napromieniowanej dawką 2,5 kGy oraz nienapromieniowanej.

Literatura

- [3.50]. *Technologia sody – praca zbiorowa*. (1958). Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Techniczne.
- [3.51]. Steinhauser, G. (2008). Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments. *J. Clean. Prod.*, 16, 833-841.
- [3.52]. Najmrodzki, A. (2016). *Oczyszczanie solanki z zagospodarowaniem technik radiacyjnych*. Praca magisterska, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń.

3.3.2. Wykorzystanie odpadów przemysłu papierniczego i innych odpadów, zawierających celulozę

Biomasa bogata w lignocelulozę jest trudno rozkładalnym odpadem pochodzącym z różnych gałęzi przemysłu: rolno-spożywczego, papierniczego, drzewnego. Naturalne polimery, w których skład wchodzi celuloza oraz lignina stanowią jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup związków na ziemi. Szacuje się, że nowe produkty wytwarzane z biomasy będą stopniowo zastępowały produkty wytwarzane z surowców kopalnych kreując nowy rynek bioproduktów i biosług – biogospodarkę. Według danych OECD, do 2030 r. procesy konwersji surowca biologicznego będą stanowiły około 25% sektora biomateriałów w rynku światowym. Z kolei, w Unii Europejskiej prognozuje się, że do 2025 r. sfera produkcji wynikająca z przetwórstwa biomasy będzie stanowiła 25% rynku, a szacowana wyłącznie produkcja bioetanolu wytwarzanego przy konkurencyjnych kosztach będzie wynosiła 75 mld litrów.

Surowce lignocelulozowe

Naturalnym źródłem materiałów lignocelulozowych są lasy. Ze względu na długi czas niezbędny do odtworzenia drzewostanu jako źródła biomasy lignocelulozowej wskazuje się uprawy roślin drzewiastych o krótkiej rotacji oraz lignocelulozowe odpady przemysłowe i poużytkowe. Szczególny potencjał związany z rozwojem biogospodarki przypisuje się przetwórstwu biorafineryjnemu masy lignocelulozowej pozyskiwanej zarówno z produkcji pierwotnej (nie konkuruje z produkcją żywnościową, możliwość wykorzystania gruntów marginalnych) jak i ze źródeł wtórnych. Według raportu EUwood (2010) [3.53] rynek biomasy lignocelulozowej w UE wynosi około 1 mld m³, z czego 30% stanowi biomasa ze źródeł pozaleśnych. Prognozy na rok 2020 i 2030 zakładają zwiększenie produkcji biomasy drzewnej odpowiednio dla wymienionych lat o 5.4 i 11.2%, przy czym wzrost ma wynikać ze wzrostu ilości biomasy pozaleśnej, przy relatywnie stałym udziale biomasy leśnej na poziomie ok. 680 mln m³. Procesy wytwarzania bioproduktów z masy lignocelulozowej są aktualnie priorytetami strategicznych narodowych programów badawczych w wielu krajach UE (np.

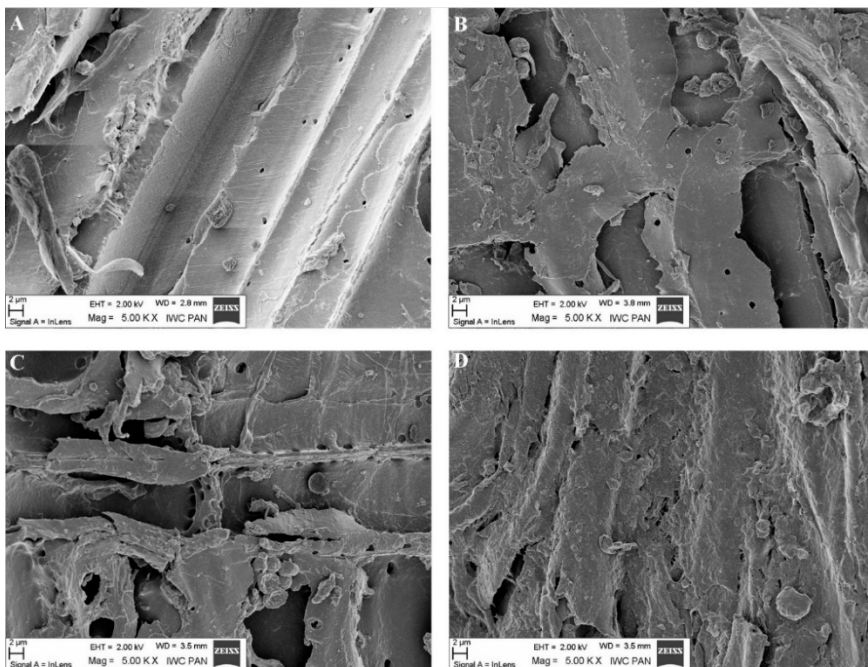
Niemcy, GB, Holandia, kraje skandynawskie) i świata (np. USA, Kanada, Brazylia), jak i rosnącego zainteresowania rynku.

W procesach biorafineryjnych, analogicznych do procesów rafinerii petrochemicznej, wytwarza się szereg bioproduktów, w tym biochemikalia, biomateriały, biopaliwa i bioenergie. Wśród możliwych do uzyskania bioproduktów z masy lignocelulozowej należy wymienić bioetanol i półprodukty chemiczne (platformy chemiczne), substancje pochodne celulozy, zaś wśród przyszłych produktów odpowiednio: nutraceutyki, metanol, polimery, emulgatory, antyoksydanty, bionawozy, dodatki paszowe, i inne. Z punktu widzenia rozwoju biogospodarki istotny jest także rynek biouслуг. Przetwórstwo biomasy w biorafinerii generuje produkty i odpady, które mogą być wykorzystane w celach energetycznych, a ostatecznie recyrkulowane w celu odtworzenia zasobów środowiskowych. Szczególny potencjał rozwojowy przypisuje się koncepcji zintegrowanej biorafinerii przy założeniu zamkniętego obiegu materii i energii.

Radiacyjna modyfikacja surowców lignocelulozowych do zastosowań biorafineryjnych

Materiały lignocelulozowe w procesie biorafinacji poddawane są obróbce wstępnej z wykorzystaniem metod chemicznych, biologicznych i fizycznych. Głównym problemem w procesie jest rozbicie struktury lignocelulozy i uwolnienie cukrów prostych. Zastosowanie procesów wstępnej obróbki (np. mielenie, hydroliza kwasowa, napromieniowywanie) materiałów lignocelulozowych ma na celu obniżenie stopnia krystaliczności, zwiększenie reaktywności, obniżenie średniego stopnia polimeryzacji oraz poprawienie rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych i nieorganicznych [3.54].

Metoda radiacyjna jest jedną z fizycznych metod obróbki wstępnej. Badania w zakresie oddziaływania promieniowania elektronowego na materiał lignocelulozowy zapoczątkowane zostały w 1952 r. przez Saemana i Millett [3.55], którzy badali wpływ wiązki elektronów na rozkład celulozy, w celu przygotowania surowca celulozowego do hydrolizy enzymatycznej. Od 1978 r., dzięki pracom Kumakury [3.56], tematem tym zainteresowano się ponownie, a prace nad radiacyjną metodą obróbki wstępnej zostały zintensyfikowane. Rozpoczęto badania nad różnymi surowcami, stosując różne dawki promieniowania i kombinacje metod obróbki wstępnej. Napromieniowanie silnie wpływa na wszystkie materiały roślinne, powodując szereg zmian parametrów fizykochemicznych, zmienia rozpuszczalność, powodując jej wzrost w gorącej wodzie i etanolu. Napromieniowanie powoduje zmiany strukturalne w materiale lignocelulozowym. Objawia się to rosnącą, wraz ze wzrostem dawki, dostępnością materiału dla rozpuszczalników oraz znaczącym wzrostem zdolność do hydrolizy.



Rys. 3.8. Zdjęcia powierzchni włókien wierzby napromieniowane dawkami A – kontrola, B – 25 kGy, B – 100 kGy, C – 300 kGy, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu.

W ramach Programu Strategicznego Narodowego Centrum Badań i Rozwoju PN. „Zaawansowane technologie pozyskiwania energii” Zadanie 4: „Opracowanie zintegrowanych technologii wytwarzania paliw i energii z biomasy, odpadów rolniczych i innych” w IChTJ prowadzone były badania zastosowania promieniowania jonizującego we wstępnej obróbce materiału lignocelulozowego w celu zwiększania wydajności hydrolizy. Otrzymane wyniki badań charakteryzowała różnorodność zmian zachodzących pod wpływem promieniowania, takich jak: wzrost ilości substancji ekstrahowanych w zimnej i gorącej wodzie, wzrost zawartości glukozy, spadek trwałości termicznej badanych materiałów świadczący o następującej degradacji, wzrost porowatości oraz wzrost średnicy porów (rys. 3.8). Zmiany powodują wzrost wydajności procesu hydrolizy enzymatycznej dzięki zwiększeniu dostępności materiału dla enzymów i ułatwieniu transportu produktów hydrolizy [3.57].

Główne zalety wstępnej obróbki materiałów lignocelulozowych za pomocą promieniowania jonizującego w postaci wiązki elektronów to łatwość prowadzenia procesu w skali przemysłowej oraz wysoka wydajność, możliwość prowadzenia procesu w sposób ciągły. Technologie radiacyjnej pozwalają na eliminację konieczności stosowania środków chemicznych dzięki czemu wywierają znacznie mniejszy negatywny wpływ na środowiska naturalne.

Radiacyjna modyfikacja mas celulozowych

Rzeczywiste nowoczesnych metod aktywacji masy celulozowej dla zwiększenia jej reaktywności stanowi jeden z ważnych aspektów w technologii jej przetwarzania. Wszystkie procesy przetwarzania celulozy na jej pochodne wymagają, oprócz zwiększenia reaktywności, odpowiedniego obniżenia średniego stopnia polimeryzacji dla uzyskania produktu o odpowiednich właściwościach przetwórczych czy użytkowych. Dotychczas najczęściej stosowaną metodą aktywacji masy celulozowej, połączonej z obniżeniem średniego stopnia polimeryzacji była jej alkalizacja (merceryzacja) za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego. W wyniku tego procesu otrzymuje się alkaliceleulozę. Tak aktywowana masa celulozowa stanowi materiał do otrzymywania rozpuszczalnej pochodnej celulozoksantogenu sodowego, służącego do wytwarzania włókien wiskozowych. Aktywacja masy celulozowej na drodze merceryzacji, jakkolwiek bardzo skuteczna jest mało ekonomiczna a ponadto prowadzi do powstania dużych ilości odpadów i ścieków.

Napromienianie mas celulozowych wiązką elektronów prowadzi do korzystnych modyfikacji ich struktury. Badania nad radiacyjną modyfikacją mas celulozowych wykonanych w ramach projektu badawczego 7 T08E03317 przez zespoły Instytutu Celulozowo-Papierniczego, Instytutu Włókien Chemicznych i Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej. W badanych masach zaobserwowano obniżenie stopnia polimeryzacji, lepkości granicznej i polidispersji. Wraz ze wzrostem dawki promieniowania jonizującego zaadsorbowanej w próbce następowało znaczne, pożądane obniżenie średniego stopnia polimeryzacji. Obserwowano nieznaczne obniżenie zawartości α -celulozy [3.58].

Radiacyjnie otrzymywane kompozyty polimerowe zawierające naturalne napełniacze lignocelulozowe (wood-plastic composites)

W ostatnich latach coraz większego znaczenia nabierają kompozyty na bazie polimerów termoplastycznych zawierające drewno, słomę pszeniczną, włókna lnu, konopi, juty i sizalu. Surowce pochodzenia naturalnego mogą nie tylko pełnić rolę napełniacza matrycy polimerowej, ale także wpływać na częściową biodegradację kompozytu. Kompozyty na bazie polimerów z drewnem (wood-plastic composites – WPC) od kilku lat są dynamicznie rozwijającym się rynkiem materiałów drewnopochodnych w USA, Kanadzie, Japonii i Europie. Tak duże zainteresowanie tymi kompozytami wiąże się z ich niską ceną, małą gęstością, dobrymi właściwościami mechanicznymi i dużą odpornością na czynniki atmosferyczne. Można je wytwarzać niemal wszystkimi znanymi technikami przetwórczymi, a obróbka gotowego wyrobu jest możliwa z użyciem metod i urządzeń stosowanych w obróbce drewna. Kompozyty te jednak są wrażliwe na wilgoć i temperaturę. Można je przetwarzać w temperaturach stosunkowo niskich. Atrakcyjność tego typu materiałów sprawia, że w chwili obecnej znajdują coraz większe zastosowanie

w różnych gałęziach gospodarki: budownictwie, przemyśle motoryzacyjnym i opakowaniowym. Przykładem mogą być koncerny motoryzacyjne, które prowadzą intensywne badania nad otrzymaniem materiałów kompozytowych, w których dotychczasowe komponenty syntetyczne (np. włókna szklane) będą zastąpione składnikami naturalnymi.

Techniki radiacyjne oferują nowe możliwości wykorzystania lignocelulozy w charakterze napełniacza kompozytów polimerowych. Włókna, wióry, trociny czy mączka powstające jako odpad przy przerobieniu drewna mogą stać się cennym surowcem, który po dodaniu do polimeru nadaje mu nowe, korzystne właściwości (polymer-based WPC). Natomiast zastosowanie w stosunku do tego typu materiałów promieniowania jonizującego często prowadzi do zwiększenia kompatybilności między fazą zdyspergowaną i matrycą, co w wielu przypadkach poprawia funkcjonalność otrzymanego produktu. Inną atrakcyjną metodą wykorzystywaną w przetwórstwie tworzyw sztucznych jest impregnacja rozdrobionej lignocelulozy monomerami, które w następstwie radiacyjnie inicjowanej polimeryzacji, tworzą kompozyty na bazie drewna (wood-based WPC). Obie metody nie wymagają stosowania wysokich temperatur czy toksycznych rozpuszczalników, a przy prowadzeniu procesu w optymalnych warunkach zapewniają jednorodność uzyskanego produktu. Dlatego otrzymywanie kompozytów lignocelulozy i polimerów z wykorzystaniem technik radiacyjnych jest procesem proekologicznym, wykorzystującym odpadowe surowce odnawialne i stanowi atrakcyjną alternatywę dla konwencjonalnych procesów chemicznych.

Literatura

- [3.53]. Mantau, U. *et al.* (2010). EUwood - Real potential for changes in growth and use of EU forests. Final report. Hamburg/Germany.
- [3.54]. Kumar, P, Barrett, D.M, Delwiche, M.J, & Stroeve, P. (2009). Methods for pre-treatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3713-3729.
- [3.55]. Saeman, J.F., & Millett, M.A. (1952). Effect of high-energy cathode rays on cellulose. *Ind. Eng. Chem.*, 44, 2848-2852.
- [3.56]. Kumakura, M., & Kaetsu, I. (1978). Radiation-induced decomposition and enzymatic hydrolysis of cellulose. *Biotechnol. Bioeng.*, 20, 1309-1315
- [3.57]. Migdał, W., Gryczka, U., Chmielewska, D., Antoniak, M., & Dubiel, M. (2015). Wydajność degradacji materiałów lignocelulozowych pod wpływem promieniowania jonizującego. W M.K. Łuczynski & J. Gołaszewski (Red.), *Biorafineryjne wytwarzanie paliw*

alternatywnych – uwarunkowania procesowe (s. 23-36). Olsztyn:
Wydawnictwo UWM.

- [3.58]. Iller, E., Kukielka, A., Stupińska, H., & Mikołajczyk, W. (2002).
Electron-beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for
production of derivatives. *Radiat. Phys. Chem.*, 63 (3-6), 253-257.

ENERGETYKA, PRZEMYSŁ PALIWOWY, GÓRNICtwo

**Jacek Palige, Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek,
Marcin Sudlitz, Tomasz Smoliński, Marcin Rogowski,
Yongxia Sun, Ewa Zwolińska, Urszula Gryczka**

4.1. Górnictwo węgla kamiennego i brunatnego

Jednym z podstawowych czynników rzutujących na bezpieczeństwo pracy w kopalniach węgla kamiennego jest monitoring izotopów promieniotwórczych a szczególnie radonu ^{222}Rn (produkt rozpadu w szeregu promieniotwórczym ^{238}U), który w postaci gazowej gromadzi się w powietrzu kopalnianym. Radon powstaje również z soli radu obecnych w wodach kopalnianych. Jako emiter cząstek alfa jest on szczególnie niebezpieczny, gdyż w czasie oddychania dostaje się do płuc, a jego pochodne będące metalami są deponowane w płucach, co stwarza zagrożenie dla zdrowia górników. Niebezpieczeństwo to może występować również w budynkach mieszkalnych, w zależności od użytego surowca budowlanego.

W IChTJ opracowano dwa typy przyrządów zgodnie z wymogami normy ATEX do pomiaru radonu w powietrzu – radiometry górnicze – pozwalają na prowadzenie długookresowych pomiarów zmian stężenia radonu w powietrzu i zmian jego stężenia w wyrobiskach górniczych oraz budynkach mieszkalnych. W oparciu o wyniki pomiarów regulacji podlega system wentylacji kopalni i budynków.



Rys. 4.1. Spektrometr Perkin Elmer–Guardian 14–14 do pomiaru zawartości trytu w próbkach wody

Dla potrzeb krajowego górnictwa węgla brunatnego opracowano izotopowe metodyki pozwalające na ocenę gospodarki wodnej w otoczeniu dużych kopalni odkrywkowych węgla brunatnego oraz ich wpływu na środowisko naturalne. Z wykorzystaniem metodyki pomiaru trytu, izotop wodoru H-3, określane są intensywności kontaktów i wymian wód podziemnych i powierzchniowych. Z wykorzystaniem technik dozowania znaczników do odwiertów i piezometrów określane są intensywności i kierunki przepływu wód podziemnych w otoczeniu kopalni odkrywkowej, co pozwala na ocenę wpływu kopalni na środowisko. Opracowane metodyki wykorzystywane są przez Kopalnie Węgla Brunatnego Bełchatów do oceny wpływu odkrywek "Bełchatów" i "Szczerców" na środowisko naturalne oraz na stan wód w otoczeniu kopalni (skład chemiczny, kierunki i intensywności przepływu itp.).

Radiometr górniczy

Radiometr górniczy przeznaczony jest do szybkich pomiarów energii potencjalnej alfa oraz stężenia produktów rozpadu radonu-222 w kopalniach, gdzie niebezpieczeństwo występowania stężenia radonu jest szczególnie wysokie (rys. 4.2). Pomiar energii potencjalnej alfa i stężenia produktów rozpadu radonu pozwala na szybką ocenę sprawności wentylacji i przewietrzania kopalni i związanej z tym możliwości zapobieżenia radiacyjnemu zagrożeniu zdrowia górników. Radiometr przystosowany jest do pracy w ciężkich warunkach kopalń węgla, metali i surowców chemicznych, które zaliczane są do pierwszej kategorii zagrożenia metanowego. Radiometr otrzymał certyfikat Wyższego Urzędu Górniczego nr GX-195/95.



Rys. 4.2. Radiometr górniczy R – GR 40 do pomiaru stężenia radonu w powietrzu

Zestaw do długookresowych pomiarów zmian stężenia radonu

Zestaw do długookresowych pomiarów zmian stężenia radonu w wyrobiskach górniczych i w powietrzu glebowym (rys. 4.3). Zestaw składa się z dwu części: sondy radonowej SRDN2 i programatora sondy PSR1. Sonda po

zaprogramowaniu pracuje samodzielnie bez programatora. Konstrukcja zestawu pozwala na pracę w trudnych warunkach kopalnianych i terenowych.



Rys. 4.3. Zestaw do długookresowych pomiarów zmian stężenia radonu z sondą SRDN2

4.2. Górnictwo metali kolorowych

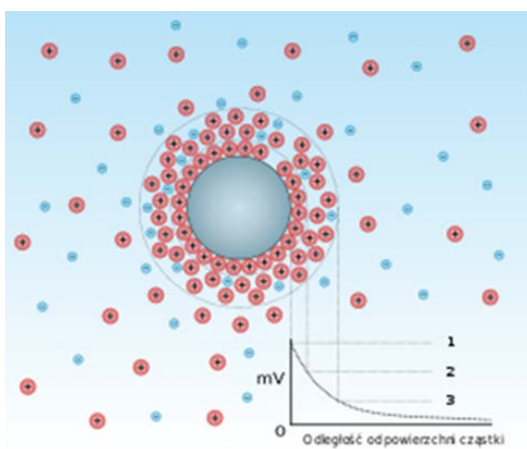
4.2.1. Wspomaganie procesu sedymentacji w strumieniach odpadów poflotacyjnych

Składowisko odpadów Żelazny Most (rys. 4.4) powstało w drugiej połowie lat 70-tych w okolicy Wrocławia w celu składowania odpadów poflotacyjnych powstających w procesie oczyszczania rud miedzi [4.1-3]. Obecnie składowisko rozciąga się na powierzchni 1394 ha a objętość odpadów zdeponowanych do tej pory to 476,8 mln m³ (stan na 2010 r.). Produkcja odpadów na poziomie 30 mln ton rocznie po 40 latach powoduje problem w postaci niedostatku miejsca na dotychczasowym składowisku. Dalsze podnoszenie wysokości zapór nie może odbywać się w nieskończoność oraz podnosi ryzyko katastrofy. Ewentualne przerwanie wałów składowiska spowodowałoby rozlanie się odpadów po okolicznych miejscowościach, co skutkowałoby stratami materialnymi a nawet ofiary śmiertelne. Z kolei zwiększenie powierzchni będzie oznaczało konieczność zalewania kolejnych terenów.



Rys. 4.4. Widok na składowisko odpadów poflotacyjnych Żelazny Most

Jedną z możliwych dróg jest usuwanie części wody ze zgromadzonych przez lata zawieszin odpadowych co pozwoli zmniejszyć ich objętość a dodatkowo umożliwi zawracanie większej ilości wody do procesu dając dodatkowe oszczędności. Jednakże zdawanie się na naturalną sedymentację może okazać się niewystarczające ze względu na podwójną warstwę elektryczną charakteryzowaną potencjałem elektrokinetycznym (potencjałem dzeta) powodującą, że cząstki zawiesziny nie mogą zbliżyć się do siebie na odległość oddziaływania sił Van Der Waalsa–Londona i ich wzajemne przyciąganie. Na rys. 4.5 przedstawiono schemat warstwy podwójnej, na którym zaznaczono obszar występowania potencjału dzeta.



Rys. 4.5. Schemat warstwy podwójnej, na którym zaznaczono obszar występowania potencjału dzeta

Zwykle w celu zneutralizowania ładunku na powierzchni ziaren i tym samym obniżenia potencjału elektrokinetycznego stosuje się koagulanty jonowe będące kationami metali np. Fe^{3+} lub Al^{3+} . Metoda ta jednak wymaga wprowadzenia dodatkowych substancji do zawiesziny, co nie zawsze jest korzystne. Aby polepszyć sedymentację można także zastosować

promieniowanie jonizujące. Na ogół promieniowanie jonizujące stosuje się w obróbce ścieków komunalnych w celu ich higienizacji (likwidacji drobnoustrojów oraz pasożytów i ich jaj) oraz usuwania pewnych szkodliwych, często bardzo trwałych w środowisku naturalnym, związków chemicznych, których usunięcie innymi metodami jest trudne lub niemożliwe. Bywa także, że promieniowanie jonizujące stosowane jest także w celu przyspieszenia sedymentacji zawiesin. Przykładem może być praca Teruko Sawai i in. [4.4], gdzie badano wpływ promieniowania jonizującego na szybkość sedymentacji oraz zmniejszenie objętości szlamu względem części klarownej. Napromieniowanie dawkami od 1,7 kGy do nawet 30 kGy powodowało obniżenie wysokości słupa szlamu oraz uzyskanie większej ilości cieczy klarownej nad osadem. Promieniowanie jonizujące powodowało także obniżenie potencjału elektrokinetycznego. Można także wspomnieć o polskim opisie patentowym z 1978 roku o sposobie uzdatniania wody pitnej oraz oczyszczaniu ścieków i wód dołowych z pomocą wymuszonej sedymentacji wywołanej promieniowaniem jonizującym autorstwa J. Makowskiego oraz A. Brzezińskiej [4.5]. W opisie tym autorzy stwierdzają, że przyczyną wymuszonej sedymentacji jest obniżenie potencjału elektrokinetycznego i osłabienie warstwy podwójnej występującej wokół cząstek zawieszonych w wodzie w wyniku oddziaływania produktów radiolizy wody. To z kolei pozwala zbliżyć się cząstkom do siebie nawzajem na odległość oddziaływań van der Waalsa, co skutkuje łączeniem się ich w większe aglomeraty i w konsekwencji łatwiejszą sedymentację. Autorom patentu udało się osiągnąć oczekiwane wyniki przy dawce 60 Gy dla wody pitnej oraz 300 Gy dla ścieków oraz wód dołowych.

Przytoczona w powyższych przykładach obróbka radiacyjna może okazać się skuteczna w polepszeniu sedymentacji zawiesin poflotacyjnych. Do zalet użycia technik radiacyjnych należy zaliczyć to, że nie wymagają one wprowadzania do zawiesin dodatkowych chemikaliów co czyni cały proces bardziej ekologicznym. Wykonanie odpowiednich badań w skali laboratoryjnej z zastosowaniem różnych dawek promieniowania jonizującego uzyskiwanego zarówno ze źródeł gamma jak i akceleratorów elektronów a także różnych wydajności wymienionych źródeł promieniowania pozwoliłoby ustalić zachowanie się badanego odpadu poflotacyjnego pod wpływem obróbki radiacyjnej. Od strony technologicznej proces napromieniowywania mógłby wyglądać w taki sposób że strumień odpadowy po procesie flotacji kierowany byłby pod wiązkę elektronów z akceleratora w celu napromieniowania a następnie do odstojników bądź od razu na składowisko. Akcelerator elektronów jest lepszym rozwiązaniem w porównaniu do źródeł izotopowych, takich jak np. ^{60}Co , ze względu na możliwość sterowania wydajnością radiacyjną oraz jego stałością w czasie oraz możliwość wyłączenia źródła promieniowania, np. na czas prac konserwacyjnych, podczas gdy izotop promieniotwórczy można jedynie umieścić w osłonie.

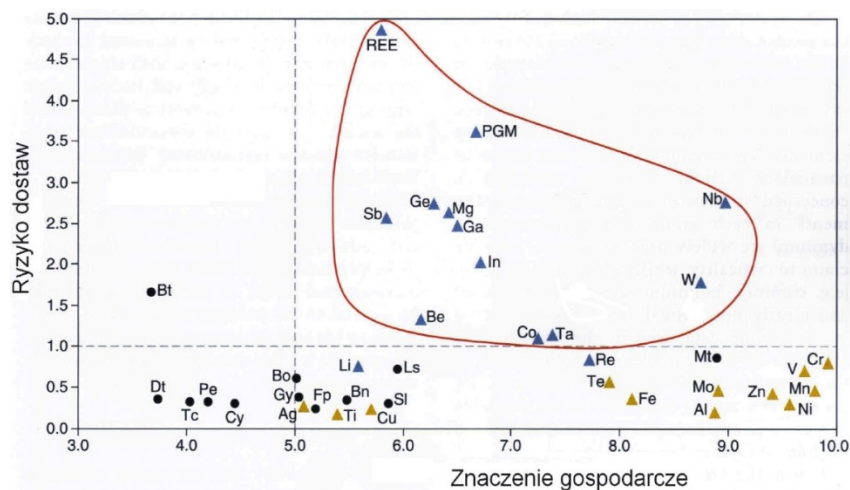
Ponadto nie są generowane odpady w postaci zużytych źródeł izotopowych, których aktywność jest na tyle mała że nie nadają się one do danych zastosowań ale na tyle duża, że stanowią zagrożenie radiologiczne. Napromieniowywanie odpadów poflotacyjnych mogłoby odbywać się w instalacji przepływowej, co pozwoli napromieniować odpad w trakcie jego przepompowywania na składowisko.

Literatura

- [4.1]. Wrzosek, K., Matuszewski, J., & Stasiński, J. (2011). Żelazny most – fakty i mity. *Wiadomości Projektanta Budownictwa*, 8(247), 12-15.
- [4.2]. Stefanek, P., Sorbjan, P., & Stępień, M. (2010). Monitoring i jego wykorzystanie w eksploatacji i projektowaniu rozbudowy składowiska „Żelazny most”. *Infrastruktura i Ekologia Terenów Wiejskich*, 8, 105-116.
- [4.3]. Hydroprojekt. (2011). *Obiekt Unieszkodliwiania Odpadów Wydobywczych „Żelazny Most”*. Pobrano 14 grudnia 2017 r. z <http://www.dhvhydroprojekt.com.pl/Obiekt-Unieszkodliwiania-Opadow-Wydobywczych-Zelazny-Most.html>.
- [4.4]. Sawai, T., Yamazaki, M., Shimokawa, T., Sekiguchi, M., & Sawai, T. (1990). Improvement of sedimentation and dewatering of municipal sludge by radiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 35, 465-468.
- [4.5]. Makowski, J., & Brzezińska, A. (1978). Patent nr 84324. Polska Rzeczpospolita Ludowa. Urząd Patentowy PRL.

4.2.2. Odzysk metali krytycznych z górnictwa

W krajach UE systematycznie maleją zasoby kopalin mineralnych. Dlatego podejmuje się w nich działania mające na celu zapewnienie ciągłości dostaw surowców, pozyskiwanie nowych złóż, obniżenie materiałochłonności procesów technologicznych oraz odzysk składników użytecznych z odpadów. [4.6]. Metale krytyczne dla gospodarki uważa się takie, dla których brak źródeł pierwotnych (złóż) i wtórnych oraz możliwości podjęcia produkcji na różnych etapach. Inna definicja określa metale krytyczne jako te, których dostępność jest niezbędna dla zawansowanych technologii, ale które są podatne na napędzane politycznie lub ekonomicznie wahania podaży [4.7]. Metale krytyczne to grupa kilkudziesięciu metali (rys. 4.6) obejmująca metale ziem rzadkich (REE), platynowce (PGM) i inne.



Rys. 4.6. Analiza krytyczności metali [4.7]

Są one coraz szerzej stosowane wraz z postępem technologicznym i wykorzystywane do produkcji na przykład telewizorów (europ, itr, gadolin, terb), samochodów (neodym, dysproz, lantan, cer, itr), telefonów komórkowych (itr, lantan, cer, europ, prazeodym, neodym, terb, gadolin, dysproz), komputerów (dysproz, cer, neodym), paneli słonecznych (lantan, holm, erb, iterb), wyposażenia wojskowego (itr, neodym, samar, erb, itr, terb, europ, lutet). Najwyższe ryzyko dotyczy REE, z uwagi na fakt, iż Chiny są największym producentem i posiadaczem ich zasobów. Chińczycy mają około 55% wszystkich znanych złóż metali ziem rzadkich i kontrolują 95% światowej podaży dzięki zintegrowanym łańcuchom wydobywczym, rafineryjnym i dostawczym [4.8].

Metody radiometryczne wykorzystywane w przemyśle wydobywczym i metalurgicznym

Każdy proces przemysłowy wymaga odpowiednich technik kontrolno-pomiarowych, umożliwiających optymalizację procesu, oznaczenia ilościowe i jakościowe a także na poszukiwania nowych złóż metali. Stosowane są różne techniki radiacyjne oparte zarówno na aktywacji izotopów, które w naturalnych warunkach nie są promieniotwórcze, jak i na analizie promieniowania jonizującego przechodzącego lub odbijanego przez materię, a nawet wykorzystujące obecność naturalnych radionuklidów w przyrodzie. Do najczęściej stosowanych metod należą:

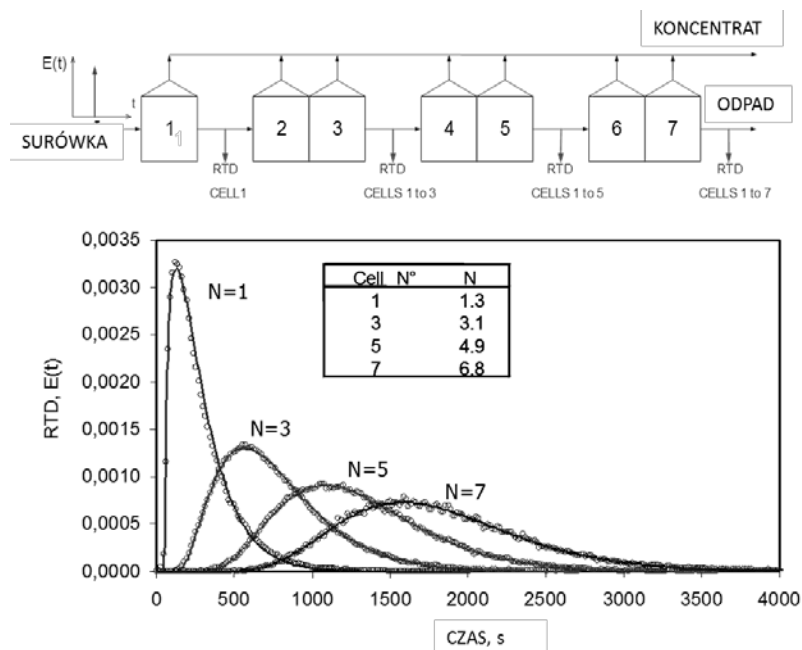
- Neutronowa analiza aktywacyjna (NAA) – metoda wykrywania i oznaczania zawartości pierwiastków w danym materiale przez pomiar promieniowania emitowanego przez nuklidy promieniotwórcze, powstałe w wyniku aktywowania stabilnych izotopów za pomocą strumienia neutronów generowanego w reaktorze jądrowym, bądź poprzez generator neutronów; NAA z wykorzystaniem reaktora jądrowego, jako źródła

neutronów (typowe gęstości strumienia: 10^{12} - 10^{15} n/cm² ·s⁻¹, energia mierzonego promieniowania gamma do kilku MeV). NAA jest najważniejszą spośród metod aktywacyjnych. Przy aktywacji w reaktorze wykorzystuje się przede wszystkim reakcje wychwytu radiacyjnego (n,γ) zachodzące pod wpływem neutronów termicznych ($E_n = 0,001$ - $0,2$ eV) i epitermicznych ($E_n = 0,2$ eV- $0,5$ MeV). Neutrony prędkie ($E_n > 0,5$ MeV) obecne w widmie rozszczepieniowym uranu wywołują reakcje progowe (n,α), (n,p), ($n,2n$) i na ogół mogą prowadzić do niepożądanych interferencji. Jednak w pojedynczych przypadkach są one także wykorzystywane w reaktorowej NAA [4.10].

- Analiza aktywacyjna cząstkami naładowanymi (CPAA) – odmiana analizy aktywacyjnej polegająca na aktywacji stabilnych izotopów naładowanymi cząstkami przy pomocy akceleratorów [4.10]. Jej główną wadą (która niekiedy może być także zaletą) jest to, że zasięg penetracji cząstek naładowanych w materii jest bardzo mały w porównaniu do neutronów i wysokoenergetycznych fotonów.
- Fotonowa analiza aktywacyjna (analiza fotoaktywacyjna) (PAA) – polega na aktywacji stabilnych jąder za pomocą strumienia wysokoenergetycznych fotonów; metoda posiada ograniczenia wynikające z faktu, że przekroje czynne na aktywację nie są zbyt duże, a znaczna liczba radionuklidów powstających w wyniku aktywacji fotonami rozpada się na drodze rozpadu β^+ , przez co w widmie promieniowania gamma występuje przede wszystkim promieniowanie anihilacyjne 511 keV. Tym niemniej PAA uważana jest za wartościowe dopełnienie NAA i pozwala niekiedy na oznaczenie pierwiastków trudnych do oznaczenia za pomocą NAA (np. Pb) [4.11].
- Neutronowa analiza aktywacyjna oparta na promieniowaniu natychmiastowym (PGNAA) – odmiana NAA z tą różnicą w stosunku do klasycznej analizy aktywacyjnej, iż prowadzona jest rejestracja promieniowania emitowanego w trakcie naświetlania próbki neutronami, podczas gdy w NAA mierzone jest promieniowanie po pewnym czasie od naświetlania, energia promieniowania sięga 10 MeV [4.12].
- Radiometria rozproszenia wstecznego gamma-gamma – technika polegająca na rejestracji piku promieniowania wstecznego powstałego na skutek promieniowania gamma [4.13].
- Indukowanie fluorescencji rentgenowskiej przy wykorzystaniu: naładowanych cząstek (PIXE), fotonów (XRF), promieniowania synchrotronowego SRIXE lub promieniowania gamma (GIXRF) [4.14].
- Metody rentgenograficzne (XRD) wykorzystujące odbicie wiązki promieniowania X od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych pozwalające na wyznaczenie struktury danego materiału [4.15].

Do najczęściej stosowanych w przemyśle metalurgicznym należą metody radioznacznikowe. Pozwalają one na badanie przede wszystkim

dynamiki przepływu, kinetyki procesu oraz czasu przebywania w poszczególnych aparatach itp. Zasada pomiaru polega na skorelowaniu badanego parametru procesowego z sygnałem generowanym przez radioznacznik. W taki sposób procesy są badane, zarówno w sposób jakościowy jak i ilościowy. Na rys. 4.7 przedstawiono przykład wielostopniowej instalacji ługowania metali z rudy. Radioznacznik wykorzystano w tym przypadku do określenia czasu przebywania surowca na poszczególnych stopniach instalacji.

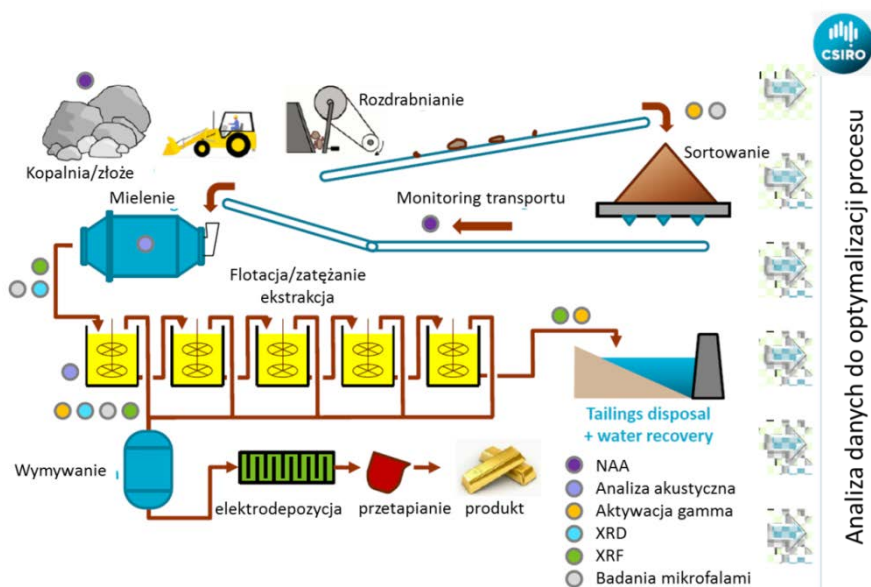


Rys. 4.7. Zasada wykorzystania metody radioznacznikowej w wielostopniowej instalacji przemysłowej.

Ponadto radioznaczniki są idealnym narzędziem do badania rozmaitych wad instalacji, przecieków, nieszczelności bądź zużycia materiału. Przykłady takich badań przedstawiono w wielu innych rozdziałach niniejszego opracowania.

Zastosowanie metod radiacyjnych do odzysku metali krytycznych

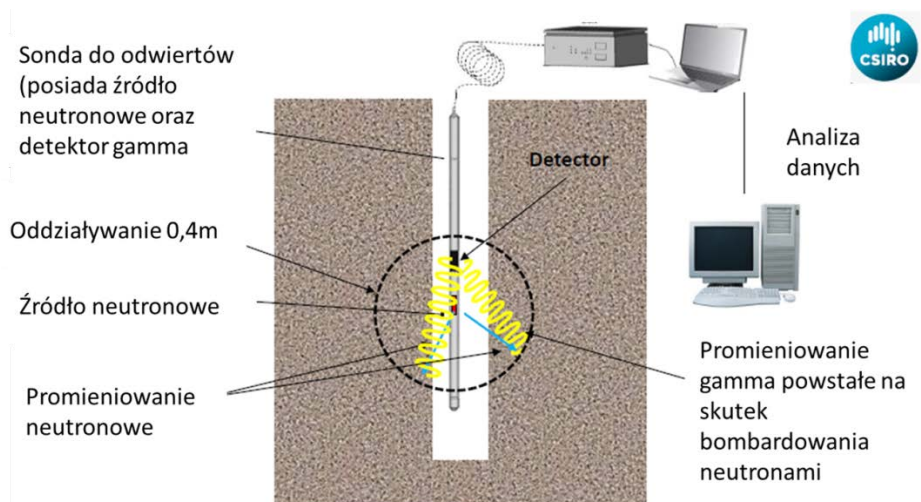
Metody radiometryczne znajdują szerokie zastosowanie w przypadku kontroli, optymalizacji, a nawet poszukiwań nowych surowców. Poniżej przedstawiono kilka przykładów użycia metod radioizotopowych w przemyśle metalurgicznym. Na rys. 4.8 przedstawiono zakres stosowalności poszczególnych technik.



Rys. 4.8. Możliwości wykorzystania technik radiometrycznych dla pozyskiwania metali [4.14].

Poszukiwanie metali krytycznych w górnictwie

Efektywne poszukiwanie nowych, opłacalnych z punktu widzenia ekonomicznego złóż rud metali stanowi nadal duże wyzwanie. Dla poprawienia zysku ekonomicznego wydobywania złóż ubogich niezbędne wydaje się odzyskiwanie metali rzadkich towarzyszących rudom miedzi, żelaza a nawet węgla. Ocenę przydatności złoża prowadzi się poprzez wykonywanie odwiertów i badanie wydobytych w ten sposób skał. Metoda ta niestety ma szereg ograniczeń związanych m.in. z punktowym poborem próbek, koniecznością robienia wielu odwiertów dla uzyskania reprezentatywnego składu złoża itp. Wykorzystując techniki aktywacyjne można znacząco poprawić reprezentatywność badanych odwiertów. Wpuszczając do odwiertu sondę ze źródłem neutronowym oraz detektorem gamma w łatwy sposób można określić skład izotopowy materiału skalnego wokół odwiertu i znacząco poszerzając zakres poszukiwań. Schemat takiego rozwiązania stosowanego między innymi w Australii przedstawiono na rys. 4.9.



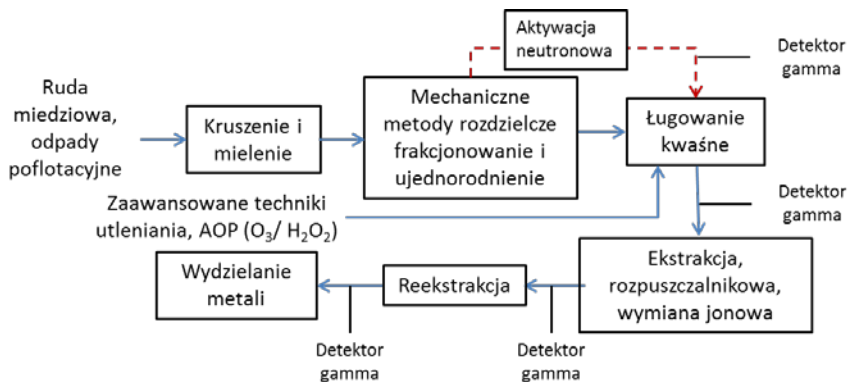
Rys. 4.9. Badanie odwiertów z wykorzystaniem analizy aktywacyjnej [4.14].

Metoda aktywacyjna pozwala na określenie w czasie „rzeczywistym” składu jakościowego i ilościowego złoża w szerokim zakresie metali, w tym metali krytycznych. Takie podejście znacząco minimalizuje ryzyko inwestycji w eksploatację danego złoża.

Rozwój nowych technologii w procesach hydrometalurgicznych

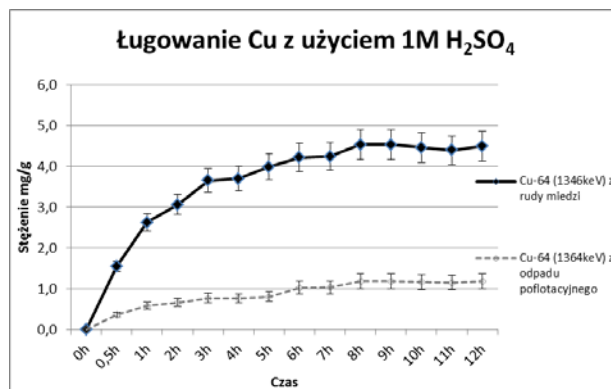
Efektywny odzysk metali krytycznych wymaga zastosowania nowoczesnych technologii. Coraz częściej wykorzystuje się technologie hydrometalurgiczne, jako alternatywę dla procesów pirometalurgicznych. Zaletą tych procesów jest fakt, iż mogą być one realizowane bezpośrednio w złożu tzw. *cheap* i *dump leaching*. Do optymalizacji tych procesów, przykładowo w Chile, wykorzystuje się izotop trytu, jako radioznacznik. Badania nad odzyskiem metali z wykorzystaniem metod hydrometalurgicznych prowadzone były w IChTJ już w latach 90 ubiegłego wieku. Między innymi opracowano innowacyjną metodę odzysku wanadu, niklu, złota, miedzi i chromu z różnego rodzaju odpadów przemysłowych [4.15]. Prace nad odzyskiem uranu wraz z metalami towarzyszącymi (głównie metalami krytycznymi) prowadzono w ramach projektu POIG. Rozwijano również metody ekstrakcji rozpuszczalnikowej w ramach Strategicznego Projektu Badawczego NCBR oraz w międzynarodowych projektach badawczych ACCEPT i SACCESS. W wielu z tych projektów stosowano metody radiometryczne, jako podstawowe narzędzie analityczne.

Od 2016 roku w IChTJ we współpracy z Międzynarodową Agencją Energii Atomowej realizowany jest projekt „Rozwój i optymalizacja radioznacznikowych metod analitycznych w celu zastosowania ich w procesie hydrometalurgicznym”. Celem projektu jest opracowanie hydrometalurgicznej metody odzysku miedzi oraz metali deficytowych znajdujących się w rudzie miedziowej i odpadach poflotacyjnych. Schemat ideowy prowadzonego procesu przedstawiono na rys. 4.10.



Rys. 4.10. Schemat ideowy procesu hydrometalurgicznego odzysku miedzi i metali krytycznych, z optymalizacją przy wykorzystaniu NAA, opracowywany w IChTJ.

W celu optymalizacji procesu oraz usprawnienia i przyspieszenia procedur analitycznych, opracowywano techniki radioizotopowe oparte na neutronowej analizie aktywacyjnej (NAA). Metoda ta ma wiele zalet, gdyż pozwala aktywować próbki materiału wejściowego i użyć odzyskiwane metale, jako radioznacznik. Daje możliwości również na precyzyjne oznaczenie metali krytycznych w surowcu w celu ich odzysku. Takie podejście pozwala monitorować proces w sposób ciągły *on-line*, zarówno pod względem ilościowym jak i jakościowym. Na rys 4.11 przedstawiono jak za pomocą radioznacznika oznaczano stężenie wylugowanej miedzi.

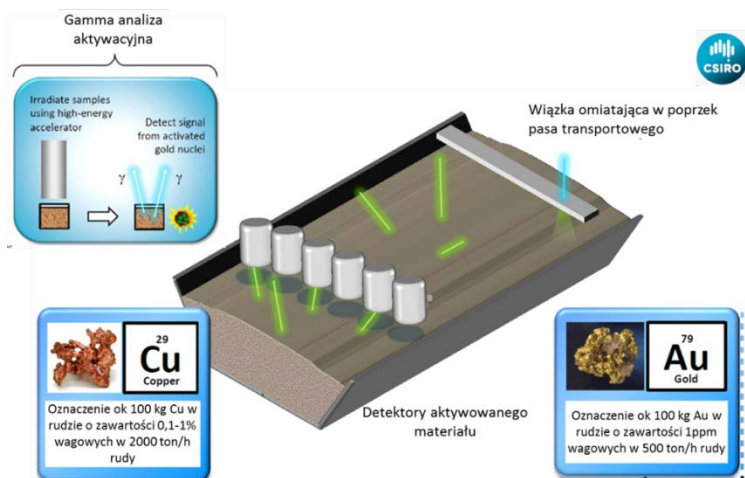


Rys. 4.11. Kontrola stężenia miedzi w roztworze ługującym metodą radioizotopową.

W podobny sposób układ można optymalizować pod względem odzysku metali towarzyszących zawartych w rudzie, jak i w odpadach po przemyśle miedzianym znajdujących się na składowiskach typu Żelazny Most czy Gilów, które do tej pory traktowane były, jako odpad.

Optimalizacja, kontrola i podnoszenie efektywności technologii

Metody radioizotopowe znalazły szerokie zastosowanie przy optymalizacji warunków procesowych. W Peru izotopy ^{140}La oraz ^{24}Na wykorzystywane są, jako radioznaczniki przy wydobywaniu surowców i produkcji cementu, w Anglii izotopy ^{58}Co oraz ^{198}Au stosowano do badania transportu materiału w piecach używanych w pirometalurgicznym procesie odzysku miedzi (IChTJ również brał udział w podobnych badaniach na potrzeby przemysłu miedziowego). W Polsce w przeszłości używano również betatronu jako źródła promieniowania gamma w celu oznaczania miedzi w pulpach flotacyjnych zagłębia miedziowego [4.16]. Specjaliści z Instytutu Badań Jądrowych w Świerku oraz z KGHM Lubin prowadzili wówczas dwuletnie badania aktywacyjne próbek z wykorzystaniem betatronu o energii 30 MeV, zainstalowanego w przemysłowej linii analitycznej. Pierwsze z tych urządzeń eksploatowane były między innymi w kopalniach Polkowice i Lubin.



Rys. 4.12. Sortowanie rudy z detekcją metali z wykorzystaniem analizy aktywacyjnej [4.14].

Kolejnym przykładem jest australijska firma CESIRO o międzynarodowym zasięgu oferująca specjalnie na potrzeby przemysłu wydobywczego przenośne generatory neutronów do analizy NAA i PGNA [4.13, 4.17]. Proces polega na wzbudzeniu metali znajdujących się w okruchach wydobytej skały a następnie sortowaniu wydobytego materiału. Pozwala to na uzyskanie znacznych zysków ekonomicznych, gdyż obróbce nie jest poddawana bezwartościowa skała płonna a jedynie okruchy zawierające cenne metale. Metoda ta ze względu na wysoką czułość pozwala również na efektywniejszy odzysk metali krytycznych, które w innym wypadku mogłyby nie zostać wykryte, a co za tym idzie potraktowane jako odpad po sortowaniu wydobytej rudy (rys. 4.12).

Dla poprawy konkurencyjności polskiego przemysłu metalurgicznego niezbędne jest zastosowanie nowoczesnych procesów technologicznych pozwalających na skuteczny odzysk metali z coraz uboższych złóż, z uwzględnieniem szczególnej roli metali krytycznych. Idealnym narzędziem do optymalizacji takich procesów są metody radiometryczne. Dają one możliwość w łatwy oraz szybki sposób optymalizować warunki panujące w instalacji, a tym samym zwiększać jej efektywność. Badania w tej dziedzinie prowadzone są od wielu lat zarówno na świecie jak i w polskich jednostkach naukowych, a ich rezultaty powinny znaleźć zastosowanie w polskim przemyśle.

Podziękowania

Szereg z prezentowanych prac wykonywana jest w ramach międzynarodowego projektu badawczego w ramach realizacji projektu pt. „Rozwój radiometrycznych i radioznaczniowych technik dla procesu hydrometalurgicznego odzysku metali deficytowych.” prowadzonego we współpracy z Międzynarodową Agencją Energii Atomowej w ramach Coordinated Research Project “F22065” w Polsce współfinansowanego przez ministerstwo nauki i szkolnictwa wyższego.

Literatura

- [4.6]. Jarosiński, A. (2016). Możliwości pozyskiwania metali ziem rzadkich w Polsce. *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN*, 92, 75-88.
- [4.7]. Pietrzyk, S. (2015). *Recykling metali krytycznych – szansa dla nauki i przemysłu*. Konferencja: Współpraca Przedsiębiorców i Ośrodków Naukowych – Szanse i Bariery Rozwoju Recyklingu w Polsce, Targi EKOTECH, Kielce, 5 marca 2015 r.
- [4.8]. Haque, N., Hughes, A., Lim, S., & Vernon, C. (2014). Rare earth elements: overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. *Resources*, 3, 614-635.
- [4.9]. Dybczyński, R. (1985). Zastosowania analizy aktywacyjnej. *Chem. Anal.*, 30, 749.
- [4.10]. Vandecasteele, C. (1988). *Activation analysis with charged particles*. Chichester: E. Horwood Ltd.
- [4.11]. Segebade, C., Weise, HP., & Lutz, G.J. (1988). *Photon activation analysis*. Berlin: W. deGruyter.
- [4.12]. Namieśnik, J., Szpinek, P., & Chrzanowski, W. (2003). *Jądrowe techniki analityczne w badaniach środowiskowych*. Politechnika Gdańska.
- [4.13]. Cutmore, N. (2015, December 14). *Nuclear Technologies in Mining and Mineral Processing*. Presentation on 1st Research Coordination Meeting on Radiometric Methods for Exploration and Process

- Optimization in Mining and Mineral Industries, IAEA, Vienna, CSIRO organization, Canberra, Australia.
- [4.14]. Macchiarola, K., Koenig, U., Gobbo, L., Campbell, I.; McDonald, A.M., & Cirelli, J. (2007). Modern X-ray diffraction techniques for exploration and analysis of ore bodies. In *Geochemical case histories & geochemical exploration methods* (pp. 1007-1011). 911 Metallurgist.
- [4.15]. Palige J., Chmielewski A.G., Dziewoński, Z.R., Rahimi, H., Naimpour, A., Amini, A., Abedinzadeh, A., & Khalilipour, E. (1995). Radiotracer glass furnaces investigations. *Nukleonika*, 40(1), 67-80.
- [4.16]. Janiczek, J., Kielsznia, R., Olszewski, J., Mateńsko, J., & Mencil, J. (1976). Betatron based industrial line for photoactivation analysis of copper ores. *Chemia Analityczna*, 21, 879-889.
- [4.17]. IAEA. (2004). *Radiotracer applications in industry — A guidebook*. Vienna: IAEA. Technical Reports Series No. 423.

4.3. Energetyka oparta o spalanie paliw kopalnych

4.3.1. Ochrona środowiska w energetyce

Ostatnie lata przyniosły szybko postępującą degradację środowiska przyrodniczego oraz zubożenie źródeł zasobów naturalnych. Jednym z wielkich problemów związanych z przemysłową i komunalną aktywnością człowieka, jest emisja zanieczyszczeń i gazów cieplarnianych podczas spalania paliw kopalnych. Poza tlenkami azotu, siarki, węgla i pyłem, do atmosfery emitowane są lotne zanieczyszczenia organiczne. Obserwowane są zjawiska zwane kwaśnymi deszczem, smogiem, efektem cieplarnianym, a także następuje niszczenie warstwy ozonowej.

Spalanie paliw kopalnych pozostaje dalej główną metodą wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej [4.18]. Rozwijane są też technologie jednoczesnego spalania z węglem, w kotłach energetycznych, stałych odpadów komunalnych i osadów ściekowych. Podobne procesy termiczne wykorzystują spalarnie śmieci komunalnych, hutnictwo i inne gałęzie przemysłu. Niestety w procesach spalania emitowanych jest do środowiska wiele zanieczyszczeń. Poza tlenkami azotu i siarki, lotnym pyłem (w tym PM₁₀ i PM_{2,5}), do atmosfery jest emitowana rtęć i tzw. lotne związki organiczne (VOC – Volatile Organic Compounds). Wśród lotnych związków organicznych można wyróżnić trwałe związki organiczne (POP – Persistent Organic Pollutants) i wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (PAH – Polycyclic Aromatic Hydrocarbons). Przy spalaniu odpadów komunalnych, w których zawsze znajdują się związki chloru i miedź katalizująca proces syntezy, powstają dioksyny. POPy są trwałe w środowisku i mogą się wbudowywać w ogniwa łańcucha pokarmowego a szereg z nich ma właściwości

kancerogenne. Wiele z emitowanych w procesach spalania związków organicznych potęguje efekt cieplarniany a chlorowcopochodne związków organicznych niszczą ozonową warstwę ochronną Ziemi. Dlatego też poszukiwane są metody zintegrowane, w których w jednym stopniu są redukowane wszystkie wymienione wcześniej zanieczyszczenia gazowe.

Usunięcie tych zanieczyszczeń metodami konwencjonalnymi wymaga stosowania skomplikowanych instalacji. Najczęściej do usuwania kwaśnych gazów stosowane jest połączenie mokrej metody wapiennej w celu odsiarczania gazów i selektywnej katalitycznej redukcji dla usunięcia tlenków azotu. Są to zatem kosztowne i skomplikowane procesy chemiczne prowadzące do powstawania wielu odpadów (gips, ścieki, zużyty katalizator).



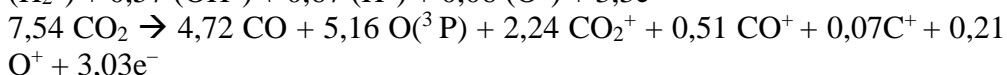
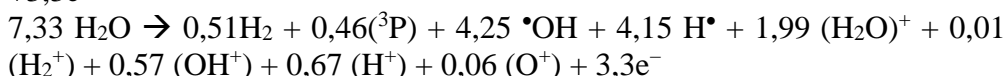
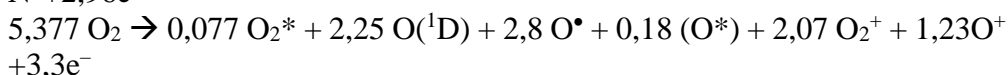
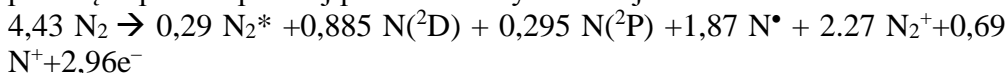
Rys. 4.13. Miernik zapylenia powietrza do automatycznych pomiarów emisji zapylenia powietrza w punktach stałych zbudowany w IChTJ

Techniki jądrowe są wykorzystywane do monitoringu zapylenia w powietrzu. Miernik zapylenia powietrza przeznaczony jest do automatycznych pomiarów emisji zapylenia powietrza w punktach stałych. Na rys. 4.13 przedstawiono miernik zapylenia powietrza do automatycznych pomiarów emisji zapylenia powietrza w punktach stałych zbudowany w IChTJ. Może on pracować, jako samodzielne urządzenie pomiarowe, jak również, jako element sieci monitoringu zapylenia atmosferycznego. Zasada pomiaru zapylenia atmosferycznego polega na wyznaczeniu masy osadzonego na filtrze pyłu z pobranej próby powietrza. Objętość próby powietrza wyznacza czas pompowania powietrza przez filtr, gdyż przepływ powietrza jest stały. Masa osadzonego pyłu wyznaczana jest przez pomiar osłabiania promieniowania beta pochodzącego ze źródła C-14.

4.3.2. *Oczyszczanie spalin ze spalania węgla z dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych zanieczyszczeń organicznych*

Technologia wykorzystująca wiązkę elektronów pozwala na jednoczesne usuwanie ditlenku siarki (SO₂) i tlenków azotu (NO_x). Zastosowanie produktu powstającego w procesie w rolnictwie (sole amonowe będące składnikami nawozów) rozwiązuje problem odpadów. Dodatkową zaletą procesu jest fakt, iż podczas usuwania tlenków siarki i azotu ze spalin zostają również usunięte inne zanieczyszczenia, takie jak lotne związki organiczne, zanieczyszczenia kwaśne (HCl, HF, SO₃) i inne.

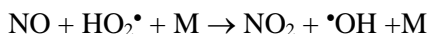
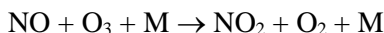
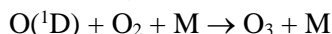
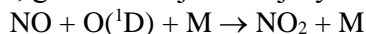
Głównymi składnikami gazów spalinowych są N₂, O₂, H₂O i CO₂, a kwaśne zanieczyszczenia nieorganiczne takie jak SO_x (przy spalaniu węgla, głównie SO₂) i NO_x (przy spalaniu węgla, głównie mało reaktywne NO) występują w nich w znacznie mniejszych stężeniach (rzędu ppm). W procesie oczyszczania gazów stosuje się akceleratory elektronów o energii rzędu 700-1000 keV. Wiązka elektronów emitowanych z akceleratora jest wprowadzana poprzez układ dwóch „okien”, wykonanych z cienkiej folii tytanowej do strumienia oczyszczanych gazów. Zazwyczaj stosuje się układ dwóch „okien”, jedna folia zamyka układ próżniowy akceleratora, druga jest umocowana na cylindrycznym bądź prostokątnym zbiorniku, przez który przepływa gaz. Na wlocie do zbiornika stanowiącego komorę reakcyjną dodawany jest reagent, najczęściej amoniak. Szybkie, pierwotne elektrony ulegają spowolnieniu w gazie i wytworzone w tym procesie elektrony wtórne odgrywają ważną rolę w ogólnym etapie przekazania energii. Energia wiązki elektronów jest absorbowana przez poszczególne składniki mieszaniny w sposób proporcjonalny do ich ułamków masowych. W wyniku oddziaływania elektronów, w mieszaninie gazowej powstają jony i rodniki takie, jak: e⁻, N₂⁺, N⁺, O₂⁺, O⁺, H₂O⁺, OH⁺, H⁺, CO₂⁺, CO⁺, N₂^{*}, O₂^{*}, N^{*}, O^{*}, H^{*}, •OH, i CO. W wyniku pochłonięcia energii równej 100 eV powstaną one z wydajnością podaną w postaci poniżej przedstawionych reakcji:



Przy wysokim stężeniu pary wodnej rodniki o własnościach utleniających, a mianowicie •OH i HO₂• oraz wzbudzone jony O(¹D) są najważniejszymi produktami z punktu widzenia rozpatrywanego procesu. Wymienione tutaj indywidualia chemiczne uczestniczą w wielu reakcjach typu jon – cząsteczka, reakcjach zobojętniania, tworzeniu dimerów etc. SO₂, NO,

NO₂ i NH₃ (amoniak dodany jako reagent) obecne w gazie z uwagi na ich niskie stężenie, nie mogą konkurować z innymi składnikami mieszaniny, co do stopnia ich udziału we wspomnianych reakcjach pierwotnych, ale biorą udział w reakcjach z rodnikami N[•], O[•], •OH i HO₂[•].

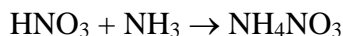
Po nawilżeniu i dodaniu amoniaku, gazy przepływają do komory reakcyjnej gdzie poddane są oddziaływaniu wiązki elektronów. Znane jest wiele reakcji pośrednich utleniania NO, gdzie do najważniejszych należą:



Po utlenieniu NO, NO₂ w reakcji z rodnikiem •OH tworzy kwas azotowy zgodnie z reakcją:



HNO₃ wytworzone w postaci aerozolu reaguje z NH₃ tworząc azotan amonowy:

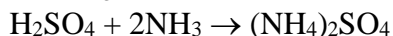
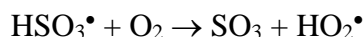


W pewnej części (do 10%) NO jest redukowane do tlenu atmosferycznego.

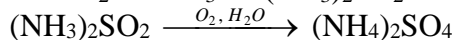
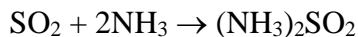
Podobnie, w przypadku utleniania SO₂, w zależności od warunków prowadzenia procesu można podać wiele reakcji, które dzieli się na dwie grupy: reakcje chemiczne wynikające z reaktywności składników mieszaniny i reakcje radiacyjne generowane przez wspomniane wcześniej reaktywne indywidua wytworzone w mieszaninie gazowej. Również w tych reakcjach ważną rolę spełnia rodnik wodorotlenowy powodujący utlenienie SO₂:



W następnych etapach HSO₃[•], w obecności amoniaku tworzy siarczan amonowy:



Klasyczne reakcje chemiczne odpowiedzialne za powstawanie siarczanu amonowego to:



Należy zauważyć, że całkowita wydajność procesu jest zatem sumą wydajności reakcji cząstkowych:

$$\eta_{\text{SO}_2} = \eta_1(\phi, \alpha_{\text{NH}_3}, T) + \eta_2(D, \alpha_{\text{NH}_3}, T)$$

Wydajność obu reakcji (indukowanej przez promieniowanie jonizujące i będącej „klasyczną” reakcją chemiczną) zależy od temperatury T i ilości dodanego amoniaku względem wartości stechiometrycznej α_{NH_3} . Wydajność tych reakcji zależy również od wilgotności gazu ϕ . Wytworzony aerozol będący mieszaniną siarczanu i azotanu amonu, który może być wydzielony w

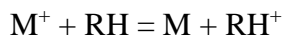
tradycyjnym urządzeniu odpylającym, jest stosowany do produkcji mieszanek nawozowych [4.19].

Dodatkowo technologia wiązki elektronów pozwala na degradację zanieczyszczeń organicznych. Początkowe reakcje związane z tworzeniem wolnych rodników i jonów w mieszaninie gazowej są identyczne z zapisanymi wcześniej. Następnie wolne rodniki atakują wiązania w alifatycznych lub aromatycznych węglowodorach prowadząc do ich rozrywania.

W przypadku chlorowcopochodnych związków organicznych np. chloroetyleny, następuje przyłączenie elektronu i dysocjacja związku z wytworzeniem Cl^- [4.20]. Następnie ważną rolę w dekompozycji lotnego zanieczyszczenia organicznego (VOC) odgrywają reakcje wolnorodnikowe z rodnikami Cl^\bullet i $^\bullet\text{OH}$.

W przypadku węglowodorów aromatycznych, rozkład VOC następuje poprzez następujące fazy:

a) Reakcje przekazania ładunku:



gdzie RH oznacza VOC, np. benzen albo jeden z wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (PAH).

Ponieważ RH posiada niższą energię jonizacji (9.24 eV dla benzenu i <10 eV dla węglowodorów z grupy PAH) większość z wytworzonych pierwotnych kationów o energii (>11 eV) spowoduje dekompozycję części VOC na drodze szybkich reakcji przekazania ładunku.

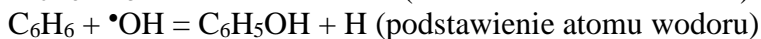
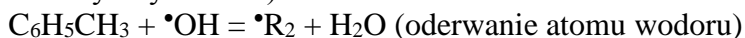
b) Reakcje rodniki-cząsteczki obojętne:

Rodniki wodorotlenowe odgrywają ważną rolę w reakcjach dekompozycji VOC, szczególnie wtedy, kiedy stężenie pary wodnej w mieszaninie gazowej przekracza 10%. Reakcje wywołane przez te rodniki mogą przebiegać według dwóch mechanizmów:

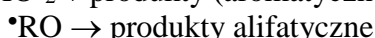
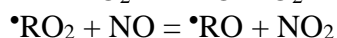
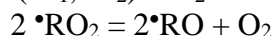
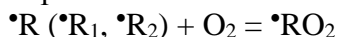
- przyłączenie rodnika do pierścienia aromatycznego (np. toluenu):



- oderwanie atomu wodoru (w związku aromatycznym z podstawnikiem alkilowym) lub podstawienie atomu wodoru (w przypadku benzenu, naftalenu i wyższych PAH):



Wytworzone rodniki ($^\bullet\text{R}_1$, $^\bullet\text{R}_2$) wchodzi w reakcje o skomplikowanym mechanizmie, takim jak przyłączenie O_2 , dysocjacja adduktu z wytworzeniem atomu tlenu, tworzenie związków aromatycznych z podstawnikami $-\text{CHO}$ (-aldehydy) i $-\text{OH}$ (-ole), oraz produktów rozerwania pierścienia:



Zgodnie z doniesieniami literaturowymi uzyskano 80% destrukcję dioksyn obecnych w gazach ze spalania odpadów komunalnych., mechanizm jest podobny do prezentowanego powyżej i polega na oderwaniu atomu chloru, utworzeniu pierścienia aromatycznego i zerwaniu wiązania eterowego [4.21]. Podobne rezultaty uzyskano dla innych wybranych związków organicznych [4.22, 4.23].

4.3.3. Oczyszczanie spalin ze spalania pochodnych ropy naftowej i gazu naturalnego z dwutlenku siarki, tlenków azotu, lotnych zanieczyszczeń organicznych

Oczyszczanie spalin z pochodnych ropy naftowej i gazu naturalnego może być realizowane w sposób podobny do oczyszczania spalin powstałych w wyniku spalania węgla. Jednakże spaliny powstałe po spalaniu gazu ziemnego jak i ropy naftowej różnią się zawartością zanieczyszczeń od spalin powstałych po spalaniu węgla. Spaliny powstałe po spalaniu gazu ziemnego charakteryzują się niską zawartością SO_2 a po spalaniu ropy naftowej (w zależności od źródła pochodzenia) mogą zawierać wysokie stężenia SO_2 i NO_x . Jednakże po odpowiednim dopasowaniu parametrów procesowych możliwe jest wykorzystanie technologii wiązki elektronów do oczyszczania spalin powstałych również po spalaniu gazu ziemnego czy ropy naftowej.

4.3.4. Przykładowe instalacje oparte o technologię polską zbudowane w elektrowniach w Polsce i za granicą

Obiecujące wyniki eksperymentów przeprowadzonych w skali laboratoryjnej poskutkowały wdrożeniem technologii w Polsce, w pierw w skali pilotowej w Elektrociepłowni Kawęczyn w Warszawie a potem w skali przemysłowej w Elektrociepłowni Pomorzany w Szczecinie. Technologia wzbudziła również zainteresowanie za granicą, czego rezultatem było powstanie technologii w skali przemysłowej w Elektrowni w Chengdu w Chinach oraz w Rafinerii Jedahh w Arabii Saudyjskiej.

Instalacja oczyszczania gazów spalinowych w EC Kawęczyn

Pierwsza instalacja pilotowa o przepływie $25\ 000\ Nm^3/h$ powstała w Elektrociepłowni Kawęczyn w Warszawie [4.24-4.28] i została zainstalowana na obejściu głównego strumienia spalin z kotła WP-120. Instalacja zawierała dwuetapowe napromieniowywanie, do którego wykorzystywano dwa akceleratory typu ELV-3a (50 kW, 700 keV), które były połączone szeregowo. Było to pierwsze takie rozwiązanie w przemysłowej technologii pilotowej, gdzie zastosowano dwustopniową kaskadę akceleratorów do napromieniowywania gazów.

Wpierw spaliny po opuszczeniu kotła były schładzane dzięki chłodnicy natryskowej a następnie gazy napromieniowywane były w cylindrycznej

komorze reakcyjnej, o długości 7 m i średnicy 1,6 m. Okno w komorze reakcyjnej wykonane było z tytanu w systemie dwuwarstwowym. Aby zabezpieczyć drugą warstwę okna przed korozyjnym działaniem spalin zastosowano „kurtynę powietrzną”. Gazowy amoniak był wtryskiwany przez dysze w ilości podstechiometrycznej bezpośrednio do strumienia spalin przed komorą reakcyjną. Aerozole, które powstawały podczas procesu (siarczan i azotan amoniaku) były odseparowywane od strumienia gazu poprzez szereg filtrów: workowy, z wkładem żwirowym i odpylacz elektrostatyczny. Filtr workowy składał się z czterech części o całkowitej powierzchni filtracji 600 m² (512 worków). Regeneracja filtra odbywała się w trybie „off-line” (jedna z czterech części była regenerowana, podczas gdy trzy pozostałe były w użyciu). Różne rodzaje materiałów były wykorzystywane i testowane i ostatecznie bardzo wysoka wydajność (powyżej 99,8%) oczyszczania gazu z aerozolu została uzyskana. Jednakże aby uzyskać stabilną pracę filtrów konieczne było dodanie wzmacniacza filtracji (krzemionki, lotnego popiołu, dolomitu itp.) oraz utrzymywanie temperatury w przedziale 70-80°C.

Instalacja pilotowa była wyposażona w nowoczesny system monitorujący i kontrolny. W ramach weryfikacji rezultatów wykonywane było również ręczne pobieranie próbek. Podczas badań na instalacji pilotowej osiągnięto 98% wydajność usuwania SO₂ przy 15% wilgotności spalin i 45°C w komorze reakcyjnej. Dzięki badaniom na instalacji pilotowej odkryto, że największe straty energii wiązki są powodowane przez siłę hamującą dwóch folii tytanowych w oknie komory reakcyjnej a także powietrze znajdujące się między nimi jak i absorpcja energii przez ściany komory reakcyjnej.

Instalacja oczyszczania gazów spalinowych w EC Pomorzany

Po serii badań laboratoryjnych i pilotowych [4.29] technologia została wdrożona w skali przemysłowej [4.30] (rys. 4.14). Instalacja oczyszczała gazy spalinowe z dwóch kotłów typu Benson o mocy 65 MWe i 100 MWth, o łącznej maksymalnej prędkości przepływu wynoszącej 270 000 Nm³/h. Instalacja składała się z czterech głównych węzłów, w których realizowane były kolejne etapy procesu:

- kondycjonowanie gazów spalinowych,
- przygotowanie i dozowanie reagenta – amoniaku,
- układ reakcyjny,
- odbiór i magazynowanie produktu ubocznego.

Przed wejściem do instalacji gazy spalinowe z kotłów były odpylane w elektrofiltrach i dzielone na dwa strumienie. Około połowa łącznej ilości gazów spalinowych była kierowana do instalacji, podczas gdy reszta gazów była prowadzona by-pass'em do mieszalnika. Oczyszczona część gazów była kierowana do chłodnicy rozpyłowej z suchym dnem gdzie zachodził proces odparowania wody. W wyniku tego procesu temperatura gazów obniżała się do 65-80°C, a wilgotność wzrastała do 10-14% obj. W ten sposób temperatura i wilgotność gazów były ze sobą w dużym stopniu skorelowane. Jeśli

temperatura spalin wlotowych jest niska, wilgotność może być zbyt niska dla prawidłowego przebiegu procesu. W tym przypadku istnieje możliwość zwiększenia tego parametru poprzez dodanie pary nad wylotem gazu z wieży chłodniczej.



Rys. 4.14. Widok na Elektrociepłownię „Pomorzany” w Szczecinie

Amoniak, główny odczynnik biorący udział w procesie, był przechowywany jako woda amoniakalna. Mógł być dozowany do instalacji na dwa sposoby:

- gazowy amoniak po odparowaniu może być wstrzykiwany przed komorą reakcyjną (wariant I),
- woda amoniakalna może być rozpylana bezpośrednio w chłodnicy natryskowej za pomocą oddzielnego systemu dysz (wariant II).

Amoniak można było także dozować równocześnie zarówno rozpylając w postaci wody amoniakalnej w chłodnicy jak i gazowego amoniaku przed komorą reakcyjną (wariant mieszany). Badania przeprowadzone na instalacji przemysłowej wykazały, że sposób dodawania amoniaku wpływa na skuteczność usuwania zanieczyszczeń (zwłaszcza SO_2). W zależności od warunków procesu zużycie wody amoniakalnej mieściło się w zakresie 150-600 kg / h.

Po wstrzyknięciu amoniaku gazy spalinowe były kierowane do komory reakcyjnej, gdzie zachodził proces napromieniowywania i główne reakcje. Komora reakcyjna składała się z dwóch równoległych komór wyposażonych w dwa akceleratory (260 kW, 700 keV) zainstalowane szeregowo (rys. 4.15). Zastosowano także, podobnie jak w instalacji pilotowej w Kawęczynie, podwójne okno z folii tytanowej z kurtyną powietrzną. W czasie procesu stosowano dawki w zakresie 7-12 kGy. Energia elektronów indukowała

sekwencję reakcji, która wpływała na utlenianie SO_2 i NO oraz tworzenie siarczanu amonu i aerozolu amonowego. Inne kwaśne zanieczyszczenia, takie jak HCl , usuwa się drogą reakcji bezpośredniej z amoniakiem.

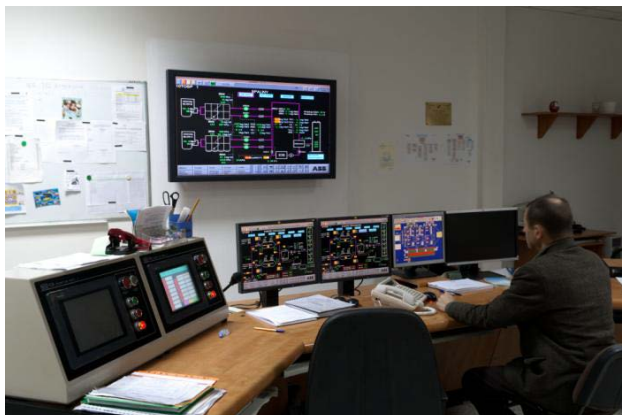


Rys. 4.15. Akcelerator służący do oczyszczania spalin

Gazy spalinowe po oczyszczeniu były mieszane z nieoczyszczoną częścią gazów i wypuszczane do atmosfery. Temperatura gazu po wymieszaniu przekraczała 110°C , co pozwalało na uniknięcie problemów związanych z osadzaniem się pary wodnej na kominie.

Maksymalna sprawność instalacji dochodziła do 95% w przypadku usuwania SO_2 i 70% w przypadku usuwania NO_x . W idealnych warunkach obserwowane były nawet wyższe efektywności usuwania zanieczyszczeń (odpowiednio do 98 i 78%), jednak na ogół praca instalacji optymalizowana była do bieżących potrzeb wynikających z norm emisji i utrzymywane były niższe wartości tych parametrów, co pozwala na zminimalizowanie zużycia energii elektrycznej i niezbędnych do prowadzenia procesu surowców. Sterowanie wszystkich systemów instalacji prowadzone było za pomocą centralnego systemu komputerowego (rys. 4.16). Produkt uboczny powstający w procesie oczyszczania spalin jest cennym nawozem sztucznym zawierającym dwa główne składniki odżywcze dla roślin - azot i siarkę. Wobec obserwowanego ostatnio deficytu siarki w glebie obecność łatwo przyswajalnej siarki w nawozie podwyższa jego wartość. Produkt zawierał azot całkowity w ilości 24-27% wagowych, w tym około 20% azotu amonowego. Są to parametry zgodne z normą dla tego typu nawozów. Jego czystość jest lepsza od czystości nawozów sztucznych pochodzących ze źródeł tradycyjnych (koksownie, produkcja kaprolaktamu). Wynika z tego, że produkt uboczny może być stosowany w celach nawożenia samodzielnie, lub jako substrat do tworzenia mieszanek nawozowych. Całkowita ilość

powstającego produktu ubocznego była odbierana przez producenta nawozów sztucznych jako dobrej jakości komponent i wykorzystywana do produkcji mieszanek typu NPKS. Dotychczasowe doświadczenia eksploatacyjne potwierdzają przydatność tej technologii do zastosowań na skalę przemysłową. Dalszego usprawnienia wymagają jednak akceleratory, dlatego też prowadzone są w tym kierunku prace.



Rys. 4.16. Pokój kontrolny w Elektrociepłowni „Pomorzany” w Szczecinie

Instalacja oczyszczania gazów spalinowych w Rafinerii Jedahh w Arabii Saudyjskiej

Na podstawie wyników eksperymentów laboratoryjnych przeprowadzonych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej ze spalinami, powstałymi po spalaniu ciężkich olejów Diesla, została zbudowana instalacja pilotowa w Arabii Saudyjskiej w kotłowni Rafinerii Jedahh [4.31] (rys. 4.17). Skład spalin, które były oczyszczane dzięki tej instalacji znacząco się różnił od wcześniejszych ze względu na użycie ciężkich olejów Diesla o bardzo wysokiej zawartości siarki (3,99 wt%). Spaliny z kotła kierowano do chłodnicy i nawilżano, a następnie napromieniano w komorze reakcyjnej. Podstechiometryczną ilość amoniaku dodawano do gazu przed komorą reakcyjną. Po napromieniowaniu gaz kierowano do separatora produktów ubocznych składającego się z cyklonu i filtra workowego (I opcja) lub cyklonu i elektrofiltra (II opcja). Oczyszczone spaliny były uwalniane do atmosfery przez komin. Natężenie przepływu gaz było kontrolowane przez regulację prędkości obrotowej wyciągu z wymuszonym ciągiem ssącym. Amoniak dostarczano i przechowywano w postaci ciekłej w stalowych cylindrach a podczas eksperymentów odparowywano. Zastosowana była bateria cylindrów, aby zapewnić odpowiednią ilość tego odczynnika. Amoniak wstrzykiwano do przewodu przez dwie dysze przed komorą reakcyjną. Aby zapobiec odkładaniu się cząstek stałych, które mogłyby doprowadzić do zatykania się dyszy, do

rozpylania amoniaku użyto sprężonego powietrza. Ilość wstrzykniętego amoniaku była sterowana ręcznie za pomocą rotametu z zaworem iglicowym.

Do napromieniowania spalin stosowano akcelerator elektronów ELV-0.6 M firmy EB TECH. Główne parametry tego akceleratora to: energia wiązki 400 do 700 keV, maksymalny prąd wiązki 33 mA i maksymalna moc wiązki 20 kW. Długość okna wynosiła 640 mm. Akcelerator z osłoną radiacyjną, chłodzeniem, wentylacją i innymi układami pomocniczymi został zamontowany na przyczepie samochodowej, dzięki czemu powstał unikalny system mobilny. Bunkier w którym prowadzone było napromieniowywanie miał 1554 mm długości, 1380 mm szerokości i 1410 mm wysokości, a wolna przestrzeń pod skanerem akceleratora wynosiła 530 mm. Elektrony wprowadzane były do komory reakcyjnej przez okno o wielkości 640×70 mm. Zarówno skaner akceleratora, jak i okno w komorze reakcyjnej wykonano z folii tytanowej o grubości 50 μm .



Rys. 4.17. Widok na instalację do oczyszczania gazów w Rafinerii Jedahh w Arabii Saudyjskiej: 1 – komin kotła F 1001, 2 – kocioł F 1001, 3 – rurociąg, 4 – sterownia, 5 – nawilżanie, 6 – komin instalacji pilotowej, 7 – filtr workowy, 8 – izolowany fragment rurociągu, 9 – cyklon, 10 – przechowywanie i podawanie amoniaku, 11 – mobilny akcelerator elektronów

Zaawansowane metody analityczne, które opracowano podczas wykonywania instalacji pilotowej w Kawęczynie, a które stanowiły podstawę dla systemów monitorowania i sterowania zakładem przemysłowym Pomorzany zostały również zastosowane w instalacji pilotowej w Jiddah. Zastosowano dwa rodzaje systemów monitorowania w celu rzetelnego i dokładnego pomiaru składu spalin: ciągły system monitorowania emisji (CEMS) do ciągłych pomiarów stężeń SO_2 i NO/NO_x przez analizatory gazów i system próbkowania do okazjonalnego określania różnych parametrów spalin (np. wilgotności) przy użyciu ręcznych metod analitycznych. W celu ciągłego pomiaru stężenia SO_2 i NO_x w gazach spalinowych zainstalowano dwa

niezależne, ekstrakcyjne systemy monitorowania wielu gazów: jeden na wejściu do instalacji (przed jednostką nawilżania), a drugi na wylocie instalacji (za wentylatorem). W obu systemach (na wlocie i wylocie) zastosowano analizator impulsowej fluorescencji do kontroli SO₂ (model 40) i analizator chemiluminescencyjny do kontroli NO/NO_x (model 10 A/R), oba wyprodukowane przez Environmental Instrument Co. (EIC), USA.

Uzyskane wydajności usuwania w optymalnych warunkach osiągnęły 98,5% dla SO₂ i 79,1% dla NO_x (temperatura gazu na wlocie do komory reakcyjnej 62°C, stechiometria amoniaku 0,9, wilgotność gazu 10,3% obj. i dawka 12 kGy). Dla wyższej temperatury procesu (90°C na wlocie do komory reakcyjnej) wydajność usuwania NO_x osiągnęła 83,1%.

Literatura

- [4.18]. Chmielewski, A.G. (2002). Environmental effects of fossil fuel combustion., In Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS). Developed under the Auspices of the UNESCO. Oxford, UK: EOLSS Publishers.
- [4.19]. Chmielewski, A.G., Kang, C.M., Kang, C.S., & Vujic, J.L. (2006). *Radiation technology*. Seoul National University Press.
- [4.20]. Chmielewski, A.G., Sun, Y., Bulka, S., & Zimek, Z. (2004). Chlorinated aliphatic and aromatic VOC decomposition in air mixture by using electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 71, 435-438.
- [4.21]. Hakoda, T. (2002). *Decomposition higher than 90% of the initial dioxin contained in flue gases using electron beams*. JAERI press. Retrieved 14 February, 2002 from <http://www.jaeri.go.jp/english/press/2002/020214/>.
- [4.22]. Chmielewski, A.G., Ostapczuk, A., Zimek, Z., Licki, J., & Kubica, K. (2002). Reduction of VOCs in flue gas from coal combustion by electron beam treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 63 (3-6), 653-655.
- [4.23]. Licki, J., Chmielewski, A.G., Ostapczuk, A., & Zimek, Z. (2007). VOCs removal from exhaust gases using an electron beam accelerator. In L. Pawłowski, M.R. Dudzińska & A. Pawłowski (Eds.), *Environmental engineering* (pp. 355-358). London: Taylor & Francis Group.
- [4.24]. Chmielewski, A.G., Iller, E., & Romanowski, M. (1991). *Pilot Plant for electron beam SO₂ and NO_x removal*. Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology. INCT-2125/VI.
- [4.25]. Chmielewski, A.G., Iller, E., Zimek, Z., & Licki, J. (1992). Pilot plant for electron beam flue gas treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 40, 4, 321-325.
- [4.26]. Chmielewski, A.G., Tyimiński, B., Licki, J., & Iller, E. (1993). Pilot plant for flue gas treatment with electron beam start-up and two stages irradiation tests. *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 4-6, 663-668.

- [4.27]. Electron Beam Flue Gas Treatment – Research Cooperation Among JAERI, IAEA and INCR (1996) JAERI – Research 96-053, Takasaki.
- [4.28]. Chmielewski, A.G., Iller, E., Tyimiński, B., Zimek, Z., Licki, J., & Ostapczuk, A. (2000). Electron Beam technology for multicomponent air pollution control- a review of Polish activities. *Transactions of the Institute of Fluid-Flow Machinery*, 107, 17-33.
- [4.29]. Chmielewski, A.G., Iller, E., Zimek, Z., & Licki, J. (1992). Pilot plant for electron beam flue gas treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 40(4), 321-325.
- [4.30]. Chmielewski, A.G., Licki, J., Pawelec, A., Tyimiński, B., & Zimek, Z. (2004). Operational experience of the industrial plant for electron beam flue gas treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 71(1-2), 441-444.
- [4.31]. Pawelec, A., Chmielewski, A.G., Licki, J., Han, B., Kim, J., Kunnummal, N., & Fageeha, O.I. (2016). Pilot plant for electron beam treatment of flue gases from heavy fuel oil fired boiler. *Fuel Process. Technol.*, 145, 123-129.

4.4. Metody izotopowe w przemyśle rafineryjno-petrochemicznym

4.4.1. Badanie szczelności instalacji

Stosowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej metoda kontroli oraz wykrywania nieszczelności w obiektach inżynierskich przy użyciu znaczników promieniotwórczych, posiadająca atest Urzędu Dozoru Technicznego, oparta jest na zjawisku przemieszania się za dozowanego do wnętrza instalacji lub rurociągu znacznika radioizotopowego w kierunku istniejącej nieszczelności, wydostanie się przez nieszczelność do ośrodka otaczającego, gdzie jest on adsorbowany, a następnie pomiarze emitowanego przez znacznik promieniowania. Intensywność promieniowania pozwala na ilościową ocenę wielkości wycieku (nieszczelności) oraz jej lokalizację. W charakterze znacznika najczęściej używany jest bromek metylu, znakowany radioizotopem Br-82. Związek ten może być wykorzystany zarówno do znakowania cieczy organicznych jak i gazu ziemnego, co pozwala na wykorzystanie go w trakcie badań szczelności rurociągów transportujących produkty naftowe jak i gaz ziemny. Opracowano przemysłową wytwornicę (generator) bromku metylu, pozwalającą na otrzymywanie w warunkach polowych (przemysłowych) znacznika o aktywności do 10 Ci (rys. 4.18).

W trakcie badań nieszczelności rurociągów do transportu cieczy, znacznik (bromek metylu dla cieczy organicznych, bromek potasu dla wody) wprowadzany jest do przepływającego medium, po czym, po upływie określonego czasu, do rurociągu wprowadzany jest specjalny detektor (rys. 4.19) w osłonie (rys. 4.20), który przemieszczając się z płynącą cieczą wskazuje miejsca w których znacznik wydostał się na zewnątrz rurociągu.

Dokładność lokalizacji miejsc nieszczelności wynosi kilka metrów, co znacznie upraszcza procedurę usuwania wykrytej nieszczelności.



Rys. 4.18. Przemysłowy generator wytwarzania bromku metylu CH₃Br znakowanego radioizotopem Br-82



Rys. 4.19. Detektor promieniowania



Rys. 4.20. Detektor w osłonie przemieszczającej się w rurociągu

Opracowano różne warianty metodyki, pozwalające na dostosowanie jej do konkretnych warunków badanej sieci rurociągów lub instalacji.

Opracowane metodyki, wykorzystujące inne radioizotopy (np. krypton Kr-85) pozwalają na prowadzenie badań szczelności instalacji petrochemicznych po pracach remontowych w celu wykrywania ewentualnych nieszczelności złączy, spawów, zaworów itp. Wybrany znacznik (bromek metylu, krypton) wprowadzany jest do wnętrza instalacji. Miejsca podejrzane (spawy, złącza, zawory itp.) oklejone są specjalnymi sorbentami a następnie instalacja poddawana jest próbie ciśnieniowej. Po jej przeprowadzeniu monitorowane są na obecność radioznacznika wszystkie potencjalne miejsca nieszczelności. Metoda pozwala na ilościową ocenę intensywności wycieku oraz jego lokalizację.

Opracowano i wdrożono do praktyki przemysłowej (m.in. w rafinerii i petrochemii PKN ORLEN S.A. oraz Rafinerii Gdańskiej Lotos S.A.) metody radioznacznikowe do badania szczelności oraz lokalizacji nieszczelności w dużych obiektach technicznych i instalacjach przepływowych do transportu ropy, paliw i gazów do pomiarów szczelności rurociągów.

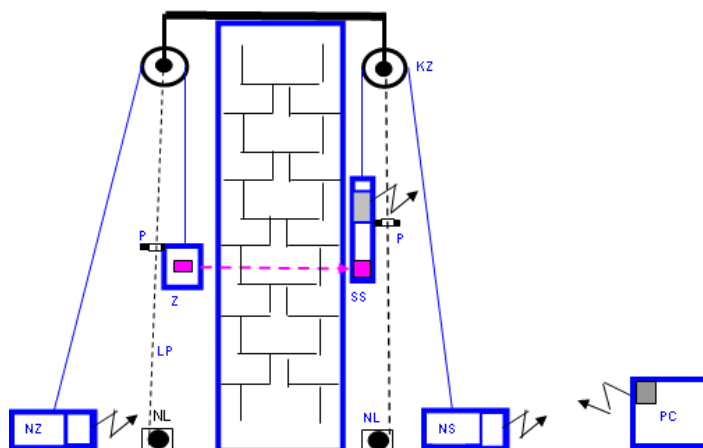
4.4.2. Gamma skaning

Prawidłowa eksploatacja dużych urządzeń przemysłowych z wielofazowymi przepływami mediów (ciecz, ciało stałe, gazy) wymaga okresowej kontroli stanu instalacji tj. charakteru przepływów diagnostyki występowania narostów, ubytków wymurówki wewnętrznej itp. Dla potrzeb diagnostyki takich aparatów, w szczególności w przemyśle petrochemicznym, opracowano założenia oraz zbudowano aparaturę pomiarową opartą o technikę prześwietlania badanej instalacji wiązką wysokoenergetycznego promieniowania gamma pochodząca od źródeł zamkniętych promieniowania gamma Co-60 i Cs-137 emitujących wiązkę o energiach ~ 1 MeV i 0,67 MeV (rys. 4.21). Układ współnaדרnych źródła promieniowania i detektora pozwala na określenie stanu urządzeń znajdujących się we wnętrzu aparatu w wybranym jego przekroju tj. stan wymurówki (ewentualne ubytki), obecność narostów itp.

Uzyskiwane skany instalacji w różnych przekrojach pozwalają technologom w podejmowaniu decyzji dotyczących niezbędności zatrzymania pracy instalacji i usunięcia występujących usterek. Możliwość obserwacji badanego procesu pozwala na podjęcie właściwych decyzji z wyprzedzeniem, dla uniknięcia kosztownych awarii instalacji powodujących znaczne koszty dla jej regeneracji. W ramach realizowanych prac opracowano algorytmy rekonstrukcji obrazu dla określenia rozkładu wewnętrznej gęstości mediów we wnętrzu obiektów przemysłowych (tomografia przemysłowa).

Opracowane metodyki pomiarowe oraz przetwarzania danych przetestowano w trakcie badań kolumny szybkiego schładzania w Zakładach Anwil w Włocławku w celu lokalizacji ewentualnych miejsc występowania ubytków w płaszczu instalacji. W trakcie badań wykorzystywane są

bezprzewodowe systemy rejestracji, gromadzenia i przetwarzania danych oraz adaptowano pakiet oprogramowania LabVIEW dla potrzeb tomografii dużych obiektów przemysłowych.

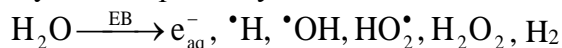


Rys. 4.21. Schemat pomiaru instalacji przemysłowej z wykorzystaniem gamma skanera. Z – źródło promieniowania, SS – sonda pomiarowa

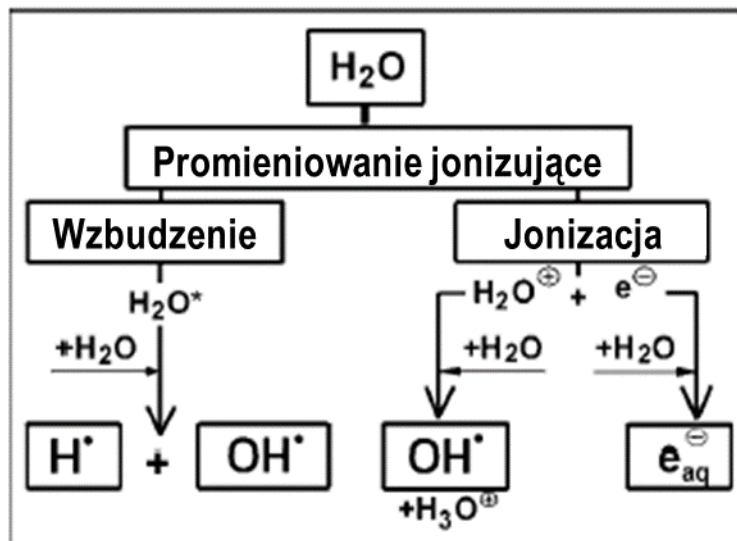
4.5. Zastosowanie technik radiacyjnych w OZE i gospodarce komunalnej

4.5.1. Higienizacja osadów z biologicznych oczyszczalni ścieków w systemach zero energetycznych

Innym wykorzystaniem wiązki elektronów jest oczyszczanie ścieków, w procesie chemiczno-jonizacyjno-biologicznym. Jest to proces, w którym nie są stosowane dodatki chemiczne, a opiera się on na wytwarzaniu krótkożyciowych reaktywnych indywiduów, zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 4.22 i poniższym równaniem:



oraz wydajnością radiacyjną (G) wynoszącą 0,28 $\mu\text{mol}/\text{J}$ dla e_{aq}^- , 0,062 $\mu\text{mol}/\text{J}$ dla H, 0,28 $\mu\text{mol}/\text{J}$ dla OH i 0,072 $\mu\text{mol}/\text{J}$ dla H_2O_2 . Produkty te są niezwykle reaktywne i reagują z molekułami zanieczyszczeń w czasach krótszych od 1 μs . Należy podkreślić, że reaktywność poszczególnych produktów radiolizy wody ma różny charakter. Nadtlenek wodoru H_2O_2 i wolne rodniki $\cdot\text{OH}$ i HO_2^* są silnymi utleniaczami, podczas gdy atom H i uwodniony elektron e_{aq}^- mają własności redukujące.



Rys. 4.22. Mechanizm procesu radiolizy wody

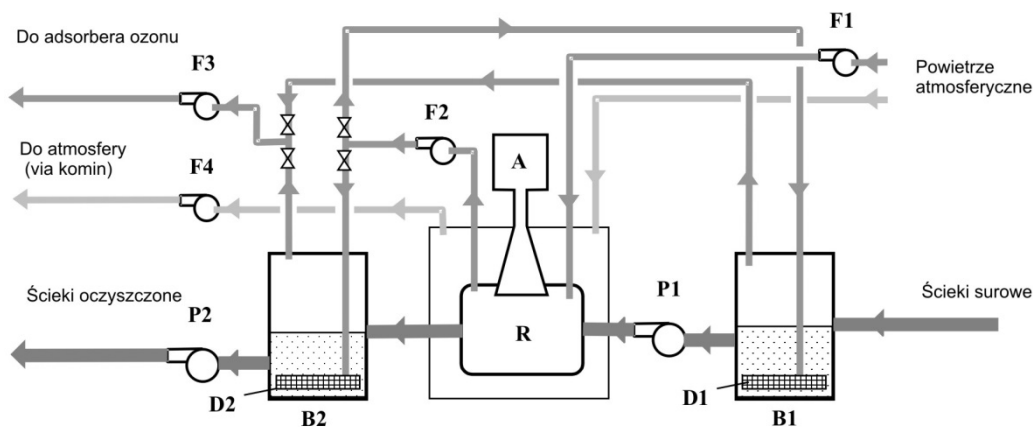
Promieniowanie UV	Wiązka elektronów
$\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O} + \text{O}_2$ $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^\ominus + \text{H}^\oplus$ $\text{O}_3 + \text{HO}_2^\ominus \rightsquigarrow \text{OH}$ $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{OH}$	$\text{H}_2\text{O} \rightsquigarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_3\text{O}^\oplus; \text{OH}^\ominus \\ \text{OH}; \text{e}_{\text{aq}}^\ominus; \text{H} \\ \text{H}_2; \text{O}_2; \text{H}_2\text{O}_2 \end{array} \right.$ $\text{O}_3 + \left\{ \begin{array}{l} \text{e}_{\text{aq}}^\ominus \\ \text{H} \\ \text{H}_2\text{O}_2 \end{array} \right. \rightsquigarrow \text{OH}$
<p>Promieniowanie jest absorbowane przez związek rozpuszczony. Źródłem rodników OH• są H₂O₂ lub O₃</p>	<p>Promieniowanie jest absorbowane przez wodę. Źródłem rodników OH• jest radioliza wody i O₃</p>

Rys. 4.23. Mechanizm oddziaływania promieniowania UV i wiązki elektronów na roztwory wodne, bez i w obecności ozonu

Proces rozkładu ma inny mechanizm od opisywanego dla promieniowania UV, w przypadku promieniowania świetlnego kwanty tego promieniowania są głównie absorbowane przez cząsteczki substancji rozpuszczonej. Energia promieniowania jonizującego jest pochłaniana przez wszystkie składniki mieszaniny w części proporcjonalnej do ich stężenia masowego, a więc w omawianym przypadku przez wodę. Wydajność obydwu

procesów można poprawić przez dodatek ozonu. W tym przypadku stężenie rodników OH* będzie znacznie większe, ze względu na dwa źródła ich powstawania rys. 4.23.

Duża liczba substancji takich jak silne środki powierzchniowoczywne, lignina, pestycydy etc. nie są degradowane w procesie biologicznym, wstępna obróbka radiacyjna poprawia ich biodegradowalność, zwykle nieduża dawka rzędu 1~2 kGy jest wystarczająca, aby osiągnąć ten cel. Zastosowanie akceleratora prowadzi do zmniejszenia zużycia chemikaliów, zapewnia mikrobiologiczne bezpieczeństwo ścieków i pozwala na rozkład substancji nie podlegających degradacji biologicznej. W Korei Południowej uruchomiono instalację przemysłową do obróbki radiacyjnej ścieków o wydajności 10 000 m³/dobę [4.32]. Schemat instalacji koreańskiej przedstawiono na rys. 4.24. Należy podkreślić, że z uwagi na powstawanie wielu produktów ubocznych o różnej toksyczności, najkorzystniej jest oceniać efektywność radiacyjnego rozkładu wody przez zastosowanie testów toksyczności. Dotyczy to zresztą wszelkich technologii zaliczonych do grupy technologii pogłębionego utleniania (ozon, UV, UV + TiO₂, etc.).



Rys. 4.24. Uproszczony schemat instalacji przemysłowej do oczyszczania ścieków w Daegu, Korea Południowa. F1-F4 – wentylatory, P1-P2 – pompy, D1 i D2 – dyfuzory, A – akcelerator, R – zbiornik reakcyjny, B1 i B2 – zbiorniki buforowe.

4.5.2. Materiały polimerowe do systemów ogrzewania

Sięciowanie radiacyjne znalazło zastosowanie w ciepłownictwie przy produkcji wyrobów wykonanych z tworzyw sztucznych, takich jak rury przeznaczone do systemów ogrzewania podłogowego, rury do podłączania grzejników, doprowadzania gazu czy do wodociągów dostarczających zimną i ciepłą wodę [4.33]. W przeszłości dobrej jakości rury w instalacjach dostarczania wody były wykonane z miedzi lub stali. Jednak od ponad 40 lat coraz częściej są one zastępowane znacznie tańszymi rurami wykonanymi z polietylenu

sieciowanego bądź nieusieciowanego, polipropylenu oraz polibutylenu [4.33-35]. Powyższe materiały są obojętne chemicznie, nie zmieniają smaku i czystości wody. Ponadto wykazują satysfakcjonujące właściwości mechaniczne i termiczne, wytrzymują długotrwałe naprężenia, są odporne na ścieranie, wykazują mały współczynnik rozszerzalności liniowej, a ze względu na gładką powierzchnię opór przepływającej wody jest znikomy. Wśród innych zalet tego rozwiązania należy wymienić odporność na korozję, brak niekorzystnego zjawiska porostania kamieniem oraz łatwość montażu i demontażu.

Rury polietylenowe usieciowane radiacyjnie wykorzystywane są w systemach ogrzewania podłogowe od 1970 r. Instalowane rury pokryte są często poli(alkoholem winylowym), który stanowi barierę dla dyfuzji tlenu do doprowadzanej rurociągiem wody [4]. Produkcja takich rur wymaga stosowania powłok adhezyjnych, a także odpowiednio dobranej metody wytłaczania oraz procesu sieciowania uwzględniającego emisję produktów gazowych, np. wodoru, jak również powstawania reaktywnych produktów utleniania.

Sieciowanie radiacyjne rur polimerowych

Wdrażanie technologii radiacyjnych w systemach dostarczania wody pociąga za sobą niekiedy konieczność napromieniowania rur o dużych rozmiarach. W tym celu niezbędne są akceleratory o znacznych energiach oraz urządzenia transportujące dostosowane do wielkości rur. Kolejnym wyzwaniem dla operatorów instalacji radiacyjnych jest sieciowanie wielowarstwowych rur wykonanych z aluminium pokrytego polietylenem w taki sposób, aby zachować adhezję między obydwoma materiałami oraz jednorodność rozkładu dawki pochłoniętej. Aluminiowa rura do transportu gorącej wody ma zwykle grubość ścianki od 0,1 do 1 mm i laminowana jest wewnątrz i na zewnątrz warstwą polietylenu. Długie odcinki rur wielowarstwowych są transportowane w pozycji poziomej pod oknem akceleratora przez urządzenia podające i odbierające.

W trakcie sieciowania radiacyjnego należy dostarczyć wiązkę elektronów o takiej energii, która zapewnia penetrację wystarczającą do usieciowania wewnętrznej warstwy polietylenu. Moc dawki i system chłodzenia wymagają optymalizacji w celu ograniczenia wzrostu temperatury aluminium, gdyż ze względu na małe ciepło właściwe i dwustronne laminowanie tworzące barierę termiczną, wykazuje ono tendencję do przegrzewania [4.36]. Konieczne jest również kontrolowanie naprężeń mechanicznych powstających w trakcie transportu rur oraz odprowadzanie ładunku z warstwy aluminium.

Europejskie ośrodki oferujące usługi napromieniowania dysponują zestawami akceleratorów elektronów o różnych parametrach oraz instalacjami gamma wykorzystywanymi do sieciowania tworzyw sztucznych. Beta Gamma Service, Niemcy, była pierwszą firmą na świecie, która podjęła się napromieniowania wiązką elektronów rur o długości 12 m [4.33, 4.37]. Możliwość napromieniowania tak długich odcinków otwiera rynek na

innowacyjny asortyment produktów, które mogą być instalowane pod ziemią metodą bezwykopową. Tego typu technologia wymaga dużej odporności naprężeniowej rury, gdyż przy instalacji i montażu działają na nią duże przeciążenia powodując uszkodzenia, które mogą prowadzić do awarii, szczególnie jeśli produkt nie był wcześniej usieciowany.

Stosuje się dwie metody napromieniowania rur – statyczną i dynamiczną. Pierwsza polega na napromieniowaniu dwustronnym, natomiast druga wymaga rotacji rury na transporterze w trakcie ekspozycji na strumień elektronów przemieszczanych wzdłuż osi. Oba podejścia zwykle zapewniają wystarczającą homogeniczność usieciowania produktu [4.38]. W Niemczech od lat 90-tych stosuje się w ogrzewaniu podłogowym rury z polietylenu sieciowanego radiacyjnie [4.39]. Już wtedy ok. 80 mln metrów tego typu produktów było wytwarzanych z wykorzystaniem akceleratorów elektronów. Mogą one być instalowane w systemach ogrzewania pracujących okresowo do temperatury 110°C, oraz w warunkach wysokiego ciśnienia wewnętrznego przez wiele lat.

Szacuje się, że sieciowane radiacyjnie rury stanowią w Europie 25% rynku usieciowanych produktów, pozostałych 45% sieciowanych jest silanami, zaś 30% nadtlenkami [4.40]. W Polsce dystrybutorzy oferują systemy ogrzewania podłogowego wykonane z wielowarstwowych sieciowanych radiacyjnie rur producentów takich jak KAN-Therm, COMAP, PURMO oraz Multilayer Pipe Company, Pipelife [4.41]. Ostatnia z wymienionych spółek produkuje w Strzelinie na Dolnym Śląsku rury sanitarne PEX-c, grzewcze PEX-c/EVOH oraz wielowarstwowe PEX/Al/PE, w których polietylen usieciowany radiacyjnie stanowi warstwę bazową. Etap sieciowania polietylenu metodą fizyczną, czyli promieniowaniem jonizującym, wykonywany jest przez tę firmę poza krajem. Radiacyjnie usieciowane rury oznaczane jako PEX-c używane są również w instalacjach transportujących glikol w układach solarnych lub w instalacjach pomp ciepła.

Technologię radiacyjną stosuje się również w odniesieniu do elastycznych rur falistych wykonanych z termoplastów [4.37]. Podczas użytkowania są one narażone na obciążenia zginające. Sieciowanie radiacyjne falistych rur wykonanych z tworzyw termoplastycznych zwiększa liczbę cykli zginania, po których produkty zachowują ciągle integralność, wydłużając w ten sposób ich czas życia. Elastyczne rury faliste są zwykle wykonywane z poli(etylenu-co-octanu winylu). Testy wykazały, że tego typu produkty przed sieciowaniem wytrzymują ok. 50 000 cykli zginania, podczas gdy po usieciowaniu liczba cykli wzrasta do 250 000.

Sieciowane akcesoria instalacyjne

Osprzęt elektroinstalacyjny jest kolejną gałęzią przemysłu, w której technologia radiacyjna znalazła zastosowanie [4.37]. Obudowy elementów automatyki przemysłowej wykonywane wtryskowo, takich jak wyłączniki instalacyjne i różnicowoprądowe, styczniki i przekaźniki czy ochronniki

przeciwprzepięciowe muszą wykazywać dużą odporność termiczną z uwagi na możliwość występowania przepięć elektrycznych i naprężeń mechanicznych. Dzięki sieciowaniu radiacyjnemu detale elektrotechniczne osiągają pożądane parametry, jednak potencjalny wachlarz zastosowań nie został jeszcze w pełni rozpoznany i wdrożony do praktyki przemysłowej. W Polsce tego typu elementy produkowane przez firmę Phoenix są poddawane sieciowaniu strumieniem elektronów w Niemczech.

Szczepienie radiacyjne membran

Od dawna trwają intensywne badania nad opracowaniem nowego typu membran stosowanych w ogniwach paliwowych służących do przetwarzania energii chemicznej w elektryczną [4.42]. W ostatnich latach są one przedmiotem zainteresowania wielu badaczy jako alternatywne, przyjazne dla środowiska źródło energii wykorzystywane w urządzeniach mobilnych i stacjonarnych. Na szerszą skalę nie są jednak stosowane z uwagi na wysoki koszt, problemy związane z degradacją membrany protonowymiennej oddzielającej elektrody i krótki czas życia. Powszechnie stosowanym materiałem membranowym jest Nafion pokryty katalizatorem platynowym, który jednak stanowi najsłabszy element ogniwa i jest najczęstszą przyczyną awarii. Techniki radiacyjne mogą mieć swój udział w opracowaniu nowych rozwiązań dla tego problemu. Proponowano zastosowanie w charakterze membrany np. poli(fluorku winylidenu) wykazującego dobre własności mechaniczne, elektryczne i cieplne oraz wysoką odporność chemiczną. Aby zintensyfikować przewodnictwo jonowe, powierzchnia membrany była zmodyfikowana jonowymi grupami funkcyjnymi, np. sulfonowymi, za pomocą szczepienia radiacyjnego. Od lat trwają próby wytworzenia jonomeru z użyciem promieniowania jonizującego, dostosowanego do warunków pracy występujących w ogniwie paliwowym oraz wykazującego zarówno dużą odporność na degradację, jak i dobre przewodnictwo.

Analogiczne podejście znalazło praktyczny wymiar w wykorzystywaniu od 1985 r. szczepienia radiacyjnego przy produkcji membran w bateriach alkalicznych [4.42]. Od tego czasu w Japonii wprowadzono na rynek kilka typów separatorów baterii produkowanych z wykorzystaniem promieniowania jonizującego, które zastosowano w ogniwach srebrowych, niklowo-kadmowych i niklowo-wodorkowych. Te i inne potencjalne zastosowania technologii radiacyjnych mogą zostać wdrożone, gdyż wraz ze wzrostem zapotrzebowania na tego typu wyroby rośnie oczekiwanie na poprawę ich jakości. Jednak akceptacja społeczna dla technologii radiacyjnych jest kluczowym czynnikiem decydującym o ich dalszym rozpowszechnianiu.

Literatura

[4.32]. Bumsoo Han, JinKyu Kim, Yuri Kim, SeongMyun Kim, MyunJoo Lee, JanhSeung Choi, SangJun Ahn, I.E. Makarov, A.V. Ponomarev,

- Construction of Industrial Electron Beam Plant for Wastewater Treatment, <https://www.researchgate/publication/228713184>
- [4.33]. Zuball, A. (2000). Production and crosslinking of multi-layer tubes (PE&metal) by E-beam. *Radiat. Phys. Chem.*, 57, 543-547.
- [4.34]. Drobny, J.G. (2010). Radiation technology for polymers. Boca Raton, London, New York: CRC Press Taylor and Francis Group.
- [4.35]. Stasiak, A., Łubkowski, D., & Szach, A. (2009). Metody sieciowania rur z warstw PE-Xb. *Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych* 5, 204-208.
- [4.36]. Makuuchi, K., & Chen, S. (2012). Application of radiation crosslinking. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications* (pp. 134-165). New Jersey: Wiley.
- [4.37]. Zyball, A. (2003). Radiation processing of polymers. In *Emerging applications of radiation processing*. Vienna: IAEA. IAEA-TECDOC-1386.
- [4.38]. Below, H. Quilitz, G., & Schumann, W. (2005). Electron Beaming of large diameter thickwalled polyethylene pipes (PE-Xc). In *Advances in plastics technology – APT '05*. Gliwice : Instytut Przetwórstwa Tworzyw Sztucznych "Metalchem"
- [4.39]. Chmielewski, A.G., Al-Sheikhly, M., Berejka, A.J., Cleland, M.R., & Antoniak, M. (2014). Recent developments in the application of electron accelerators for polymer processing. *Radiat. Phys. Chem.*, 94, 147-150.
- [4.40]. Pipelife Polska S.A. (2017). Systemy ciepłej - zimnej wody RADOPRESS. Pobrano 14 grudnia 2017 r. z (http://www.pipelife.com/pl/Produkty/instalacje/ciepła_zimna_woda_radopress.php)
- [4.41]. Makuuchi, K., & Chen, S. (2012). Radiation graft polymerization. In *Radiation processing of polymer materials and its industrial applications* (pp. 334-372). New Jersey: Wiley.

4.5.3. Higienizacja osadów ściekowych i wytwarzanie nawozu organicznego

Obecnie ścieki bytowe pochodzące z skupisk ludności w większości oczyszczane są metodą osadu czynnego. Nadmiarowy osad czynny z jednej strony stanowi biomasę, która może być wykorzystywana do celów energetycznych zaś z drugiej strony posiada wartości nawozowe. Problem stanowi jednak skażenie mikrobiologiczne osadu w postaci pasożytów ludzi i zwierząt, ich jaj a także bakterii patogennych. Jedną z metod obróbki osadów nadmiarowych jest ich suszenie i spalanie, co nie jest technologią przyjazną środowisku z uwagi na emisję gazów cieplarnianych i dioksyn. Uzysk energetyczny w metodzie spalania nie jest zbyt duży z uwagi na wysokie uwodnienie biomasy i konieczność bezproduktywnego odparowania wilgoci.

Dlatego też preferowaną metodą jest zastosowanie fermentacji metanowej, w której wytwarza się biogaz.

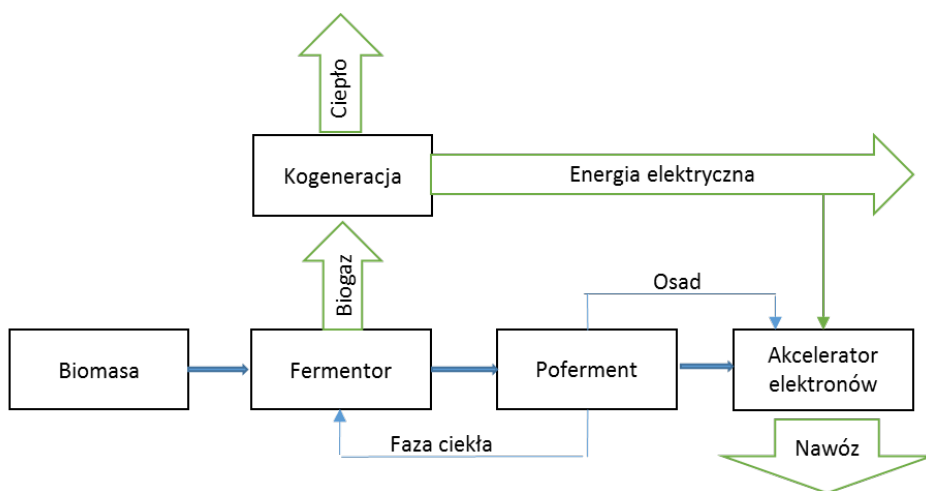
Obserwuje się wzrost ilości powstających instalacji do produkcji biogazu, w których z biomasy odpadowej na drodze beztlenowej fermentacji metanowej otrzymywany jest biogaz stanowiący cenny surowiec energetyczny. Wykorzystywanym do tego substratem mogą być zarówno odpady komunalne jak i odpady z produkcji roślinnej i zwierzęcej [4.42].

Stosuje się sposób wytwarzania metanu i energii elektrycznej i ciepłej z zastosowaniem anaerobowego przetwarzania biomasy w postaci rozdrobionych roślin i/lub odpadów organicznych do biogazu oraz z zastosowaniem ogniwa paliwowego lub agregatu prądotwórczego do wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej. W biogazowni poza wytworzoną energią elektryczną i ciepłem powstaje odpad w postaci pofermentu, który po przefiltrowaniu jest częściowo zwracany do procesu a częściowo – w postaci osadu, stanowi odpad wymagający usunięcia. W trakcie procesu następuje mineralizacja osadu prowadząca do zmniejszenia jego masy. Tak przerobiony poferment jest wartościowym nawozem szczególnie po wzbogaceniu go o dodatkowe składniki mineralne [4.43]. Jednak jak wykazują badania w procesie fermentacji nie zachodzi całkowite usunięcie skażenia mikrobiologicznego. W związku z tym należy przeprowadzić dodatkowy proces higienizacji, przy czym możliwa jest higienizacja nadawy przed procesem fermentacji metanowej, co dodatkowo obniża stężenie mikroorganizmów hamujących proces metanogenezy. Z uwagi na duże objętości obrabianych materiałów, ich termiczna higienizacja nie jest w tym przypadku opłacalna. Stwierdzono również, że formy przetrwalnikowe przeżywają również w wyższych temperaturach, jeśli proces jest zbyt krótki.

Zalety technologii wytwarzania biologicznie bezpiecznego nawozu organicznego na bazie osadów ściekowych z zastosowaniem modułu biogazowego i higienizacji radiacyjnej: samowystarczalność energetyczna instalacji i całej oczyszczalni, rozwiązanie problemu nagromadzenia osadów ściekowych, zwiększenie rolniczego wykorzystania osadów ściekowych, zwiększenie udziału odnawialnych źródeł energii w bilansie energetycznym eliminacja zagrożeń biologicznych. Poferment może być wykorzystany do produkcji nawozów organicznych, organiczno-mineralnych oraz środków wspomagających uprawę roślin. Zwiększa zawartość substancji organicznych w glebie, zabezpiecza glebę przed zakwaszaniem (pH 7,7), oraz zawiera większą ilość azotu amonowego.

Radiacyjna higienizacja pofermentu: redukuje skażenia mikrobiologiczne, usuwa odór, zabarwienia i innych niekorzystnych cech, degradowe farmaceutyków. Wykazano, że promieniowanie jonizujące prowadzi do niszczenia mikroorganizmów. W Indiach do higienizacji osadów ściekowych stosowane są przemysłowe źródła gamma. Jednak stosowanie materiałów promieniotwórczych stwarza określone zagrożenia. Wad tych

pozbawione są akceleratory elektronów, w których przypadku promieniowanie zanika po odłączeniu zasilania. Stosowanie akceleratorów wymaga jednak użycia energii elektrycznej. Możliwym do realizacji przedsięwzięciem jest zeroenergetyczny hybrydowy system, który składa się z reaktora biologicznego do wytwarzania metanu łącznie z kogeneracją energii elektrycznej i akceleratora elektronów wykorzystujący wytworzoną energię elektryczną do prowadzenia procesu higienizacji.



Rys. 4.25. Schemat hybrydowej instalacji obejmującej reaktor biologiczny do wytwarzania metanu łącznie z kogeneracją energii elektrycznej i akceleratora elektronów wykorzystujący wytworzoną energię elektryczną do prowadzenia procesu higienizacji

Sposób higienizacji osadów ściekowych i wytwarzania nawozu organicznego według tego rozwiązania polega na tym, że biomasa umieszczana jest w fermentorze, gdzie w procesie fermentacji beztlenowej ulega częściowemu przetworzeniu w biogaz, z którego wytwarzana jest energia elektryczna. Powstający poferment poddawany jest procesowi dezynfekcji radiacyjnej z wykorzystaniem wiązki elektronów o energii poniżej 10 MeV, przy czym możliwy jest sposób, w którym poferment jest napromieniowany w postaci uwodnionej lub po odfiltrowaniu. Istota pomysłu polega na tym, że do zasilania akceleratora elektronów wykorzystywana jest energia generowana w kogeneratorze w wyniku spalania produkowanego biogazu. Schemat kompletnej instalacji przedstawiono na rys. 4.25.

Zaletą omówionej metody jest to, że energia wytwarzana jest z odnawialnego surowca odpadowego, który jest powszechnie dostępny. Ponadto zasilanie akceleratora nie wymaga dostarczenia energii z zewnętrznych źródeł a dzięki zagospodarowaniu napromieniowanego pofermentu jako nawozu nie powoduje powstawania odpadów.

Literatura

- [4.42]. Usidus, J., Chmielewski, A.G., Palige, J., & Kryłowicz, A. (2015). Zintegrowane wysokoefektywne sposoby wykorzystania biomasy do celów energetycznych. *Energia elektryczna*. Listopad 2015. Pobrano 14 grudnia 2017r
<http://www.cire.pl/pliki/2/zintegrowanewysokoefektywnesposobywykorzystaniabiomasydocelowenergetycznych.pdf>
- [4.42]. Czekala, W., Pilarski, K., Dach, J., Janczak, D., & Szymańska, M. (2012). Analiza możliwości zagospodarowania pofermentu z biogazowni. *Technika Rolnicza Ogrodnicza Leśna*, 4/2012.

PRZEMYSŁ MOTORYZACYJNY

**Andrzej G. Chmielewski, Norbert Wróbel, Andrzej Nowicki,
Grażyna Przybytniak, Zbigniew Zimek,
Dagmara Chmielewska-Śmietanko**

5.1. Opony radialne modyfikowane radiacyjnie

Opona składa się z kilku warstw materiału o odmiennych właściwościach mechanicznych mających w określony sposób wpływać na jej parametry jezdne. Zarówno różna moc aut, jak i ich osiągi przyczyniły się w konsekwencji do powstania ogumienia, dla którego głównym wymogiem stało się zagwarantowanie zdolności do sprawnego przenoszenia generowanych przeciążeń na asfalt. W uproszczeniu można powiedzieć, że do budowy opon wykorzystuje się połączenia mieszanek gumy, stalowych drutów i włókien tekstylnych, takich jak nylon czy poliester. Opony samochodowe ze względu na budowę wewnętrzną możemy podzielić na radialne, w których osnowa ułożona jest promieniowo, i diagonalne z osnową ułożoną krzyżowo. Ze względu na lepsze własności trakcyjne to opony radialne zyskały zastosowanie w samochodach osobowych. Opony radialne weszły do szerokiego użytku również z powodu oszczędności paliwa jaki zapewniają. Firma Michelin jako pierwsza skonstruowała je w 1946 r. Jest to obecnie najpopularniejszy typ ogumienia samochodowego, wprowadzony pod koniec lat 40-tych.

Przetwarzanie materiałów polimerowych za pomocą promieniowania jonizującego na skalę przemysłową rozpoczęto 60 lat temu. Obecnie znajduje ono szerokie zastosowanie i ulepsza produkty w ochronie zdrowia i sektorach przemysłu m.in. motoryzacyjnego do radiacyjnej wulkanizacji elementów gumowych służących do produkcji opon. Okazało się, że napromieniowanie za pomocą wiązki elektronów jest obecnie konkurencyjne w przemyśle gumowym z ekonomicznego punktu widzenia, a także poprawia jakość wyrobów. Wielu producentów opon, włączając wszystkie japońskie koncerny stale stosuje sieciowanie radiacyjne za pomocą wiązki elektronów do obróbki elementu opony jakim jest osnowa, jako proces o dużej prędkości ze ściśle kontrolowaną wstępną wulkanizacją radiacyjną.

Firmy Goodyear i Firestone wdrożyły do swoich linii produkcyjnych tę nowinkę technologiczną już w 1957 r., lecz jako pierwsza opony z elementami usieciowanymi radiacyjnie udostępniła w sprzedaży firma Firestone na początku lat 70-tych. Firma Bridgestone była pierwszą w Japonii firmą, która zainstalowała akcelerator elektronów. Według szacunków z 1997 r. sześć

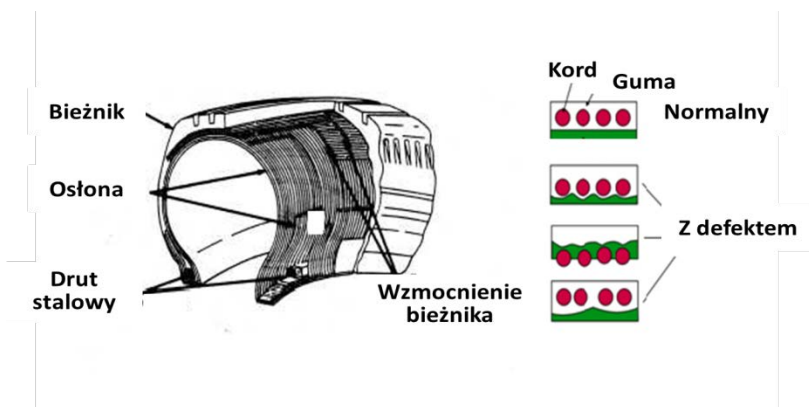
przedsiębiorstw produkowało w Japonii około 170 milionów opon, z czego pięć przedsiębiorstw zainstalowało akceleratory elektronów do wstępnej wulkanizacji warstwy osnowy, aby zwiększyć jej wytrzymałość. W Japonii, sprzedaż opon przez pięciu największych wytwórców (Bridgestone Corp., Jokohama Rubber Co. Ltd., Sumitomo Rubber Industries Ltd., Toyo Tire & Rubber Co. Ltd., Ohtsu Tire & Rubber Co. Ltd.) wyniosła 9,2 miliarda dolarów w 1997 r., a procentowy udział w tej sprzedaży opon radialnych, których elementy gumowe zostały poddane procesowi wulkanizacji radiacyjnej wyniósł 91,3%. Skala sprzedaży opon radialnych poddanych obróbce radiacyjnej w Japonii wyniosła 8,4 miliarda dolarów na rok. Zaś opublikowane w USA dane z roku 1998 pokazują, że skala sprzedaży opon radialnych poddawanych obróbce radiacyjnej w Ameryce Północnej sięgała 13,5 miliarda dolarów.

Zastosowanie napromieniowania elementów opony pozwoliło na redukcję grubości osnowy oraz zmniejszenie stosunku użycia gumy naturalnej do gumy syntetycznej, co dało oszczędności na poziomie 0,29 \$ z pojedynczej opony. Dzięki temu zabiegowi grubość osnowy do produkcji opon aut osobowych zredukowano z 1,2 do 1,0 mm. Standardowy akcelerator elektronów stosowany w branży produkcji opon jest akceleratorem niskich energii jak np. 500 keV. Dawki napromieniowania wynoszą od 15 do 50 kGy. Jeden akcelerator może przetwarzać 30 000-50 000 osnów na dzień.

W Chinach (Pekin) przykładowa instalacja akceleratora elektronów (0,5-0,7 MeV, 50 kW) wykorzystywana do napromieniowania osnów jest w stanie napromieniować 19440 ton/rok gumy przy stosowanej dawce promieniowania 40 kGy z 75% efektywnością wykorzystania wiązki i przy 5760 godzinach pracy (16 godzin/dzień x 360 dni/rok). Niniejsza zdolność odpowiada produkcji 10 000 000 osnów/rok. Wyliczenia ekonomiczne wykazują, że koszty inwestycyjne mogą ulec zwrotowi w przeciągu 2 lat przy założeniu, że produkcja opon jest na poziomie 3 milionów sztuk/rok, a na każdej wyprodukowanej w tej technologii oponie zaoszczędza się 0,30 \$.

Sieciowanie radiacyjne gumy zastosowane w produkcji opon radialnych obniża kosztów produkcji, a jednocześnie usprawnia proces produkcji opony przez, co zwiększa wskaźniki produktywności w fabryce. Wulkanizacja jest prowadzona w warunkach podwyższonej temperatury w obecności siarki. Powstała podczas tego procesu niewielka ilość toksycznych substancji (nitrozoamin) pozostaje w produkcie. Wulkanizacja radiacyjna prowadzi do otrzymania produktów o ulepszonych właściwościach mechanicznych w porównaniu do wyrobów sieciowanych z wykorzystaniem siarki lub nadtlenu. Technologia radiacyjnej wulkanizacji gumy naturalnej (naturalnego lateksu kauczukowego) wymaga dawka rzędu 15 kGy. Sensybilizatorem sieciowania jest akrylan butylu. Produkty są bezpieczne z uwagi na brak nawet śladowych ilości N-nitrozoamin.

Opona składa się z wielu różnych elementów, takich jak: osnowa, wewnętrzna powłoka butylowa, bieżnik, bok opony i drutówka. Połączenie razem tych elementów prowadzi jedynie do wykonania produktu nieufornowanego i nie poddanego obróbce (nieprzetworzonego), który docelowo jest rozprężany przez rozdmuch wewnątrz przystosowanej do tego celu nagrzananej formy oraz poddany wulkanizacji w wysokiej temperaturze i pod wysokim ciśnieniem. Przemieszczenie tkaniny kordowej w osnowie podczas montażu opony skutkuje poważną wadą gotowego produktu (rys.5.1). Zjawisko to niweluje się poprzez zastosowanie grubszej osnowy. Z drugiej strony konieczna jest dokładna kontrola grubości opon radialnych w celu ograniczenia ich końcowej wagi. Poddana wstępnej wulkanizacji radiacyjnej osnowa ma tę właściwość, że nie zmniejsza swej grubości, a także nie ulega przemieszczeniu podczas dalszych etapów produkcji zmierzających do końcowej wulkanizacji.



Rys. 5.1. Przekrój poprzeczny opony radialnej oraz możliwe defekty związane z przemieszczeniem komponentów w procesie wulkanizacji

Proces wytwarzania opon jest procesem skomplikowanym. Opona składa się z wielu warstw i jest wzmocniona kordem stalowym. Ważne jest, aby w procesie wulkanizacji opony surowej w formie, nie nastąpiło przesunięcie i wypłynięcie warstwy unieruchamiającej oraz wiążącej komponenty wewnętrzne bieżnika. W tym celu stosowane jest wstępne sieciowanie przy użyciu wiązki elektronów mające na celu wstępne zwiększenie mechanicznej wytrzymałości mieszanki surowej. Wstępne sieciowanie z użyciem wiązki elektronów pozwala na uzyskanie równomiernego ukształtowania elementu z mieszanki gumowej bez zmian jego grubości na całej powierzchni i bez wypływania mieszanki z formy. Zaletą stosowania tego procesu jest zmniejszenie ilości wybrakowanych opon o wymiarach niezgodnych z normami, możliwość zastosowania większej zawartości procentowej gumy syntetycznej w mieszance i w końcu oszczędności w ilości użytego, kosztownego surowca. Wyprodukowana przy

zastosowaniu tej techniki opona jest lżejsza od opony wyprodukowanej z zastosowaniem technologii tradycyjnych.

Opony radialne posiadają kilka elementów wykonanych z kauczuku tj. wewnętrzną powłokę butylową, osnowę, wzmocnienie boku, bieżnik, wypełniacz stopki oraz bok opony. Elementy gumowe mają skłonność do odkształceń i przemieszczania w czasie montażu i ostatecznej wulkanizacji, wpływając na obniżenie grubości i nierównomierny rozkład materiału w oponie. Istotnym jest, aby zachowywać stabilność wymiarową każdego elementu podczas montażu i końcowej wulkanizacji z użyciem siarki, w wysokiej temperaturze, pod wysokim ciśnieniem.

Osnowa jest materiałem kompozytowym składającym się z tkaniny kordowej (materiałów wzmacniających) oraz elementów gumowych. Tkanina kordowa, która jest wciśnięta pomiędzy dwie warstwy gumy, daje wytrzymałość oponie i utrzymuje jej kształt. Najczęściej jako tkanina kordowa są stosowane włókna poliestrowe z powodu ich odporności na działanie promieniowania. Tkanina kordowa w osnowie ma skłonność do odstawania od warstwy butylowej, wpływając na powstanie wad w oponie. Aby rozwiązać ten problem w tradycyjnej technologii produkcji opon montuje się osnowę o grubej warstwie gumy oraz stosuje się wysokie współczynniki użycia gumy naturalnej do gumy syntetycznej celem wzmocnienia wytrzymałości.

Radiacyjną wulkanizację gumy stosuje się celem polepszenia jej odporności termicznej, chemicznej i mechanicznej. W przypadku stosowania tradycyjnego procesu wulkanizacji arkusze gumy wykorzystywane do produkcji opony mogą się odkształcać podczas montażu, co może prowadzić do nierównomiernego rozkładu składowych elementów i zintensyfikować przemieszczanie osnowy. Aby zapobiec takim niepożądanym skutkom w bezpośredniej termicznej wulkanizacji, arkusze gumy lub paski gumy są zagęszczane. Rozwiązaniem problemu jest częściowe sieciowanie arkuszy gumy zwykle w zakresie od 30 do 50 kGy. Obróbka w postaci wstępnego częściowego sieciowania radiacyjnego gumy pozwala na prawidłowe umiejscowienie sznurków osnowy i unieruchomienie ich podczas końcowego procesu formowania opony. Wytwórcy opon radialnych wykorzystują obróbkę radiacyjną za pomocą wiązki elektronów aby częściowo usieciować osnowę, która będzie w dalszej kolejności uformowana i poddana procesowi końcowej wulkanizacji jako gotowa opona.

Napromieniowanie osnowy pozwala zachować jej kształt i objętość podczas kolejnych etapów produkcji opony. Parametry akceleratora elektronów mogą być dobrane w taki sposób, aby kontrolować stopień usieciowania arkusza gumy. Proces powoduje stabilność wymiarową osnowy, polepsza wyważenie i pozwala wytwórcy zmniejszyć ilość gumy do wykonania opony. Obróbka radiacyjna przy użyciu wiązki elektronów eliminuje zatem wiele wad występujących w oponie. Szybkość końcowej wulkanizacji nie zmienia się na skutek wprowadzenia etapu sieciowania

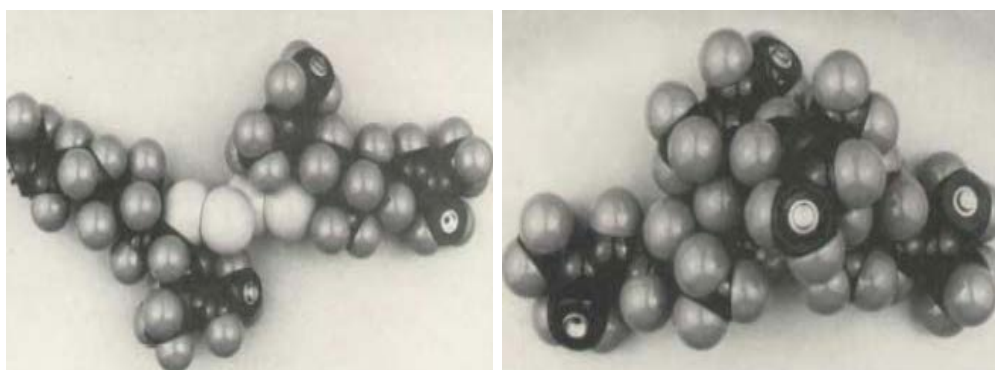
radiacyjnego. Wstępne napromieniowanie osnowy ma niewielki wpływ na ostateczne naprężenie rozciągające osnowy poddanej głównej wulkanizacji ponieważ właściwości gumy wulkanizowanej z użyciem siarki zależą głównie od struktury wiązań polisulfidowych.

Wzmocniona przez napromieniowanie wytrzymałość osnowy poprawia jakość opony i obniża współczynnik opon wadliwych. Podsumowując, korzyści wynikające z napromieniowania osnowy to poprawa jakości opon radialnych przez osiągnięcie jednolitej grubości i optymalnych parametrów. Powłoka butylowa także ma skłonność do zmniejszenia grubości i przemieszczania, szczególnie w obszarze krawędzi opony podczas jej montażu i etapu końcowej wulkanizacji. Dla jej stabilności wymiarowej sieciowanie radiacyjne jest również korzystne. Dlatego w niektórych firmach produkujących opony z wykorzystaniem akceleratorów elektronów o niskich energiach, również arkusze warstwy butylowej do produkcji powłoki butylowej w oponie poddawane są napromieniowaniu. Głównym składnikiem mieszanki przypadającym na powłokę butylową jest guma halobutyłowa z racji na jej niską przepuszczalności gazu i zdolność do sieciowania pod wpływem promieniowania. Badania laboratoryjne wykazały, że parametry typu lepkość i naprężenie przy zerwaniu wzrastają ze wzrastającą dawką promieniowania. Poprawia się również termiczna wytrzymałość gumy sieciowanej radiacyjnie (przed ostateczną wulkanizacją), a zwiększone naprężenie przy zerwaniu w wysokiej temperaturze skutecznie zapobiega odkształceniu.

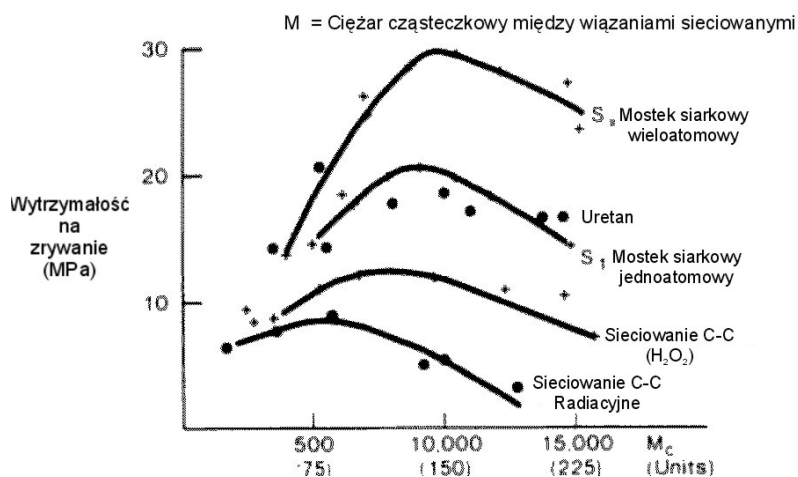
Spośród wszystkich polimerów naturalnych największe praktyczne zastosowanie w przemyśle znajduje kauczuk naturalny, który po sieciowaniu z zastosowaniem siarki staje się wytrzymałym materiałem wykorzystywanym do wyrobu opon i wielu innych wyrobów gumowych. Proces sieciowania, zwany wulkanizacją, jest wolnym procesem trwającym do ośmiu godzin. Typowa opona samochodowa jest wulkanizowana w temperaturze 150°C przez około 15 minut. Czas ten można skrócić przez dodatek przyspieszaczy takich jak 2-merkaptobenzotiazol (MBT) albo disiarczek tertratmetylo tiuramu (TMTD). Obydwa te związki zawierają atom siarki, który inicjuje reakcje łańcuchów siarkowych z gumą. Wulkanizacja polegająca na sekwencyjnym tworzeniu wiązań sieci poprzez mostki siarkowe -S-S- jest dobrze zdefiniowanym procesem.

Wyobrażając sobie wzajemne połączenia dwu łańcuchów polimeru jako więzy mechaniczne, ich ilość i elastyczność decyduje o własnościach mechanicznych materiału. Bieżnik opony podlegający mechanicznym obciążeniom wymaga zastosowania wielosiarkowych mostków o minimalnej gęstości (duże wartości M_c – masy cząsteczkowej odcinków makrocząsteczki między kolejnymi wiązaniami sieci). Sieciowanie radiacyjne prowadzące do powstania wiązania -C-C- (rys. 5.2a), mocniejszego (tabela 5.1) od wiązania -

S-S- (rys. 5.2b) prowadzi też do uzyskania większej gęstości sieciowania, a zatem mniejszej wartości M_c i niższej wytrzymałości na rozciąganie (rys. 5.3).



Rys. 5.2. Sieciowane cząsteczki kauczuku naturalnego: A – mostek typu -C-C-; B – mostek typu -S-S_x-S-



Rys. 5.3. Wytrzymałość na zrywanie gumy sieciowanej różnymi metodami

Tabela 5.1. Energie wiązań mostków sieciujących w gumie

Typ wiązania	Energia wiązania [kJ/mol]
-C-C-	351
-C-S-C-	285 (-C-S-)
-C-S-S-C-	267 (-S-S-)
-C-S _x -C-	< 267 (-S-S-)

Promieniowanie jonizujące prowadzi do jednoczesnej degradacji makromolekuł i ich sieciowania. Taka struktura nie zapewnia dobrych parametrów mechanicznych gumy, zapewnia jedynie stabilność elementów opony surowej, a proces wulkanizacji jest doprowadzany do końca poprzez stosowany w dalszym etapie wulkanizacji proces termiczny wykorzystujący obecną w półprodukcie siarkę. Podobne rezultaty sieciowania wstępnego poprzez tworzenie wiązań -C-C- można uzyskać stosując nadtlenek wodoru, jednakże proces z dodatkiem reagenta chemicznego biegnie aż do jego całkowitego wyczerpania. Proces sieciowania przy użyciu promieniowania jonizującego można kontrolować przez odpowiedni dobór czasu oddziaływania fizycznego bodźca zewnętrznego, co zapewnia lepsze możliwości elastycznego doboru optymalnych parametrów prowadzenia procesu. Napromieniowaniu poddaje się fragment opony którego zadaniem jest utrzymanie we właściwej pozycji kordu stalowego wzmacniającego oponę, przed jej integracją z pozostałymi elementami wyrobu gotowego i wulkanizacją.

5.2. Kable i przewody elektryczne

Na powłoki i izolacje kabli niskich i średnich napięć powszechnie stosowany był polichlorek winylu (PVC plastyfikowany, polwinit). Od lat 80-tych, polwinit jest stopniowo zastępowany przez polietylen (PE). W porównaniu z polichlorkiem winylu, polietylen wykazuje znacznie mniejszą przepuszczalność wody (10-krotnie), lepsze własności fizyczne (większą twardość, wyższą temperaturę pracy, oraz mniejszy ciężar właściwy).

Polietylen w 2,5% domieszkowany sadzą jest w dużym stopniu odporny na szkodliwy wpływ ekspozycji na promieniowanie UV-Vis przez okres ok. 40 lat, charakteryzuje się bardzo dobrymi własnościami elektrycznymi, takimi jak niska stała dielektryczna, w niewielkim stopniu zależna od częstotliwości, mała stratność dielektryczna i wysoka rezystywność. Jednak nie wszystkie właściwości polietylenu odpowiadają aktualnym wymaganiom stawianym przewodom elektrycznym. Polietylen jest łatwopalny, topi się i kapie w trakcie palenia, a w związku z tym rozprzestrzenia płomień. Wykazuje również zbyt niską maksymalną temperaturę pracy w zastosowaniach gdzie wymagana jest bardzo wysoka jakość izolacji i zachowanie szczególnych warunków bezpieczeństwa. Charakterystykę polietylenu poprawia jego usieciowanie polegające na wytworzeniu poprzecznych wiązań między łańcuchami polimeru metodą chemiczną albo fizyczną (radiacyjną) [5.1, 5.2].

Wyroby z polietylenu sieciowanego mają własności elektryczne równie dobre jak polietylen nieusieciowany, wykazując równocześnie większą odporność na temperaturę, wyższą odporność na tlen, ozon, promieniowanie UV oraz większą odporność chemiczną na działanie kwasów, zasad i

rozpuszczalników organicznych, w tym smarów i olejów. Wyroby te wykazują mniejszą tendencję do pęknięcia pod wpływem naprężeń i wilgoci. W sieciowaniu chemicznym wykorzystuje się zdolność nadtlenków organicznych do tworzenia rodników w wyniku termicznego rozkładu. W tym przypadku do polimeru wprowadzane są jednak dodatkowe związki chemiczne powodujące jego zanieczyszczenie, co wpływa niekorzystnie na własności dielektryczne wyrobu, natomiast ogrzewanie do wysokich temperatur, w celu rozkładu nadtlenków do rodników nadtlenkowych, prowadzi do obniżenia zawartości fazy krystalicznej wyjściowego materiału.

Korzystniejszym sposobem sieciowania jest więc metoda radiacyjna pozwalająca uzyskać wyrób o lepszych własnościach dielektrycznych. W porównaniu z metodą chemiczną proces jest szybszy, wymaga mniej przestrzeni, zużywa mniej energii, jest łatwiejszy do kontroli i daje produkt lepszej jakości [5.3]. Ponadto technologia radiacyjna nie wymaga inicjatorów chemicznych ani dodatkowego etapu ogrzewania i umożliwia stosowanie cieńszych warstw izolacji.

5.2.1. Dobór surowców przeznaczonych do sieciowania radiacyjnego

Dokonując doboru tworzyw sztucznych do produkcji kabli z sieciowaną radiacyjnie izolacją należy wziąć pod uwagę następujące przesłanki:

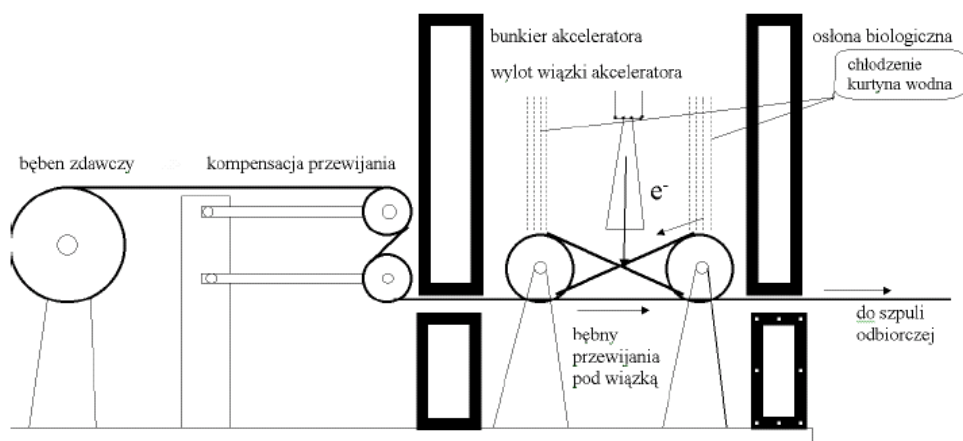
- Tylko niektóre polimery ulegają sieciowaniu radiacyjnemu w założonym stopniu, tj. do 60-80%. Zatem dla przewidywanego zastosowania, wybór materiałów jest ograniczony do polietylenu oraz kopolimerów polietylenu i octanu winylu.
- Surowiec powinien charakteryzować się dobrymi właściwościami mechanicznymi, zachowując elastyczność. Z wcześniejszych badań wiadomo, że wzrost zawartości fazy amorficznej powoduje zwiększenie wydajności sieciowania.
- W przypadku gdy produkty dostępne komercyjnie nie spełnią założonych wymagań, stosuje się dodatek środków intensyfikujących sieciowanie (wielofunkcyjne związki niskocząsteczkowe).

Wykluczone są materiały zawierające stosunkowo dużą ilość stabilizatorów i antyutleniaczy, tj. środków inhibitujących procesy rodnikowe, a tym samym sieciowanie. Ponadto związki tego typu pod wpływem promieniowania jonizującego mogą być prekursorami niskocząsteczkowych produktów wpływających na obniżenie oporności. Opracowanie receptury tworzywa na izolacje przeznaczone do sieciowania radiacyjnego jest pracochłonne i długotrwałe, dlatego na rynku pojawiły się firmy, które oferują mniejszym przedsiębiorstwom produkującym kable gotowe mieszanki przeznaczone do takich zastosowań. Gwarantują one otrzymanie określonych parametrów mechanicznych i elektrycznych, a ich modyfikacja u producenta polega zwykle jedynie na dodaniu odpowiedniego pigmentu.

5.2.2. Urządzenia do przewijania przewodów

Podstawowym przesłanką wpływającą na konstrukcję urządzeń do sieciowania izolacji kabli przy pomocy wiązki elektronów jest charakterystyka techniczna stosowanego akceleratora, tzn. jego moc i energia elektronów w wiązce. Moc akceleratora wyznacza maksymalną wydajność sieciowania, natomiast energia elektronów ma wpływ na ich zasięg w izolacji, a więc decyduje o maksymalnej grubości napromieniowanego przewodu i ewentualnej konieczności stosowania, w celu równomiernego usieciowania izolacji, specjalnych technik wielostronnego napromieniania.

Na rys. 5.4 przedstawiono schemat urządzenia do przewijania przewodów pod wiązką elektronów z akceleratora, zainstalowanego w IChTJ. Akcelerator IŁU-6 o mocy wiązki do 20 kW i energii elektronów w wiązce 0,75-2,0 MeV wraz z urządzeniami do transportu kabli składa się na stację pilotową wykorzystywaną do świadczenia usług w zakresie radiacyjnego sieciowania kabli.



Rys. 5.4. Schemat urządzenia zainstalowanego w IChTJ do sieciowania kabli wiązką elektronów.

Maksymalna szybkość przewijania przewodów o średnicy 3 mm wynosi w tym urządzeniu do 200 m/min. Przewody na bębnach przewijane są w pętli typu „∞”, co efektywnie odpowiada dwustronnemu napromieniowaniu kabli i zwiększa jednorodność usieciowania izolacji [5.4].

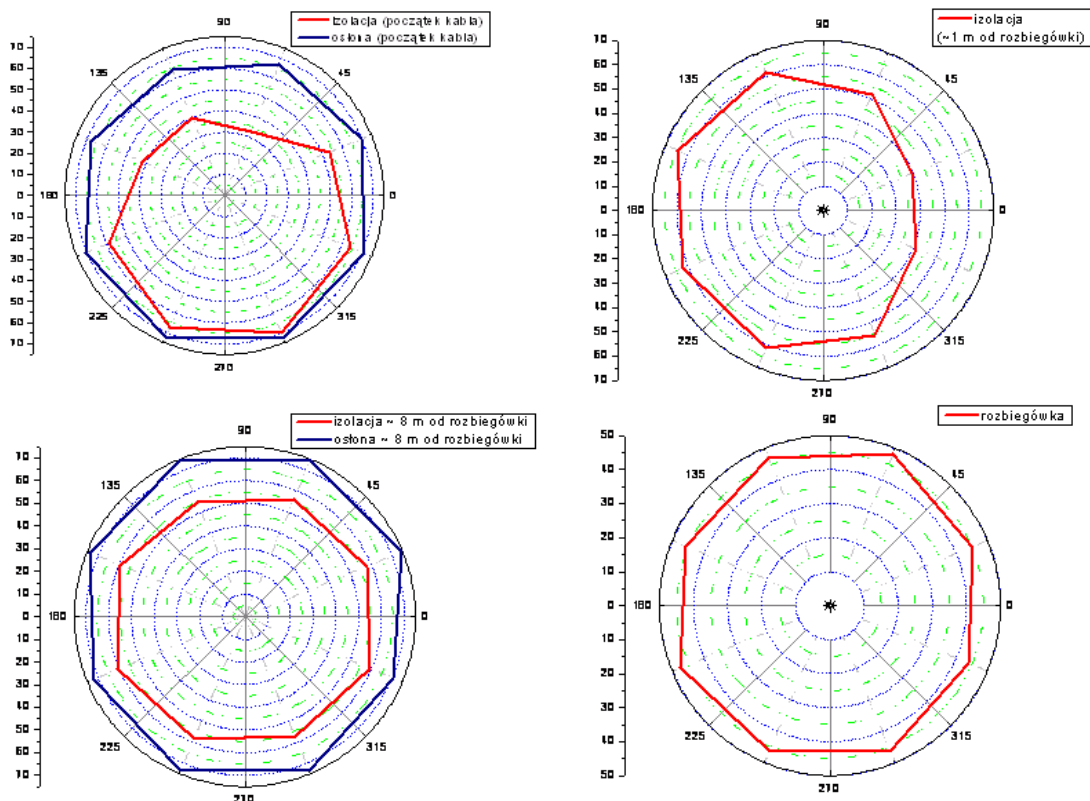
5.2.3. Homogeniczność rozkładu dawki głębinowej w sieciowanej izolacji

Bardzo ważnym parametrem charakteryzującym jakość usieciowanej izolacji jest jednorodność usieciowania zarówno wzdłuż kabla, jak i w jego przekroju poprzecznym (osiowym). Problem ten wynika z ograniczonej

penetracji wiązki przyspieszonych elektronów oraz z efektu „cienia” wskutek przesłaniania części izolacji przez miedziany przewód, silnie absorbujący wiązkę elektronów. Na głębiny rozkład dawki pochłoniętej wpływają także efekty powierzchniowe na styku metalowej żyły kabla z polimerową izolacją (odbijanie, rozpraszanie elektronów), jak również ewentualne warstwy na powierzchni przewodu miedzianego, który często pokrywany jest cyną, lub rzadziej, platerowany srebrem albo nawet złotem (w przewodach do zastosowań specjalnych, np. w technice mikrofalowej).

Odpowiednie wskazania do konstrukcji urządzenia przemysłowego powinny uwzględniać wszystkie powyższe czynniki. Ponieważ wprowadzanie zmian konstrukcyjnych w gotowym urządzeniu jest skomplikowane, drogie, a często trudne lub niemożliwe do wykonania, korzysta się ze specjalnych programów obliczeniowych przeznaczonych do symulacji oddziaływania wiązki przyspieszonych elektronów z materiałami izolacji i osłon kabli w różnej konfiguracji, zwykle wykorzystujących model Monte Carlo [5.4-5.6].

Natomiast w trakcie prowadzenia procesu sieciowania dawkę pochłoniętą kontroluje się stosując dozymetry foliowe naklejone na powierzchnię izolacji; pobiera się także próbki usieciowanej izolacji i metodą ekstrakcji rozpuszczalnikiem oznacza się zawartość frakcji żelowej. Porównanie wyników obliczeń z rzeczywistymi wartościami rozkładu głębiny dawki pochłoniętej w izolacji dowodzi, że metody obliczeniowe są w tej dziedzinie na tyle precyzyjne i zgodne z rzeczywistością, że stanowią cenne narzędzie przy planowaniu procesu technologicznego, szczególnie w przypadku modyfikacji nowego asortymentu kabli. Na rys. 5.5 poniżej podano przykłady rozkładu stopnia usieciowania oznaczone eksperymentalnie metodą zawartości frakcji żelowej dla niektórych kabli sieciowanych radiacyjnie w urządzeniu stosowanym w IChTJ. Warto zwrócić uwagę na efekty brzegowe występujące w początkowym odcinku kabla związane z jego transportem. Praktycznie oznacza to, że w pierwszych nawojach kabla brak jest jednorodności usieciowania, zatem powinny być odrzucone.



Rys. 5.5. Radialny rozkład zawartości frakcji żelowej dla różnych odcinków kabla sieciowanego w akceleratorze IŁU6

5.2.4. Sieciowanie izolacji przewodów w IChTJ

Zbudowana w IChTJ instalacja do radiacyjnego sieciowania izolacji kabli i przewodów elektrycznych została wszechstronnie przetestowana w trakcie jej zastosowania do modyfikacji kilkuset kilometrów kabli. Jakość usieciowanych izolacji sprawdzono badając ich właściwości mechaniczne, odporność termiczną, odporność na utlenianie i rozkład w podwyższonych temperaturach. Kontrolowano także stopień usieciowania i jego równomierność, zarówno wzdłuż kabla, jak i w funkcji jego grubości [5.7]. Wszystkie pomiary wykazały, że instalacja pracuje zgodnie z założeniami. Planuje się jej dalsze wykorzystywanie do sieciowania prototypowych serii przewodów i kabli, natomiast z firmami zainteresowanymi wdrożeniem tej technologii we własnym zakresie IChTJ może prowadzić współpracę polegającą na udostępnieniu know-how, pomoc przy zakupie akceleratora oraz opracowaniu zaleceń produkcyjnych dla konkretnych wyrobów, a także w spełnieniu wymogów związanych z ochroną radiologiczną.

W IChTJ została zaprojektowana, zbudowana i przetestowana instalacja do radiacyjnego sieciowania izolacji kabli wykorzystująca posiadany przez Instytut akcelerator elektronów IŁU-6. Procesy sieciowania przeprowadzone

przy jej użyciu wykazały pełną przydatność instalacji do przemysłowego sieciowania krótkich serii kabli, rzędu kilkuset km, uzyskując parametry wyrobu oczekiwane przez zlecającego. Ze względu na fakt, że po przemyśle motoryzacyjnym, transporcie lotniczym i morskim obowiązek wycofania kabli z izolacją wykonaną z PCV może wkrótce dotyczyć również budownictwa, ważne jest, aby technologia radiacyjnej modyfikacji kabli elektrycznych została wdrożona przez polskich producentów. Tego typu rozwiązanie jest tańsze niż import gotowych kabli, jak również wysyłanie przez niektórych wytwórców kabli swoich wyrobów do ośrodków wykonujących sieciowanie radiacyjne za granicą.

Literatura

- [5.1]. Sasaki, T., Hosoi, F., Hagiwara, M., & Araki, K. (1979). Development of radiation crosslinking process for high voltage power cable. *Radiat. Phys. Chem.*, 14, 821-830.
- [5.2]. Peshkov, I.B., Meshchanov, G.I., Finkel, E.E., & Dikerman, D.N. (1983). Results and prospects of using radiation processing in electroinsulating and cable engineering. *Radiat. Phys. Chem.*, 22, 379-385.
- [5.3]. Studer, N. (1990). Electron beam crosslinking of insulated wire and cable: Process economics and comparison with other technologies. *Radiat. Phys. Chem.*, 35, 680-686.
- [5.4]. Kaluska, I., Lazurik, V.T., Lazurik, V.M., Popov, G., Rogov, Yu., Zimek, Z., (2007). *The features of electron dose distributions in circular objects: Comparison of Monte Carlo calculation predictions with dosimetry.* *Radiat. Phys. Chem.*, 76, 1815-1819.
- [5.5]. Zimek, Z., Przybytniak, G., & Nowicki, A. (2012). Optimization of electron beam crosslinking of wire and cable insulation. *Radiat. Phys. Chem.*, 81, 1398-1403. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2012.01.028.
- [5.6]. Zimek, Z., Przybytniak G., Nowicki, A., Mirkowski, K., & Roman, K. (2014). Optimization of electron beam crosslinking for cables. *Radiat. Phys. Chem.*, 94, 161-165. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.07.005.
- [5.7]. Przybytniak, G., & Nowicki, A., (2009). Sieciowanie radiacyjne w przemyśle kablowym. *Elastomery*, 13(6), 3-8.

5.3. Osłony polimerowe oraz kompozytowe elementy karoserii

Zastosowanie promieniowania jonizującego do obróbki polimerów daje unikatowe możliwości otrzymywania kompozytowych materiałów polimerowych i modyfikacji polimerów, które mogą być zastosowane w przemyśle motoryzacyjnym. Utwardzanie radiacyjne może być alternatywą

dla konwencjonalnych termicznych procesów utwardzania podczas otrzymywania zaawansowanych kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi. Do zalet termicznego utwardzania należy krótki czas trwania procesu, możliwość prowadzenia procesu w umiarkowanej temperaturze i bez stosowania rozpuszczalników organicznych. To sprawia, że utwardzanie radiacyjne jest procesem przyjaznym dla środowiska, a jednocześnie możliwość prowadzenia procesu w temperaturze pokojowej pozwala na wytwarzanie kompozytów o lepszych właściwościach mechanicznych ze względu na brak naprężeń indukowanych termicznie. Właściwości kompozytów wzmacnianych włóknami węglowymi zależą od właściwości matrycy polimerowej, właściwości włókien węglowych i od oddziaływań między polimerem, a napełniaczem. Najważniejsze parametry dla matrycy polimerowej to jej właściwości termiczne i mechaniczne. Polimer wykorzystany w kompozycie powinien charakteryzować się dużą odpornością termiczną, dużym modułem elastyczności i dużą twardością. Temperatura zeszklenia polimeru musi być wyższa od 170°C, moduł elastyczności wyższy niż 3 GPa, a krytyczny współczynnik intensywności naprężeń rzędu 1,8 MPa/m^{0.5} [5.8].

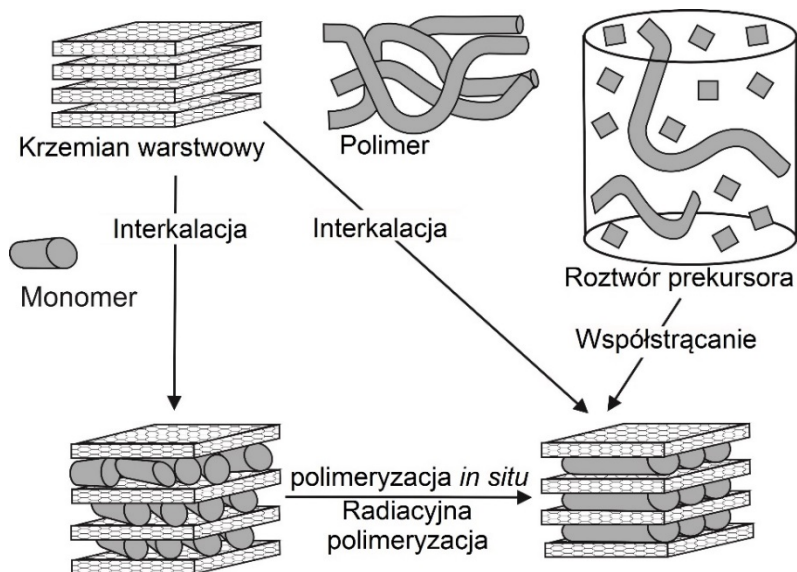
Napromienianie wiązką elektronów kompozytów na osnowie polimeru wzmacnianego włóknami węglowymi, a także innymi rodzajami włókien ma przede wszystkim na celu polepszenie adhezji między polimerem, a wzmacniającym go napełniaczem. W analogiczny sposób można również stosować napełniacze proszkowe. Wzrost naprężenia zrywającego kompozytu na bazie polipropylenu zawierającego 30% masowych CaCO₃ i napromienianego dawką 8 kGy przekracza 20% w stosunku do kompozytu nienapromienianego. Natomiast kompozyt na bazie polipropylenu zawierający 30% masowych włókien celulozowych i 20% masowych włókien szklanych, napromieniany taką samą dawką wykazuje wzrost znacznie większy, bo przekraczający 30% [5.9]. Prowadzono również obróbkę za pomocą wiązki elektronów kompozytów na bazie żywic epoksydowo-akrylowych zawierających 45% objętościowych włókien węglowych. Napromienienie wzmocnionego kompozytu dawką 120 kGy w znaczący sposób poprawiało sztywność materiału, a wytrzymałość mechaniczna kompozytu poddanego obróbce radiacyjnej była przynajmniej 30% większa niż tego samego kompozytu sieciowanego w sposób konwencjonalny (chemicznie). Również międzywarstwowa odporność na ścinanie jest około 60% wyższa dla kompozytów poddawanych obróbce radiacyjnej niż dla tych samych materiałów otrzymanych na drodze chemicznej. Dla otrzymanych kompozytów przeprowadzono również testy zderzeniowe, które potwierdziły wysoką odporność zderzeniową materiałów w całej strefie zgniotu [5.10].

Istotne znaczenie przy otrzymywaniu wzmocnionych kompozytów na drodze obróbki radiacyjnej ma optymalizacja składu kompozytu i optymalizacja warunków prowadzenia procesu. Dla wieloskładnikowych

układów stosowanych do otrzymywania wzmocnionych kompozytów ich właściwości w dużym stopniu zależą od morfologii otrzymanego produktu. Zależnie od składu mieszanki i temperatury procesu mogą być otrzymywane układy jedno- lub wielofazowe. Dzięki zastosowaniu promieniowania γ i niskich szybkości dawkowania podczas utwardzania kompozytu na bazie żywicy epoksydowej zawierającej eter diglycidowy bisfenolu F (DGEBF) wzmocnianej termoplastycznym polisulfonem uniknięto efektu temperaturowego mającego negatywny wpływ na właściwości otrzymanego kompozytu. Jednocześnie mały stopień usieciowania kompozytu pozwala na dodatkowe utwardzanie termiczne, dzięki któremu otrzymane materiały charakteryzują się wyższą temperaturą zeszklenia [5.11]. Kompozyt zawierał 10% wagowych tworzywa termoplastycznego i był napromieniany dawką 90 kGy.

Niektóre metalowe komponenty i prefabrykaty samochodów wykonywane zazwyczaj ze stali i aluminium mogą być z powodzeniem zastąpione przez kompozyty zawierające włókna węglowe. Pozwala to na znaczące oszczędności w wadze pojazdu przy jednoczesnym zachowaniu spójności jego struktury. Wykonana ze stali karoseria przeciętnej wielkości samochodu waży około 750 kg, ale gdyby stal zastąpić kompozytami zawierającymi włókna węglowe waga ta spadłaby do około 155 kg. Inne komponenty samochodu, takie jak podwozie czy rama też mogą być produkowane na bazie kompozytów wzmocnianych włóknami węglowymi. Również promieniowanie X uzyskane w wyniku konwersji e/X może być wykorzystane do utwardzania kompozytów na bazie żywicy epoksydowo-akrylowej wzmocnianej włóknami węglowymi [5.12]. Stosowano szybkość dawkowania 2 kGy/min, a dawka 30 kGy była wystarczająca do utwardzania wzmocnionych kompozytów, z których wytwarzano błotniki motocyklowe.

Warstwowe krzemiany, zwłaszcza z grupy smektytów (montmorillonit, saponit czy hektorit) są jednym z nieorganicznych warstwowych materiałów mającym właściwości do interkalacji. Kombinacja warstw krzemianu i matrycy polimerowej daje podstawę do opracowywania organiczno-nieorganicznych materiałów nanostrukturalnych. Montmorillonit ma budowę pakietową, składającej się z dwóch warstw tetraedrycznych i zawartej między nimi warstwy oktaedrycznej. Warstwy w pakiecie połączone są silnymi wiązaniami jonowo-atomowymi. W przestrzeniach międzypakietowych występują kationy wymienne Na^+ , Ca^{2+} i K^+ i niewielkie ilości wody. Kationy wymienne mogą być wymieniane z kationami alkiloamoniowymi powodując, że przestrzenie międzypakietowe stają się mniej polarne. Zmodyfikowane w ten sposób przestrzenie międzypakietowe łatwiej mogą być penetrowane przez polimery lub monomery, które są następnie sieciowane lub polimeryzowane na drodze chemicznej bądź radiacyjnej (rys. 5.6) [5.13].



Rys. 5.6. Schemat syntezy nankompozytów na bazie krzemianu warstwowego i polimeru/monomeru

Największy potencjał istnieje dla zastosowania krzemianów warstwowych wzmocnionych polipropylenem jako zamienników dla stali czy aluminium wykorzystywanych do produkcji elementów nadwozia samochodów. Pianki polietylenowe z uwagi na swoje unikalne właściwości: niską gęstość i przewodnictwo cieplne, wysoką dźwiękochłonność, odporność chemiczną itp. używa się w wielu gałęziach przemysłu. Jednym z obszarów ich zastosowań jest przemysł motoryzacyjny. Panele wykonane z pianek polietylenowych są stosowane jako osłony boczne czy elementy sufitu wewnątrz samochodu. W przypadku pianek otrzymywanych z wykorzystaniem radiacyjnego sieciowania, w pierwszym etapie przygotowuje się mieszaninę polimeru, chemicznego środka porującego, a także innych dodatków. Etap ten przeprowadza się w wylączarkach lub mieszalnikach. Następnie otrzymany w ten sposób materiał poddawany jest procesowi sieciowania wiązką elektronów, a usieciowane tworzywo poruje się powyżej temperatury rozkładu środka porującego w procesie ciśnieniowym, bezciśnieniowym lub próżniowo [5.14]. W wyniku tego procesu otrzymuje się piankę polietylenową o małych zamkniętych komórkach. Rozmiar tych komórek, sztywność i właściwości amortyzacyjne otrzymywanych pianek można kontrolować za pomocą doboru odpowiedniej dawki promieniowania i ilości środka porującego.

Polimerowe powłoki ochronne, farby i lakiery nanoszone na tworzywo lub metal mogą być z powodzeniem utwardzane radiacyjnie. Dzięki temu procesowi zachodzi nie tylko sieciowanie materiału wewnątrz tych powłok, ale również powstają wiązania kowalencyjne między cząsteczkami powłoki i materiałem podłoża, co zwiększa adhezję powłoki do podłoża. Do tych celów

wykorzystywane są akceleratory niskoenergetyczne. Wykorzystanie technologii radiacyjnej pozwala na duże oszczędności energii w porównaniu do konwencjonalnych procesów wykorzystujących rozpuszczalniki [5.15]. Dodatkowo wykorzystanie wiązki elektronów do utwardzania powłok pozwala na prawie całkowitą eliminację emisji do otoczenie lotnych zanieczyszczeń organicznych. Poprzez przesłonięcie metalową osłoną części sieciowanego obiektu można uzyskać sztywność jego jednej a pozostawić elastyczną jego inną część (np. osłony dźwigni zmiany biegów, czy też rury łączące wlew paliwa ze zbiornikiem na paliwo). Technologia ta wykorzystywana jest szeroko w przemyśle samochodowym [5.16].

Literatura

- [5.8]. Spadaro, G., Alessi, S., Dispenza, C., Sabatino, M. A., Pitarresi, G., Tumino, D. & Przybytniak, G. (2014). Radiation curing of carbon fibre composites. *Radiat. Phys. Chem.*, *94*, 14-17. DOI: 10.1016/j.radphyschem. 2013.05.052.
- [5.9]. Czvikovszky, T. (2003). Expected and unexpected achievements and trends in radiation processing of polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, *67*, 437-440. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00081-1.
- [5.10]. Zsigmond, B., Halasz, L. & Czvikovszky, T. (2003). Electron beam processing of carbon fibre reinforced braided composites. *Radiat. Phys. Chem.*, *67*, 441-445. DOI: 10.1016/S0969-806X(03)00082-3.
- [5.11]. Alessi, S., Dispenza, C., Fuochi, P.G., Corda, U., Lavallo, M. & Spadaro, G. (2007). E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites. *Radiat. Phys. Chem.*, *76*, 1308-1311. DOI: 10.1016/j.radphyschem. 2007.02.021.
- [5.12]. Herer, A., Galloway, R. A., Cleland, M. R., Berejka, A. J., Montoney, D., Dispenza, D. & Driscoll, M. (2009). X-ray-cured carbon-fiber composites for vehicle use. *Radiat. Phys. Chem.*, *78*, 531-534. DOI: 10.1016/j.radphyschem. 2009.03.047
- [5.13]. Komori, Y., & Kuroda, K. (2000). Layered silicate-polymer interlocation composites. In T.J. Pinnavia, G.W. Bell (Eds.), *Polymer-clay nanocomposites* (pp. 3-18). New York: J. Wiley & Sons.
- [5.14]. Raszowska-Kaczor, A., Głuszewski, W. & Stasiak, A. (2016). Zastosowanie radiacyjnego sieciowania w produkcji polietylenowych pianek. *Tworzywa Sztuczne w Przemysle*, *5*, 47-48.
- [5.15]. Chmielewski, A.G., Al-Sheikhly, M., Berejka, A.J., Cleland, M.R., & Antoniuk, M. (2014). Recent developments in the application of electron accelerators for polymer processing. *Radiat. Phys. Chem.*, *94*, 147-150. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2013.06.024.
- [5.16]. PTS. (2017). Retrieved December 14, 2017, from www.pts-marketing.de

PRZEMYSŁ OKRĘTOWY

Andrzej G. Chmielewski, Yongxia Sun, Ewa Zwolińska

6.1. Oczyszczanie gazów spalinowych z energetycznych silników Diesla

W ciągu ostatnich dziesięcioleci głównymi źródłami zanieczyszczeń były: produkcja energii (zwłaszcza elektrownie węglowe) i transport drogowy, które nadal są wiodącymi źródłami emisji SO_2 i NO_x . Jednak te dane nie odzwierciedlają utrzymującego się trendu zmian emisji obu zanieczyszczeń. Wprowadzenie rygorystycznych przepisów doprowadziło do znacznego zmniejszenia emisji gazów cieplarnianych i innych zanieczyszczeń, np. emisja SO_2 zmniejszyła się odpowiednio w latach 1990-2011 o 99% i 76% w transporcie drogowym i produkcji energii [6.1]. Podobnie, emisje NO_x spadły o 48% w obu sektorach [6.2]. Jednak inne źródła, takie jak transport nie-drogowy nie były tak ściśle regulowane w latach 1990-2011, co sprawiło, że spadek emisji SO_2 i NO_x wyniósł jedynie 26% i 10%. Dane te jasno pokazują powody rosnącego zainteresowania transportem morskim i jego wkładu w zanieczyszczenie powietrza.

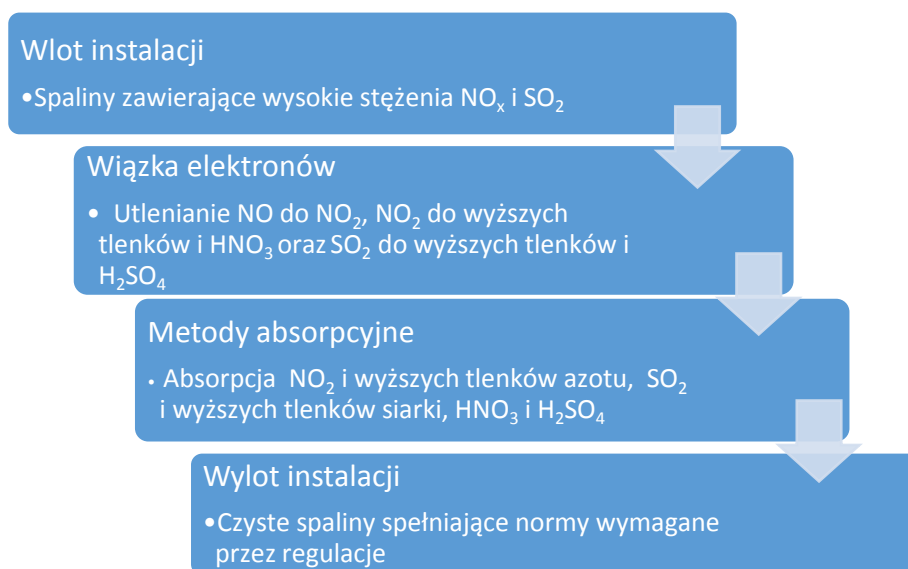
Tabela 6.1. Średnie poziomy emisji dwusuwowego silnika wysokoprężnego [6.4]

Związek chemiczny	Zawartość w spalinach
Tlen	13,0%
Azot	75,8%
Dwutlenek węgla	5,2%
Para wodna	5,35%
Tlenki azotu	1500 ppmv
Dwutlenek siarki	600 ppmv
Tlenek węgla	60 ppmv
Węglowodory	180 ppmv

Według szacunków Europejskiej Agencji Środowiska od 2020r. źródła morskie będą emitować tyle tlenków azotu, co wszystkie źródła lądowe [6.3]. Ukazuje to jak pilna jest potrzeba szybkiego i skutecznego uregulowania sektora transportu morskiego oraz weryfikacji jego zależności od paliw kopalnych, a dokładniej ciężkich olejów Diesla. Ogromna większość paliwa

wykorzystywanego w sektorze żeglugowym to ciężkie oleje Diesla (87%). Podczas spalania ciężkich olejów, oprócz SO_2 (jeśli olej jest gorszej jakości i zawiera wysoki procent siarki), powstaje znaczna ilość NO_x . Średnie poziomy emisji dwusuwowego silnika wysokoprężnego, który jest powszechnie stosowany na statkach towarowych, pokazano w tabeli 6.1.

Dotychczas stosowanym rozwiązaniem w przemyśle okrętowym służącym do usuwania tlenków siarki i azotu jest połączenie metod absorpcyjnych z Selektywną Katalityczną Redukcją (SCR). Proces SCR musi być prowadzony w podwyższonej temperaturze ($300\text{-}400^\circ\text{C}$), co sugerowałoby umieszczenie instalacji SCR przed instalacją do absorpcji. Jednakże obecność SO_2 prowadzi do zatrucia katalizatora wykorzystywanego w procesie SCR, co wymusza eliminację tego zanieczyszczenia przed przejściem spalin przez instalację SCR. Oprócz tego problemem z którym boryka się transport morski jest brak miejsca na zamontowanie dużych aparatów wymaganych do usuwania obu zanieczyszczeń. Dlatego też konieczne są prace nad metodą pozwalającą na jednoczesne usuwanie obu zanieczyszczeń z wysoką wydajnością.



Rys. 6.1. Schemat ideowy metody hybrydowej łączącej wiązkę elektronów z metodami absorpcyjnymi.

Nowa wschodząca technologia hybrydowa łącząca wiązkę elektronów z metodami absorpcyjnymi może stanowić odpowiedź na obecne problemy z redukcją emisji w branży żeglugi morskiej. Zasada działania proponowanej instalacji została przedstawiona na rys. 6.1. Występują dwa główne etapy procesu: 1) Utlenianie SO_2 i NO_x podczas napromieniania wiązką elektronów z akceleratora i 2) Absorpcja zanieczyszczeń w roztworze wodnym. Taka koncepcja ma na celu zwiększenie korzyści i zminimalizowanie ograniczeń

każdej technologii (np. niskiej skuteczności usuwania przy oczyszczaniu spalin o wysokim stężeniu SO₂ i NO_x za pomocą wiązki elektronów i niskiej wydajności usuwania NO_x podczas stosowania metod absorpcyjnych) a co za tym idzie uzyskanie równoczesnego usuwania obydwu zanieczyszczeń z wysoką wydajnością.

Początkowe wyniki eksperymentów dają nadzieję na wykorzystanie technologii hybrydowej do oczyszczania spalin powstałych po spalaniu ciężkich olejów Diesla [6.5-6]. Na początku gazy spalinowe napromieniowywano wiązką elektronów z akceleratora, a następnie absorbowano w roztworze NaCl. Wydajność usuwania NO_x znacznie wzrosła (z 22% do 70%) przy porównaniu metody samej wiązki elektronów i metody hybrydowej, nawet gdy zaabsorbowana dawka była niska (8,8 kGy), a początkowe stężenia NO_x i SO₂ wynosiły 400 ppm i 700 ppm. Wydajność usuwania SO₂ wahała się między 96% i 98% dla temperatur od 100°C do 70°C, gdy początkowe stężenie wynosiło 500 ppm. Wpływ temperatury na skuteczność usuwania SO₂ pozostawał taki sam, jak w przypadku stosowania tylko wiązki elektronów i zaobserwowano korzystny wpływ SO₂ na stężenie NO_x. Również badany był wpływ zasolenia wody morskiej, a wyniki wskazywały na zwiększoną skuteczność usuwania NO_x w miarę wzrostu zawartości soli w roztworze. W badaniach wybrano jednak 3,5% roztwór NaCl, który jest najbardziej rozpowszechnionym stężeniem wody morskiej.

Metoda ta jest wciąż badana, jednak otrzymane wyniki jasno wskazują na możliwość jej wykorzystania do usuwania wysokich stężeń tlenków siarki i azotu w spalinach powstałych po spalaniu ciężkich olejów Diesla.

Literatura

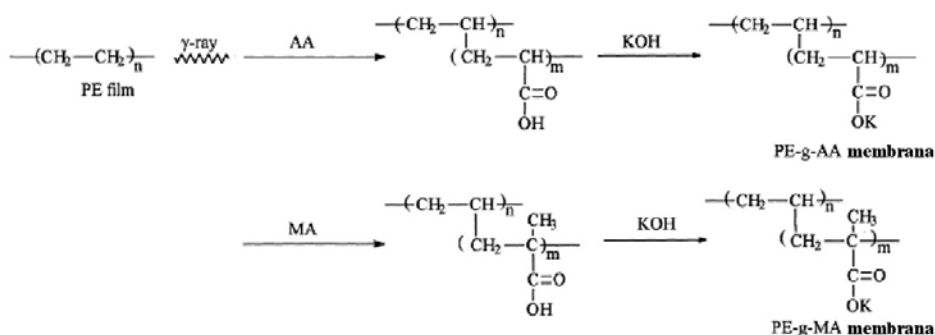
- [6.1]. European Environmental Agency. (2014)., Sulphur dioxide (SO₂) emissions. Copenhagen.
- [6.2]. European Environment Agency. (2014). Nitrogen oxides (NO_x) emissions. Copenhagen.
- [6.3]. European Environment Agency. (2013). The impact of international shipping on European air quality and climate forcing. Copenhagen. EEA Technical Report No. 4/2013.
- [6.4]. MAN B&W Diesel A/S. (2004). Emission control, MAN B&W two-stroke diesel engines. Copenhagen, Denmark: MAN B&W Diesel A/S..
- [6.5]. Licki, J., Pawelec, A., Zimek, Z., & Witman-Zajac, S. (2015). Electron beam treatment of simulated marine diesel exhaust gases. *Nukleonika*, 60, 3, 689-695.
- [6.6]. Chmielewski, A.G., Zwolińska, E., Licki, J., Sun, Y, Zimek, Z., & Bułka, S. (2018). A hybrid plasma-chemical system for high NO_x flue gas treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 144, 1-7.

PRZEMYSŁ OBRONNY

Zbigniew Zimek, Grażyna Przybytniak,
Dagmara Chmielewska-Śmietanko, Urszula Gryczka,
Wojciech Migdał, Grażyna Liśkiewicz, Sylwester Sommer

7.1. Elementy techniki wojskowej

Napromieniowanie przy użyciu wiązki elektronów jest prowadzone w celu uzyskania optymalnych czasów przełączania wielu silikonowych tranzystorów mocy, stosowanych w technice wojskowej, poprzez zmniejszanie czasu życia nośników mniejszościowych. Uzyskuje się rezultat podobny do uzyskiwanego przez domieszkowanie struktury silikonowej złotem lub platyną. Obróbce radiacyjnej poddawane są takie urządzenia jak tyrystory wyłączalne prądem bramki (GTO), tyrystory triodowe blokujące wstecznie (SCR), tranzystory bipolarne (BTJ). Własności materiału po napromieniowaniu zależą od dawki pochłoniętej. Defekty wytworzone metoda radiacyjna w matrycy silikonowej są trwałe przez 40 lat, jeśli temperatura urządzenia nie przekroczy 125°C. Obróbce radiacyjnej są poddawane metalizowane płytki lub kompletne struktury, tak, że po zmierzeniu parametrów prądowych jest możliwa ich ewentualna korekta poprzez wygrzewanie elementu w odpowiedniej temperaturze.



Rys. 7.1. Schemat szczepienia radiacyjnego, szczepienie na folii polietylenowej grup funkcyjnych o zdolnościach jonowymiennych (Reprinted from M.M.Nasef, El-Sayed A.Hegazy, Preparation and application of polar monomers grafting onto non-polar films, Prog. Polym. Sci., 29(6), 499-561, Copyright 2004, with permission from Elsevier).

Nylon 66 jest materiałem o dużej rozciągalności i dobrych własnościach udarowych, stosowanym szeroko przy produkcji materiałów elektrycznych i elektronicznych. Są z niego wyrabiane wtyki i złączki, korpusy cewek, szpule etc. Jednakże obecnie do lutowania obwodów i drutów coraz częściej stosowane są luty bezołowiowe, w związku z czym tworzywo sztuczne, na którym wykonywany jest montaż, musi wytrzymać przez 60 sekund temperaturę 260°C. Takim wymogom odpowiadają wypraski uzyskane przez zmieszanie Nylonu 66 ze środkiem sieciującym i następnie napromieniowaniu mieszanki wiązką elektronów. Tak otrzymane tworzywo, posiadające dobre własności do formowania, może być stosowane do montażu układów lutowanych lutem bezołowiowym. Jest ono ponadto odporne na działanie otwartego ognia i posiada indeks temperaturowy równy 104°C, co oznacza, że w tej temperaturze zarówno udarność wg Izoda, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie zmaleją do 50% wartości początkowej po 60 000 godzin starzenia materiału, dlatego te materiały tego typu znajdują zastosowania w technice wojskowej.

7.2. Sprzęt medyczny i ochrony osobistej (hydrożele)

Ważnym obszarem, z punktu widzenia zastosowań technik radiacyjnych w modyfikacji polimerów są zastosowania medyczne. Jednym ze sztandarowych zastosowań techniki radiacyjnej w medycynie jest wytwarzanie opatrunków hydrożelowych, których proces produkcji polega na sieciowaniu polimerów rozpuszczalnych w wodzie. Typowy opatrunek hydrożelowy jest wodną kompozycją naturalnych i syntetycznych polimerów, takich jak: poliwinylpirolidon, glikol polietylenowy i agar, poddaną napromieniowaniu wiązką elektronów, która w procesie produkcji spełnia dwie funkcje: powoduje sieciowanie łańcuchów polimerowych oraz zapewnia sterylność opatrunku [7.1]. Radiacyjna metoda otrzymywania hydrożeli pozwala na uniknięcie stosowania dodatkowych substancji sieciujących i inicjatorów, które mogą stanowić toksyczne pozostałości w materiale. Opatrunki hydrożelowe, ze względu na swoją budowę, zapewniają odpowiedni poziom uwodnienia tkanek dzięki właściwościom nawilżającym i jednocześnie absorpcyjnym, a zarazem stanowią barierę dla zakażenia z zewnątrz. Przyspieszają proces gojenia rany dzięki kojącemu i uśmierzającemu bój działaniu, doskonałej elastyczności i pełnej biouzgodności. Te unikalne właściwości hydrożeli wraz z ich wysoką biokompatybilnością powodują, że materiał ten ma bardzo szerokie zastosowanie w medycynie nie tylko jako opatrunek, ale również do produkcji soczewek kontaktowych, membran do hemodializy oraz jako materiał służący do powlekania powierzchni materiałów przeznaczonych do kontaktu z tkankami organizmu, np. do pokrywania powierzchni cewników, elektrod, protez naczyniowych itp.

Opracowywane są różne warianty tego typu opatrunków hydrożelowych, zawierające w swojej kompozycji dodatkowe czynniki antybakteryjne, jak chitozan [7.2]. Opracowany został też podobny opatrunek z domieszką kompleksu biobójczego chitozanu degradowanego radiacyjnie i nanosrebra syntetyzowanego radiacyjnie, który poprawia medyczną skuteczność działania produktu [7.3].

Istotne znaczenie przy opracowywaniu i modyfikacji produktów o zastosowaniach medycznych ma technika szczepienia radiacyjnego. Proces ten może być prowadzony bezpośrednio poprzez równoczesne napromieniowanie polimeru i monomeru. W warstwie polimeru powstają wtedy rodniki, które następnie reagują z cząsteczkami monomeru. W wyniku reakcji łańcuchowej polegającej na przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru, powstaje warstwa polimeru z zaszczipionym monomerem. Szczepienie radiacyjne można też prowadzić metodą pośrednią napromieniowując polimerowe podłoże. Na powierzchni tworzą się wtedy rodniki, które szybko reagują z tlenem tworząc rodniki nadtlenkowe. Powstałe rodniki mogą reagować ze sobą lub odrywać atomy wodoru z łańcucha, tworząc mostki nadtlenkowe oraz grupy wodoronadtlenkowe. Następnie próbka zostaje umieszczona w roztworze monomeru, gdzie w podwyższonej temperaturze zachodzi rozpad utworzonych nadtlenków i powstają rodniki, które reagują z cząsteczkami monomeru. Następnie w wyniku reakcji łańcuchowej polegającej na przyłączaniu kolejnych cząsteczek monomeru powstaje warstwa polimeru z zaszczipionym monomerem. Szczepienie radiacyjne monomerów do podłoża polimerowego ma na celu przede wszystkim zmienić właściwości warstwy zewnętrznej danego polimeru (np. zwiększyć hydrofilowość powierzchni wyrobów medycznych czy też poprawić ich biokompatybilność) [7.4]. Tę technikę wykorzystuje się m.in. podczas wytwarzania implantów z polipropylenu.

Również membrany trekowe modyfikowane dalej za pomocą radiacyjnego szczepienia są wykorzystywane w medycynie jako filtry membranowe do rozdzielania różnych składników płynów ustrojowych, dializy i cytologii. Membrany trekowe mogą znaleźć zastosowanie również w nasadkach filtracyjnych na strzykawki [7.5]. Stwierdzono skuteczność nasadek przy filtracji jałowej, sterylizacji roztworów buforowych i dodatków do pożywek stosowanych przy wytwarzaniu farmaceutyków oraz jako filtr ochronny w aparacie do ozonizacji krwi typu Biozon W ramach współpracy Głównego Instytutu Górnicztwa w Katowicach, Szpitala Górniczego w Siemianowicach Śląskich oraz IChTJ opracowane zostały modelowe wersje wielowarstwowych opatrunków zawierających membrany trekowe. W opatrunkach takich membrana trekowa została zastosowana jako bariera mikrobiologiczna, umożliwiająca zarazem przepływ powietrza, pary wodnej i ewentualne dozowanie leków. Podczas badań klinicznych omawianych

opatrunków stwierdzono ich przydatność przy: niezbyt głębokich oparzeniach, zranieniach powierzchniowych, ranach pooperacyjnych.

Membrany trekowe otrzymuje się przez oddziaływanie wiązki ciężkich jonów, przyspieszanych w cyklotronie, z cienką folią polimerową. Wykorzystuje się do tego celu różne, dostępne komercyjnie, folie polimerowe, takie jak np. poliwęglany (PC), poli(tereftalan etylenu) (PET), poli(fluorek winylidenu) (PVDF), trioctan celulozy (CTA), poli(metakrylan metylu) (PMMA) i polistyren (PS). Naświetlenie w ten sposób folii polimerowej powoduje powstanie tzw. treków, czyli utajonych śladów jonów bombardujących materiał polimerowy. Następnie folię poddaje się obróbce chemicznej, w wyniku której w materiale folii powstaje sieć mikrokanalików (mikroporów). Średnicę powstających mikroporów można programować sterując czasem i temperaturą trawienia oraz stężeniem roztworu trawiącego. Tak otrzymane membrany trekowe można dalej modyfikować za pomocą szczipienia radiacyjnego monomerów, przykładowo takich jak metakrylan metylu (MMA), metakrylan 2-hydroksyetylu (HEMA), winylopirolidonu (VP) czy styrenu. Następnie powierzchnia tak przygotowanych folii polimerowych może być dodatkowo modyfikowana poprzez osadzanie protein, co powoduje zwiększenie biogodności materiału [7.6].

Jednym z najbardziej obiecujących zastosowań promieniowania jonizującego do modyfikacji polimerów jest otrzymywanie układów polimerowych, które są nośnikami leków czy hormonów [7.7]. Poli(glikol etylenowy) z wbudowaną morfiną powodował przedłużony efekt znieczulenia u pacjentów po operacjach. Natomiast poli(N-izopropyl- akryloamid) z wbudowanym lekiem przeciwnowotworowym 5-fluorouracylem stosowano z powodzeniem do miejscowej chemoterapii tkanek nowotworowych i obserwowano ograniczenie wzrostu i rozwoju nowotworu. Takie układy mogą mieć postać krążków, igieł i kulek, jednak najbardziej pożądana obecnie jest forma płynna, którą można podać za pomocą wstrzyknięcia i która ulega zestaleniu w odpowiednim miejscu podania po wstrzyknięciu.

Szerokie medyczne zastosowanie mogą mieć również polimery z radiacyjnie otrzymywanymi nanocząstkami srebra. Otrzymywane poprzez redukcję srebra przy zastosowaniu wiązki elektronów nanokompozyty bawełny i celulozy z nanosrebrem mogą znaleźć zastosowanie nie tylko jako elementy opatrunków, ale również jako filtry biologiczne [7.8, 7.9]. Metoda radiacyjna redukcji srebra pozwala uniknąć dodatku chemicznych substancji redukujących, a tym samym jest metodą przyjazną dla środowiska. Przy zastosowaniu różnych dawek promieniowania, stężenia roztworu czy szybkości dawkowania możemy precyzyjnie kontrolować szybkość wzrostu, rozmiary i kształt powstających nanocząstek metali szlachetnych. Różne polimery naturalne, takie jak np. guma arabska, chitozan czy heparyna są stosowane jako substancje stabilizujące powstające na drodze redukcji radiacyjnej cząstki srebra czy złota. Tkaniny, zwłaszcza te wykonane z

włókien naturalnych, takich jak bawełna, w sprzyjających warunkach przy dużej wilgotności i wyższej temperaturze są bardzo podatnym na rozwój szkodliwych mikroorganizmów środowiskiem. Wbudowanie w takie włókna nanosrebra może w znaczącym stopniu ograniczyć narażenie użytkowników korzystających z bawełnianej odzieży na choroby spowodowane obecnością szkodliwych mikroorganizmów. Tkaniny modyfikowane nanosrebrem mają szerokie zastosowanie w produkcji ubrań dla dzieci, odzieży medycznej, odzieży dla sportowców, żołnierzy, wkładek do obuwia itp. Tkaniny takie skutecznie hamują wzrost bakterii, grzybów i pleśni. Dzięki temu redukują nieprzyjemny zapach, utrzymują biologiczną równowagę skóry i zapewniają higieniczną świeżość produktu przez cały dzień. Są nieszkodliwe dla człowieka i środowiska naturalnego. Bardzo dobrze spełniają zadanie ochrony skóry w środowisku wymagającym wysokich standardów higienicznych.

Literatura

- [7.1]. Rosiak, J.M., Ulański, P., & Rzeznicki, A. (1995). Hydrogels for biomedical purposes. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 105, 335-339. DOI: 10.1016/0168-583X(95)00550-1.
- [7.2]. Maity, S., Datta A., Lahiri S., & Ganguly, J. (2016). A dynamic chitosan-based self-healing hydrogel with tunable morphology and its application as an isolating agent. *RSC Adv.*, 6, 81060-81068. DOI: 10.1039/C6RA15138H.
- [7.3]. Chmielewska, D.K., Gryczka, U., & Migdał, W. (2008). Recent patents on creative ionizing radiation in nanotechnology. *Recent Patents on Nanotechnology*, 3(2), 201-207. DOI: 10.2174/187221008786369615.
- [7.4]. Kwon, O.H., Nho, Y.C., & Chen, J. (2003). Surface modification of polypropylene film by radiation-induced grafting and its blood compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.*, 88, 1726-1736. DOI: 10.1002/app.11832.
- [7.5]. Kiełkiewicz, J., Buczkowski, M., Starosta, W., Olczyk, P., Żółtowski, T., Meinhardt, E., Frydrych, H., & Fiderkiewicz, A. (1994). Sposób wytwarzania nasadek filtracyjnych oraz nasadka filtracyjna. Zgłoszenie Patentowe nr P 302 895 z dnia 06.04.1994.
- [7.6]. Kaetsu, I. (2002). The use of radiation processing to prepare biomaterials for applications in medicine. In *Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications* (pp. 48-61). Vienna: IAEA. IAEA-TECDOC-1324.
- [7.7]. Mazzei, R.O., Smolko, E., Tadey, D. & Gizzi, L. (2002). Nuclear methods for surface modifications of polymers by ion induced cografting. In *Radiation synthesis and modification of polymers for biomedical applications* (pp. 162-178). Vienna: IAEA. IAEA-TECDOC-1324.

- [7.8]. Chmielewska, D.K., Sartowska, B., Starosta, W., & Walo, M. (2010).\, Radiation synthesis of silver nano- and microparticles in cellulose fibers. *Nukleonika*, 55(3), 345-349.
- [7.9]. Chmielewska, D., & Sartowska, B. (2012). Radiation synthesis of silver nanostructures in cotton matrix. *Radiat. Phys. Chem.*, 81(8), 1244-1248.

7.3. Żywność o długim czasie przechowywania

Jedną z najnowszych technik stosowanych w technologii żywności, jest metoda stosująca promieniowanie jonizujące. Jest ona jedną z najbardziej skutecznych i bezpiecznych dla zdrowia konsumenta metod higienizacji i w określonych przypadkach sterylizacji produktów spożywczych. Jej przewaga nad metodami konwencjonalnymi wynika z faktu, że żywność może być poddana obróbce po zapakowaniu, przez co eliminuje się możliwość jej wtórnego skażenia. Technika ta nie pozostawia żadnych pozostałości i nie powoduje zmian w wartościach odżywczych większych niż zastosowanie metod konwencjonalnych.

Na świecie obserwuje się wzrost wykorzystania technologii stosującej promieniowanie jonizujące do zapewnienia bezpieczeństwa żywności i żywienia. W Stanach Zjednoczonych w ciągu ostatniej dekady wzrosła ilość wprowadzanych na rynek produktów spożywczych poddawanych radiacyjnej dekontaminacji mikrobiologicznej. Rocznie w USA poddaje się działaniu promieniowania jonizującego od 7 do 9 tysięcy ton mięsa wołowego i drobiu. Wzrasta ilość świeżych produktów poddawanych dezynfekcji za pomocą promieniowania jonizującego. W 2010 roku na rynek trafiło 17 tysięcy ton napromieniowanych świeżych owoców tropikalnych. Ocenia się również, że około 1/3 sprzedawanych w USA przypraw (około 85 tysięcy ton) jest poddawana działaniu promieniowania jonizującego. W Chinach napromieniowanie żywności stosuje się od lat 90-tych XX wieku. Obecnie ilość napromieniowywanej żywności na świecie sięga 600 000 ton (2016).

Komisja Kodeksu Żywnościowego (Codex Alimentarius Commission) na 15 sesji w Genewie w 1983 r. przyjęła normy dla napromieniowania żywności (General Standard for Irradiated Food) oraz międzynarodowe zasady eksploatacji urządzeń stosowanych do napromieniowania żywności (International Code of Practice for Operation Facilities Used for Treatment of Foods) [7.10]. Dokumenty te są podstawą do ustanawianych przez państwa członkowskie Komisji Kodeksu Żywnościowego aktów prawnych związanych z wprowadzaniem do obrotu radiacyjnie utrwalonych produktów żywnościowych. Zgodnie z tym zaleceniem sumaryczna dawka pochłonięta przez żywność poddaną zabiegowi napromieniowania nie powinna przekraczać 10 kGy.

W państwach Unii Europejskiej możliwości wykorzystania promieniowania jonizującego do utrwalania żywności regulują dwie Dyrektywy:

- Dyrektywa 1999/2/EC dotycząca żywności oraz składników żywności poddawanych działaniu promieniowania jonizującego,
- Dyrektywa 1999/3/EC dotyczy ustalenia obowiązującej listy produktów żywnościowych i dodatków, które mogą być napromieniowane i dystrybuowane w krajach Unii.

W Polsce zgodnie z Ustawą z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia „dokonanie napromienienia żywności promieniowaniem jonizującym może być wykonywane przez podmioty działające na rynku spożywczym, które uzyskały zgodę w drodze decyzji Głównego Inspektoratu Sanitarnego”. Regulacje prawne dotyczące napromieniowania żywności zawarte są w Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 czerwca 2007r. Reguluje ono warunki napromieniowania środków spożywczych, dozwolonych substancji dodatkowych lub innych składników żywności, które mogą być poddawane działaniu promieniowania jonizującego, ich wykazów, maksymalnych dawek napromieniowania oraz określa wymogi w zakresie znakowania i wprowadzania do obrotu.

7.3.1. Radiacyjna higienizacja żywności w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej

Na podstawie Rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 20 czerwca 2007 r. Główny Inspektor Sanitarny zezwolił Instytutowi Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie na stosowanie zabiegu utrwalania promieniowaniem jonizującym następujących środków spożywczych: ziemniaki, cebula, czosnek, pieczarki, przyprawy, pieczarki suszone, warzywa suszone. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej jest umieszczony na liście jednostek posiadających zezwolenie na napromieniowanie żywności na terenie Unii Europejskiej zgodnie z wymogami Dyrektyw EC (Dyrektywa 1999/2/EC, Dyrektywa 1999/3/EC). W Unii Europejskiej zatwierdzonych jest 26 jednostek przeprowadzających napromienianie, które zlokalizowane są w 14 państwach członkowskich: pięć we Francji, cztery w Niemczech, trzy w Hiszpanii, dwie w Bułgarii, Niderlandach i Polsce, jedna w Belgii, Republice Czeskiej, Estonii, Chorwacji (nowa jednostka), we Włoszech, na Węgrzech, w Rumunii i Zjednoczonym Królestwie.

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej posiada odpowiednie unikatowe urządzenia i doświadczenie do radiacyjnej obróbki żywności oraz możliwość kontroli procesu (dozymetrii). Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych działająca w ramach IChTJ, wyposażona jest w akcelerator elektronów o energii 10 MeV i mocy 10 kW (rys. 7.2). Parametry te pozwalają na prowadzenie procesu w skali przemysłowej. Rocznie w IChTJ poddaje się

zabiegowi dekontaminacji mikrobiologicznej kilkaset ton: przypraw, suszonych warzyw i grzybów.



Rys. 7.2a. Stacja Radiacyjnego Utrwalania Płodów Rolnych IChTJ



Rys. 7.2b. Hala technologiczna

7.3.2. Podstawy procesu

Żywność jest poddawana działaniu promieniowania jonizującego w celu higienizacji czyli podniesienia bezpieczeństwa spożycia przez inaktywację (unieszkodliwienie) szkodników, pasożytów oraz drobnoustrojów chorobotwórczych powodujących zatrucie pokarmowe lub utrwalania czyli ograniczenia strat przechowalniczych przez zapobieganie niekorzystnym zmianom jakie zachodzą w żywności od chwili jej wyprodukowania lub zbioru (np. hamowanie kiełkowania).

Typowe zastosowanie dawek procesu napromienienia żywności:

a. Raduryzacja -dawki niskie do 1 kGy:

- hamowanie kiełkowania ziemniaków, cebuli, czosnku;
 - zwalczanie szkodników i pasożytów w zbożach i warzywach strączkowych, w świeżych i suszonych owocach,
 - opóźnienie procesów dojrzewania świeżych warzyw i owoców.
- b. Radycydacja - dawki w zakresie 1-10 kGy:
- przedłużenie okresu przechowywania świeżych ryb i owoców,
 - inaktywacja mikroorganizmów patogennych i powodujących psucie się żywności.
- c. Radapertyzacja - dawki powyżej 10 kGy stosuje się do przygotowywania sterylnej żywności specjalnego przeznaczenia, np. dla pacjentów o obniżonej odporności immunologicznej lub załóg misji kosmicznych [7.11, 7.12].

7.3.3. Żywność specjalnego przeznaczenia

Zastosowanie wysokich, sterylizujących dawek promieniowania jonizującego powoduje inaktywację zarówno drobnoustrojów chorobotwórczych jak i psujących żywność, umożliwiając tym samym uzyskanie produktów całkowicie bezpiecznych dla konsumenta pod względem mikrobiologicznym i bardzo trwałych, nawet przy przechowywaniu w temperaturze otoczenia. Regulacje prawe w Europie ograniczają zakres dawek promieniowania stosowanych w obróbce żywności do 10 kGy. Jednakże Dyrektywa 1999/2/EC nie odnosi się do napromieniowania tzw. żywności shelf-stable. Główną zaletą tak zwanej żywności shelf-stable przygotowywanej z wykorzystaniem promieniowania jonizującego jest możliwość wieloletniego przechowywania w postaci gotowych dań, bez konieczności przestrzegania reżimu temperaturowego.

Technologia przygotowywania żywności typu shelf-stable opracowana została dla Armii Stanów Zjednoczonych w laboratoriach Natick. Prace badawcze trwały od lat 50-tych aż do końca lat 70-tych ubiegłego stulecia. Opracowano technologie przygotowywania produktów mięsnych, ryb, produktów morskich oraz drobiu nie zawierających sosu. Jednym z pierwszych komercyjnych zastosowań tej technologii było w 1977 r. wprowadzanie w szpitalu w Seattle sterylizowanych posiłków dla pacjentów z obniżoną odpornością. W 1995 r. Food and Drug Administration (FDA) zaakceptowała posiłki napromieniowywane dawką minimalną 44 kGy dla astronautów NASA. Obecnie „żywność” sterylizowana radiacyjnie coraz powszechniej wykorzystywana jest przez kwaterymistrzostwa wielu armii. Na skalę przemysłową technologia ta jest wykorzystywana w Republice Południowej Afryki (RPA) do przygotowywania gotowych posiłków dla armii oraz ludności cywilnej. W latach 1987-1995 w RPA sprzedano około 1,8 miliona porcji żywności typu shelf-stable dla potrzeb wojska. W 1997 roku RPA

sprzedała około 40 000 porcji gotowej żywności powszechnie dostępnej w handlu dla celów wypraw turystycznych.

Metoda wykorzystywania wysokich dawek promieniowania jonizującego do przygotowywania żywności o długim okresie przygotowywania została zaakceptowana przez World Health Organization (WHO) w 1997 r. WHO w raporcie opublikowanym w 1999 r. stwierdza, że żywność o długim okresie przechowywania przygotowywana poprzez napromieniowanie wysokimi dawkami jest bezpieczna zarówno bakteriologicznie jak i toksykologicznie.

Utrzymywanie zapasów strategicznych jest nieodzownym warunkiem funkcjonowania państwa. Stosowne rezerwy mają stanowić zabezpieczenie funkcjonowania państwa na wypadek zaistnienia nieprzewidzianych zdarzeń, takich jak konflikty zbrojne, działania terrorystyczne na ogniwa łańcucha żywieniowego człowieka, czy też katastrofy ekologiczne lub wielkie klęski żywiołowe. Z uwagi na zaangażowanie polskich żołnierzy w rejonach konfliktów zbrojnych, w odmiennych strefach klimatycznych, nakazem chwili wydaje się opracowanie i przygotowanie racji pokarmowych „na przetrwanie”, o długim terminie przydatności, przeznaczonych do stosowania w warunkach braku dostępu do żywności. W Polsce strategicznymi zapasami żywności, głównie pszenicy i półtuszy wieprzowych zarządza Państwowa Agencja Rezerw Materiałowych. Strategiczne rezerwy mięsa są przechowywane w formie zamrożonych wieprzowych półtuszy, jakkolwiek zdaniem technologów żywności lepiej byłoby, gdyby magazynowano zamrożone mięsa drobne, konserwy lub mięsa albo racje pokarmowe utrwalane w inny sposób, gwarantujący długotrwały okres przechowywania. Taki towar ma lepsze walory jakościowe oraz co najważniejsze jest tańszy w przechowywaniu. W sytuacjach kryzysowych Zespoły Zarządzania Kryzysowego odpowiedniego szczebla powinny zapewnić ludności cywilnej zaopatrzenie w wodę i żywność. Ze względu na czas przechowywania, nie krótszy niż 36 miesięcy i konieczność rotacji zapasów, żywność przeznaczona do wykorzystania w sytuacjach kryzysowych musi spełniać podobne wymagania jak stawiane wojskowym specjalnym racjom żywnościowym. Racje takie muszą być bezpieczne, kompletne pod względem żywieniowym, smaczne, łatwe do transportu oraz łatwe w użyciu. Szczególny nacisk kładzie się, na jakość zdrowotną racji pokarmowej. Oznacza to, że racje nie mogą zawierać w swoim składzie żadnych składników niekorzystnie wpływających na zdrowie człowieka, zarówno mikrobiologicznych, jak i chemicznych. Ponadto awaryjne racje żywnościowe o długotrwałej przydatności muszą spełniać określone wymagania zdrowotne i żywieniowe, także w odmiennych warunkach klimatycznych, szczególnie w klimacie gorącym, stymulującym bardzo szybki rozwój flory bakteryjnej na produktach żywnościowych. Stąd też, sterylizacja surowców stanowiących integralną część racji pokarmowych jest procesem absolutnie koniecznym.

7.3.4. Kontrola procesu oraz krajowe kontrolne laboratorium referencyjne

Dyrektywy dopuszczają do obrotu międzynarodowego w krajach Unii Europejskiej wyłącznie suszone zioła, suszone przyprawy i suszone warzywa. Ponadto stawiają wymóg znakowania (rys.7.3) produktów napromieniowanych jak również takich, które zawierają tylko jeden wśród wielu, napromieniowany składnik. Sumaryczna dawka pochłonięta przez żywność nie powinna przekraczać 10 kGy.



Rys. 7.3. Radura – międzynarodowy symbol stosowany do oznaczania napromieniowanej żywności

Radura – międzynarodowy symbol stosowany do oznaczania napromieniowanej żywności. W każdym z krajów członkowskich obowiązują dyrektywy określające listę produktów, w przypadku których można stosować dekontaminację radiacyjną, jednakże produkty te mogą być dystrybuowane tylko na terenie tego kraju. W Polsce regulacje zgodne z Ustawą z dnia 25 sierpnia 2006 roku mówią o konieczności posiadania zgody Głównego Inspektoratu Sanitarnego przez podmioty chcące wykonywać napromienianie żywności z użyciem promieniowania jonizującego. Regulacje dotyczące warunków napromieniania, dozwolonych substancji dodatkowych, produktów które mogą być poddane działaniu promieniowania jonizującego (tabela 7.1), maksymalnych dawek napromieniania, wymogów w zakresie znakowania oraz wprowadzania do obrotu, zawarte są w rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 czerwca 2007 r. Laboratorium znajduje się także w międzynarodowych rejestrach FSA i SSA, akredytowanych laboratoriów badających przyprawy metodą TL i PSL. Od 2012 r. SLINŻ jest laboratorium referencyjnym Ministerstwa Zdrowia w zakresie jakościowego badania obecności napromieniowanych składników żywności.

Zgodnie z art. 7 ust. 3 Dyrektywy 1999/2/WE państwa członkowskie przesyłają Komisji co roku wyniki swoich kontroli przeprowadzonych na etapie wprowadzania produktów do obrotu i informacje o metodach stosowanych do wykrywania, czy produkt został poddany działaniu promieniowania jonizującego. Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 19 czerwca 2012 r. w sprawie wykazu laboratoriów referencyjnych, Samodzielne Laboratorium Identyfikacji Napromieniowania Żywności powołano na Krajowe Laboratorium Referencyjne nr 5. Laboratorium koordynuje i kontroluje prace laboratoriów

Wojewódzkich Stacji Sanitarno-Epidemiologicznych w zakresie monitoring napromieniowanej żywności na terenie całego kraju.

Tabela 7.1. Sumaryczna maksymalna dawka pochłonięta

Rodzaj środka spożywczego	Cel napromieniania	Maksymalna dawka dopuszczalna [kGy]
Ziemniaki	Hamowanie kiełkowania	0,0025-0,1
Cebula	Hamowanie kiełkowania	do 0,06
Czosnek	Hamowanie kiełkowania	0,03-0,15
Piecarki	Zahamowanie wzrostu i starzenia się grzybów	1,0
Przyprawy suche, w tym suszone aromatyczne zioła, przyprawy korzenne i przyprawy warzywne	Obniżenie poziomu zanieczyszczeń biologicznych	10,0
Piecarki suszone	Obniżenie poziomu zanieczyszczeń biologicznych	1,0
Suszone warzywa	Obniżenie poziomu zanieczyszczeń biologicznych	1,0

Krajowe Laboratorium Referencyjne Nr 5 co roku realizuje Harmonogram prac w czterech blokach tematycznych:

I. Współpraca ze wspólnotowymi laboratoriami referencyjnymi w UE.

II. Koordynacja działania laboratoriów urzędowych.

III. Zapewnianie wsparcia naukowego i technicznego w zakresie wykonania skoordynowanych planów kontroli przyjętych zgodnie z przepisami ww. rozporządzenia 882/2004.

IV. Rozpowszechnianie informacji przekazanych przez wspólnotowe laboratorium.

Laboratorium posiada uprawnienia do prowadzenia badań w zakresie identyfikacji napromieniowanej żywności (rys. 7.4). Obecny system zarządzania, corocznie kontrolowany przez Polskie Centrum Akredytacji, obejmuje 5 znormalizowanych przez CEN (Committee European de Normalization) w Brukseli i wydanych jako normy europejskie metod badawczych:

- EN 1786:2000 Artykuły żywnościowe – Wykrywanie napromieniania żywności zawierającej kości, Metoda spektroskopii ESR (rys. 7.6);
- EN 1787:2001 Artykuły żywnościowe – Wykrywanie napromieniania żywności zawierającej celulozę metodą spektroskopii ESR;

- EN 1788:2002 Artykuły żywnościowe – Termoluminescencyjne wykrywanie napromieniania żywności, z której mogą być izolowane minerały krzemianowe (rys. 7.5);
- EN 13708:2003 Artykuły żywnościowe – Wykrywanie napromieniania żywności zawierającej cukry krystaliczne metodą spektroskopii ESR;
- EN 13751:2009 Artykuły żywnościowe – Wykrywanie napromieniania żywności z zastosowaniem fotoluminescencji.



Rys. 7.4. Certyfikat akredytacji laboratorium badawczego



Rys. 7.5. Pomiar na czytniku termoluminescencji przystosowanym do wykrywania napromieniowanej żywności, z której wyizolowano minerały krzemianowe (PN-EN 1788)



Rys. 7.6. Pomiar na spektrometrze elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ERP) przystosowanym do badań żywności zawierającej po napromieniowaniu trwałe rodniki (PN-EN 1786, PN-EN 1787, PN-EN 13708)

Literatura

- [7.10]. Codex Stan 106-1983, Rev. 1-2003, General standard for irradiated foods.
- [7.11]. Migdał, W., & Gryczka, U. (2013). Radiacyjna metoda higienizacji i utrwalania żywności. *Postępy Techniki Jądrowej*, 59 (1), 8-14.
- [7.12]. Napromienianie żywności. Genewa: WHO (1988). Technika utrwalania i poprawy jakości zdrowotnej żywności. Tłum. W. Fischer, PZWRiL, Poznań 1991
- [7.13]. Komisja Europejska. (2016). Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady za 2015 r. dotyczące żywności i składników żywności poddanych działaniu promieniowania jonizującego. Pobrano 14 grudnia 2017 r. z <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/TXT/PDF/?uri=CELEX:52016DC0738&from=EN>.

7.4. Dekontaminacja materiałów skażonych mikrobiologicznie

Działania terrorystyczne z użyciem czynników biologicznych noszą nazwę bioterroryzmu. Bioterroryzm definiowany jest jako bezprawne, nielegalne użycie czynników biologicznych wobec ludzi z zamiarem wymuszenia jakiegoś działania, lub zastraszenia rządu i ludności cywilnej dla osiągnięcia celów osobistych, politycznych społecznych lub religijnych. W rękach bioterrorystów czynnikiem zastraszającym jest użycie, lub groźba użycia biologicznie czynnych substancji toksycznych, lub patogennych

drobnoustrojów wywołujących choroby. Celem ataku bioterrorystycznego może być nie tylko ludność, ale także zwierzęta hodowlane, uprawy roślinne, żywność lub woda pitna. Stąd też atak terrorystyczny na elementy łańcucha pokarmowego przyjęto nazywać terroryzmem żywnościowym [7.14].

7.4.1. *Terroryzm żywnościowy*

Jednym z nowych zagrożeń bezpieczeństwa żywności, które pojawiło się w krajach wysoko rozwiniętych, jest terroryzm żywnościowy, który wykorzystuje środki spożywcze do rozprzestrzeniania patogennych czynników biologicznych w celu dokonania aktów terrorystycznych. Ze względu na łatwość osiągnięcia celów ewentualnego ataku poprzez żywność, broń biologiczna stanowi dogodny narzędnik działania dla terrorystów. Atak na elementy łańcucha pokarmowego człowieka, czyli terroryzm żywnościowy, definiowany jest jako celowe zanieczyszczenie lub groźba celowego zanieczyszczenia żywności przeznaczonej do konsumpcji przez człowieka w celu wywołania śmierci lub uszczerbku na zdrowiu, zakłócenia stabilności społecznej, ekonomicznej lub politycznej państwa.

W Polsce zasady nadzoru nad bezpieczeństwem żywności reguluje Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o bezpieczeństwie żywności i żywienia. Ustawa określa wymagania i procedury niezbędne dla zapewnienia bezpieczeństwa żywności i żywienia zgodnie z przepisami rozporządzenia (WE) nr 178/2002 Parlamentu Europejskiego i Rady. Biorąc pod uwagę realne zagrożenie związane z działaniami terrorystycznymi z wykorzystaniem żywności jako transmittora czynników biologicznych, bądź też bezpośrednimi atakami na łańcuch żywienia człowieka, szczególnego znaczenia nabiera bezpieczeństwo i ochrona żywności w trakcie całego procesu jej wytwarzania. Polska, jako członek Unii Europejskiej, jest także włączona we Wspólnotowy System Wczesnego Ostrzegania o Niebezpiecznych Produktach Żywnościowych i Środkach Żywienia Zwierząt (RASFF). W ramach tego systemu dokonywana jest ocena stopnia zagrożenia dla zdrowia konsumentów, w wyniku pojawienia się na rynku środków spożywczych, szkodliwych dla zdrowia [7.14].

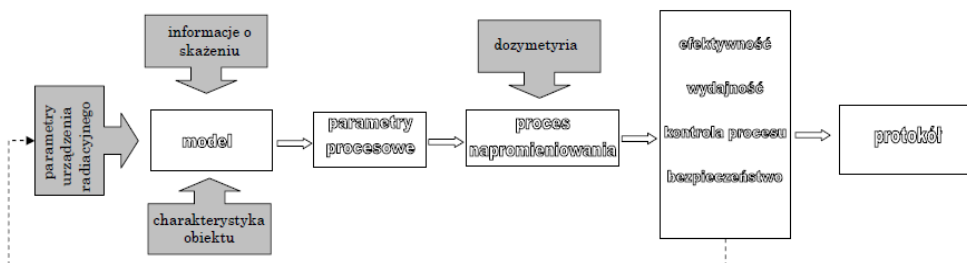
7.4.2. *Radiacyjna inaktywacja czynników bioterrorystycznych*

Szczególnego znaczenia nabiera bezpieczeństwo i ochrona żywności w trakcie całego procesu jej wytwarzania, przetwarzania i dystrybucji ze względu na realne zagrożenie związane z działaniami terrorystycznymi. Do inaktywacji źródeł skażenia mikrobiologicznego wykorzystywane są z powodzeniem technologie radiacyjne. Obecnie główne zastosowanie dotyczy sterylizacji wyrobów medycznych. Stosowane mogą być one również do sterylizacji skażonych między innymi przesyłek (listów i paczek), bagaży oraz produktów spożywczych pochodzenia roślinnego i zwierzęcego.

Mechanizm działania promieniowania jonizującego na drobnoustroje jest złożony. Najbardziej wrażliwym na promieniowanie miejscem jest jądro komórkowe. Uszkodzenie kwasu dezoksyrybonukleinowego (DNA) prowadzi do zahamowania podziału komórki i do jej śmierci. Szczepy odporne na promieniowanie posiadają zdolność do naprawy. Oporność radiacyjna żadnego szczepu patogennego nie przekracza jednak pewnej granicy, co w połączeniu z założonym zakażeniem wstępnym pozwala ustalić dawkę promieniowania pozostawiającą jeden żywy organizm na milion przedmiotów. Na ogół drobnoustroje Gram-dodatnie są bardziej odporne na promieniowanie niż Gram-ujemne. Różnice te prawdopodobnie mają związek z budową błony komórkowej. Do najbardziej odpornych na działanie promieniowania należą bakterie tworzące formy przetrwalnikowe, a zwłaszcza ich przetrwalniki. Poszczególne gatunki drobnoustrojów znacznie różnią się pod względem wrażliwości na promieniowanie a nawet w obrębie szczepów tego samego gatunku, np: dla *Streptococcus* dawka letalna zawarta jest od 10 do 48 kGy (1,0 do 4,8 Mrad) [7.15].

Stopień inaktywacji mikroorganizmów za pomocą promieniowania jonizującego uzależniony jest od zaabsorbowanej dawki promieniowania. Zbyt niska dawka może nie gwarantować osiągnięcia założonego celu a zbyt wysoko może wywołać w produkcie niepożądane zmiany. Jednostką dawki zaabsorbowanej jest gray [Gy]. Określa on średnią energię zaabsorbowaną w przeliczeniu na jednostkę masy napromienianego produktu. Jeden Gy jest równy J/kg.

Realizacja procesu wymaga doboru parametrów napromieniowania na podstawie pożądanego poziomu inaktywacji mikroorganizmów oraz specyfikacji materiału poddawanego napromieniowaniu, charakteryzującej jego wrażliwość na promieniowanie. Proces radiacyjnej dekontaminacji mikrobiologicznej przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 7.7.



Rys. 7.7. Schemat procesu radiacyjnej dekontaminacji mikrobiologicznej

7.4.3. Zastosowanie promieniowania jonizującego w systemie bezpieczeństwa do eliminowania pałeczek *Bacillus anthracis*

Wąglik (anthrax) – choroba zakaźna, wywołwana przez Gram-dodatnią bakterię nazywaną laseczką wąglika (*Bacillus anthracis*) rosnącą w warunkach tlenowych, wytwarzającą przetrwalniki czyli endospory. Przetrwalniki laseczek wąglika są bardzo wytrzymałe na warunki środowiskowe i są głównym źródłem zakażenia. W glebie przetrwalniki mogą zachować żywotność przez dziesiątki lat. Kiełkują w sprzyjających warunkach, tj. w temperaturze 8-45°C, pH od 5 do 9, wysokiej wilgotności (95%) i obecności substancji odżywczych.

Wąglik od wieków powodował zachorowania zwierząt i rzadziej ludzi. Badania nad wykorzystaniem laseczki wąglika do celów ataku bioterrorystycznego rozpoczęły się około 80 lat temu. Podstawą początkowych rozważań a następnie badań nad możliwością zastosowania wąglika jako broni biologicznej były: właściwości przetrwalników wąglikowych, przebieg infekcji obserwowany po zakażeniu przez układ oddechowy (gwałtowny i kończący się najczęściej zejściem śmiertelnym), a także istnienie prostych metod uzyskiwania zarodków w drodze sztucznej hodowli. Użycie przetrwalników wąglika w formie rozpylonego aerozolu cechuje niezwykła skuteczność rażenia. Według ONZ, 1 kg zarodników wąglika wystarczy do wyeliminowania z życia wielkiej metropolii, jak np. Nowego Jorku. Po uwolnieniu aerozol wąglika jest pozbawiony zapachu, niewidoczny i może zostać rozniesiony na odległość wielu kilometrów [7.16].

Postacie wegetatywne laseczki wąglika są wrażliwe na szeroko stosowane środki dezynfekcyjne i ogrzewanie. Przetrwalniki mają natomiast dużą oporność na czynniki środowiskowe. Inaktywacja wąglika możliwa jest za pomocą temperatury, z wykorzystaniem metod chemicznych (wolny chlor, formaldehyd, aldehyd glutarowy), gazowych (tlenek etylenu, bromek metylu) oraz radiacyjnych.

Jesienią 2001 roku w zamachach bioterrorystycznych pałeczki wąglika przesyłane były w listach. Z tego względu w Stach Zjednoczonych podjęto decyzje, że w celu zapobiegania tego typu zagrożeniom listy oraz paczki dostarczane do Białego Domu, Kongresu a także innych instytucji rządowych będą napromieniowywane wiązką elektronów lub promieniowaniem X. Do końca 2003 roku około 4000 ton listów oraz 200 ton paczek rządowych zostało odkażonych radiacyjnie [7.17]. Zastosowanie promieniowania gamma do unieszkodliwienia przetrwalników *Bacillus anthracis* wymaga dawki 25 kGy do całkowitej inaktywacji sporów, przy stężeniu 107 CFU/ml [7.18].

Opublikowany przez WHO Guidelines for the Surveillance and Control of Anthrax in Human and Animals zaleca aby w krajach, posiadających urządzenia radiacyjne, skażone materiały pochodzenia zwierzęcego

poddawane były napromieniowaniu dawką zapewniającą całkowitą eliminację sporów wąglikiem. Zalecana dawka to 40 kGy i więcej [7.19].

Literatura

- [7.14]. Bertrandt, J., Nowicki, T., & Pytlak, R. (2014). Analiza i symulacja epidemii chorób przenoszonych drogą pokarmową. Warszawa: Wojskowa Akademia Techniczna, s. 232-238.
- [7.15]. Zagórski, Z.P. (2007). *Sterylizacja radiacyjna*. Warszawa: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.
- [7.16]. Desrosiers, M.F., Coursey, B., Seltzer, S., Hudson, L., Puhl, J., Bergstrom, P., Bateman, F., Cooper, S., Alderson, D., Knudson, G., Elliott, T., Shoemaker, M., Lowy, J., Miller, S., & Dunlop, J. (2005). *Irradiation decontamination*. In L. G. Gazso & C. C. Ponta (Eds.), *Radiation inactivation of bioterrorism agents* (pp. 115-126). Amsterdam: IOS Press.
- [7.17]. Desrosiers, M.F. (2004). Irradiation application for homeland security. *Radiat. Phys. Chem.*, 71, 479-482.
- [7.18]. Dauphin, L.A., Newton, B.R., Rasmussen, M.V., Meyer, R.F., Bowen, M.D. (2008). Gamma irradiation can be used to inactivate bacillus anthracis spores without compromising the sensitivity of diagnostic assays. *Appl. Environ. Microbiol.*, 74, 4427-4433.
- [7.19]. Turnbull, P.C.B., & Böhm, R. (1993). Guidelines for the surveillance and control of anthrax in humans and animals. WHO. (WHO/EMC/ZDI/98.6).

7.5. Dozymetria biologiczna dla potrzeb wojska i ludności cywilnej

Ocena pochłoniętej dawki promieniowania jest niezbędna do podjęcia właściwego leczenia ofiar wypadków radiacyjnych, a także monitorowania ludności potencjalnie narażonej na działanie promieniowania. Metody dozymetrii biologicznej, m.in. analizy częstości mikrojąder, aberracji chromosomowych, ognisk histonu gamma-H2AX, pęknięć chromosomowych techniką przedwczesnej kondensacji chromatyny (PCC) i wymian międzychromosomowych przy użyciu hybrydyzacji *in situ* (FISH) oraz metoda kometowa są stosowane również do badań przesiewowych narażenia ludzi na promieniowanie jonizujące oraz inne czynniki środowiskowe i zawodowe jako istotny element ochrony radiologicznej.

Ochrona radiologiczna jest to zespół przedsięwzięć organizacyjnych oraz rozwiązań technicznych, mający na celu zminimalizowanie zagrożeń związanych z oddziaływaniem promieniowania jonizującego na organizm człowieka oraz środowisko (Wikipedia). Za system ochrony radiologicznej w naszym kraju odpowiada Państwowa Agencja Atomistyki (PAA). Wszyscy

ludzie na ziemi narażeni są na promieniowanie naturalne, pochodzące ze skorupy ziemskiej czy kosmosu. Nawet nasze ciała są źródłem promieniowania, tak więc nie da się go całkowicie uniknąć. Dodatkowo chociaż normy ochrony radiologicznej oparte są na hipotezie, że każda, nawet najmniejsza dawka promieniowania może być szkodliwa, to aspekt ten jest przedmiotem sporu naukowego i wielu badaczy uważa, że niskie dawki promieniowania mogą być dobroczynne dla zdrowia.

W krajach rozwiniętych – takich jak Polska – narażeni na promieniowanie są również ludzie pracujący w zawodach medycznych lub przemyśle. W medycynie promieniowania używa się przy wykonywaniu zdjęć rentgenowskich, w badaniach PET, mammografii, tomografii komputerowej i wreszcie w radioterapii chorób nowotworowych. Dawka, jaką rocznie otrzymuje się od promieniowania pochodzącego ze źródeł medycznych (bez radioterapii) wynosi 1,113 mSv i jest niższa od rocznej dawki pochodzącej ze źródeł naturalnych – 2,432 mSv (w roku 2016) [7.20]. W krajach wysoko rozwiniętych, np. we Francji czy w Stanach Zjednoczonych, dawka promieniowania ze źródeł medycznych dawno przewyższyła dawkę promieniowania naturalnego i dalej rośnie.

Na promieniowanie ze źródeł przemysłowych, emitowane przez: defektoskopy, akceleratory do produkcji radiofarmaceutyków, czujniki dymu, bramki na lotniskach, w przetwórstwie i obróbce radiacyjnej materiałów, w przetwórstwie polimerów, przemyśle motoryzacyjnym itd. narażeni są głównie pracownicy. Pracują oni w warunkach narażenia na promieniowanie i są chronieni poprzez rozwiązania organizacyjne i osobiste środki ochrony. Również personel medyczny obsługujący urządzenia wykorzystujące promieniowanie należy do grupy osób potencjalnie narażonych. Wszyscy pracujący w warunkach podwyższonego ryzyka objęci są dozymetrią osobistą. Noszą oni dawkomierze TLD, które pozwalają odczytywać dawki promieniowania na jakie są narażeni. Co jakiś czas -zarówno w medycynie jaki i w przemyśle - mamy do czynienia ze zdarzeniami radiacyjnymi, w trakcie których pojedyncze osoby otrzymują wysoką dawkę promieniowania.

Narażenie wojska na promieniowanie jonizujące w pewnych aspektach różni się od narażenia ludności cywilnej. Osoby zatrudnione w wojsku, straży granicznej, straży pożarnej, policji mogą mieć kontakt z materiałami radioaktywnymi przemycanymi przez granicę, użytymi w brudnej bombie w czasie aktu terrorystycznego, czy w sytuacjach kiedy trzeba podjąć działania awaryjne w sytuacji np. zagubienia źródła promieniotwórczego, wypadku przy transporcie materiałów radioaktywnych, czy w momencie wrogiego aktu na terenie składowiska odpadów radioaktywnych. Chociaż w naszym kraju nie ma potrzeby objęcia stałą kontrolą radiologiczną wszystkich żołnierzy, to w przypadku pewnych grup, np. ratowników, należy to rozważyć.

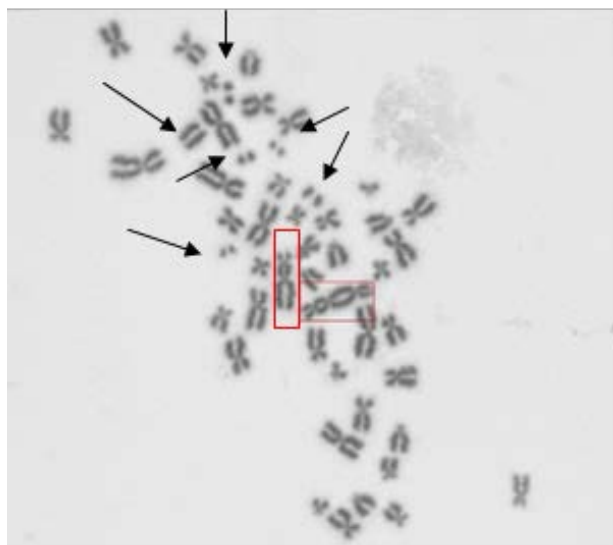
Jeżeli narażenie na promieniowanie zaistniało, to trzeba ocenić wielkość dawki otrzymaną przez daną osobę. Jeżeli była ona wyposażona w dawkomierz osobisty, to można dokonać odczytu dawki. Jeżeli narażenie nastąpiło na terenie

wyposażonym w urządzenia mierzące moc dawki w powietrzu – dozymetria środowiskowa, to można zrekonstruować dawkę na podstawie odczytów urządzeń. Jednak najdokładniejsze informacje pozwala uzyskać dozymetria biologiczna.

7.5.1. Dozymetria biologiczna

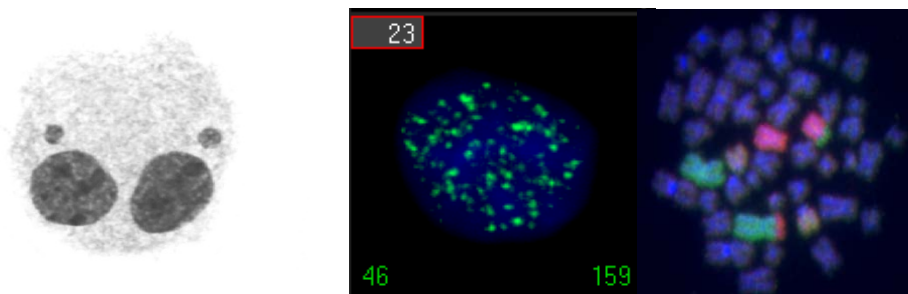
Dozymetria biologiczna pozwala określić dawkę promieniowania jonizującego na podstawie zmian spowodowanych przez nią w naszym organizmie. Najczęściej posługujemy się zmianami w materiale genetycznym limfocytów krwi obwodowej. Nie jest to jedyna możliwość, ale limfocyty mają niezaprzeczone zalety: pobieranie ich do badania jest mało inwazyjne (tak jak zwykle pobieranie krwi), limfocyty we krwi obwodowej nie dzielą się i są zsynchronizowane w fazie G₀ cyklu komórkowego co ułatwia i zmniejsza niepewność badań dozymetrycznych, limfocyty krążą wraz z krwią po całym ciele, dzięki czemu możliwe jest odczytanie dawki, nawet kiedy promieniowanie objęło niewielki fragment ciała. Można by powiedzieć, że najlepszy „dozometr” każdy zawsze nosi ze sobą.

Złotym standardem dozymetrii biologicznej jest test chromosomów dicentrycznych. Wykonuje się go stymulując sztucznie do podziału limfocyty krwi obwodowej i oceniając częstość chromosomów dicentrycznych w metafazach pierwszych mitoz po napromienieniu (rys. 7.8). Jest ona proporcjonalna do otrzymanej dawki promieniowania. Test ten jest najczęściej używanym, najlepiej udokumentowanym i najlepiej sprawdzonym w praktyce (zwalidowanym) testem biodozymetrycznym [7.21].



Rys. 7.8. Limfocyt ludzkiej krwi obwodowej w trakcie mitozy. Widoczne liczne, indukowane promieniowaniem jonizującym, aberracje – strzałkami zaznaczono fragmenty centryczne chromosomów, a w ramkach znajdują się chromosom dicentryczny i chromosom tricentryczny

Oprócz testu chromosomów dicentrycznych w dozymetrii biologicznej wykorzystuje się szereg innych metod cytogenetycznych: test mikrojądrowy, PCC przedwczesna kondensacja chromosomów, analiza translokacji; immunohistochemicznych: analiza częstości histonu gamma-H2AX czy molekularnych: analiza ekspresji genów przy pomocy RT-PCR (rys. 7.9).



Rys. 7.9. Niektóre techniki wykorzystywane w dozymetrii biologicznej. Od lewej: test mikrojądrowy – widoczna dwujądrzasta komórka z dwoma mikrojądrami; analiza częstości ognisk histonu gamma-H2AX – ogniska histonu widoczne jako zielone punkty na tle niebiesko wybarwionego jądra; analiza translokacji przy pomocy barwienia 3 par chromosomów – widoczna translokacja wzajemna pomiędzy chromosomem zabarwionym na zielono i chromosomem zabarwionym na czerwono

7.5.2. *Dlaczego dozymetria biologiczna jest potrzebna*

Pewne i dokładne odczytanie dawki pochłoniętej przez osobę napromienioną może pomóc w doborze odpowiednich procedur medycznych w trakcie jej leczenia [7.22]. Dodatkowo dozymetria biologiczna- oprócz szacunku dawki, uwzględnia osobniczą promieniowrażliwość pokazując wielkość skutków biologicznych spowodowanych promieniowaniem u osoby napromienionej. Dziesiątki lat pracy radiobiologów zaowocowały zrozumieniem mechanizmów działania promieniowania na ludzkie komórki, opisem i scharakteryzowaniem ostrej choroby popromiennej (ARS), a także stochastycznych (oddalonych) skutków promieniowania. Medycyna, bazując na faktach ustalonych przez biologów, wie jak postępować z osobami napromienionymi. Adekwatne do dawki i objawów fizjologicznych zastosowanie terapii cytokinami, czynnikami wzrostu, antybiotykami, a w skrajnym wypadku przeszczep szpiku kostnego pozwalają na wyleczenie pacjentów, którzy otrzymali dawki nawet w przedziale 4-6 siwertów (Sv) na całe ciało [7.23].

W trakcie wypadków radiacyjnych duża grupa osób, które nie miały kontaktu z promieniowaniem „czuje” się napromieniona, a nawet występują u nich objawy mogące świadczyć o chorobie popromiennej i wysokiej otrzymanej dawce promieniowania. Takie osoby nazywane są „worried well”. Często jest ich więcej niż rzeczywistych ofiar zdarzenia i skutecznie „zapychają” system pomocy medycznej. Ich objawy: wymioty, biegunka, bóle

głowy czy gorączka mają podłoże natury psychicznej. Dozymetria biologiczna może pomóc oddzielić takie osoby od rzeczywiście poszkodowanych, bo może wykluczyć dawkę o takiej wysokości, która mogłaby wywołać tego typu objawy.

Wreszcie dozymetria biologiczna może być argumentem w sprawach sądowych o ewentualne odszkodowanie - czy zadośćuczynienie - w razie zdarzeń radiacyjnych. Jej metody pozwalają rekonstruować dawkę wiarygodnie, ze 100 % pewnością i retrospektywnie, nawet w kilka lat po zdarzeniu. Nie ma również dywagacji w rodzaju: dawkomierz był napromieniony, ale to nie znaczy, że jego właściciel również, bo kolega zrobił mi brzydki kawał itd.

Dozymetria biologiczna nie jest literalnie wymieniona w aktualnie obowiązującej wersji Prawa Atomowego jako procedura wymagana w trakcie odpowiedzi na zdarzenie radiacyjne. Prawdopodobnie nie znajdzie się również w nowelizowanej wersji Prawa Atomowego, która będzie obowiązywała od wiosny 2018 roku. Tym niemniej w dokumencie EU Council Directive 2013/59/EURATOM, napisane jest, że państwo powinno zagwarantować dozymetrię indywidualną każdej osobie, która mogła zostać napromieniona. W związku z faktem, że większość ludzi (w tym wojskowych) nie nosi dawkomierzy osobistych jedyną metodą mogącą pomóc jest właśnie dozymetria biologiczna.

7.5.3. Dozymetria biologiczna w Polsce, w Europie i NATO

Dozymetrią biologiczną w Polsce zajmują się trzy ośrodki:

- Centrum Radiobiologii i Dozymetrii Biologicznej (CRDB) w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie;
- Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie (CLOR);
- Instytut Fizyki Jądrowej (IFJ) Polskiej Akademii Nauk w Krakowie.

We wszystkich wymienionych wyżej instytutach metoda analizy dicentryków jest akredytowana w Polskim Centrum Akredytacyjnym (PCA), co instytucjonalnie potwierdza biegłość laboratoriów w danej metodzie. Oprócz tego szereg instytutów posługuje się technikami cytogenetycznymi lub molekularnymi używanymi w dozymetrii biologicznej, ale raczej w celach badawczych niż dozymetrycznych.

W większości większych krajów Europejskich istnieją laboratoria mogące wykonać dozymetrię biologiczną, bo uznawane jest to za element bezpieczeństwa i niezależności kraju w ochronie przed promieniowaniem. Wiele laboratoriów należy do wyspecjalizowanych sieci międzynarodowych, współpracujących w dziedzinie dozymetrii biologicznej. Istnieje wiele powodów takiej bliskiej współpracy: oprócz zwiększenia swoich możliwości poprzez proste dodanie zasobów, ważna jest możliwość wymiany doświadczeń, koncepcji czy pracowników, możliwość doskonalenia poprzez

wzajemne staże, ćwiczenia międzylaboratoryjne lub programy badawcze. Dodatkowo głos zrzeszonych organizacji jest lepiej słyszalny na forum publicznym, naukowym i międzynarodowym, co pozwala na pewien rodzaj lobbingu: lepsze komunikowanie swoich idei i potrzeb. Najbardziej znanymi sieciami na poziomie międzynarodowym są:

- RANET przy Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu (IAEA);
- BioDoseLabNet przy Międzynarodowej Organizacji Zdrowia (WHO);
- RENEB sieć laboratoriów w Europie.

Wiele armii wchodzących w skład NATO dysponuje technologiami jądrowymi. Dodając do tego zagrożenie terrorystyczne i oczekiwanie społeczne, że wojsko będzie reagowało w sytuacjach kryzysowych, a także z powodu zagrożenia atakiem jądrowym NATO jest zainteresowane ochroną radiologiczną i dozymetrią biologiczną jako jej częścią. NATO, a konkretnie NATO Research Task Group RTG-033 "Radiation Bioeffects and Countermeasures" organizuje cyklicznie ćwiczenia z dozymetrii biologicznej [7.24]. Biorą w nich udział nie tylko instytuty wojskowe jak np. Bundeswehr Institute of Radiobiology z Niemiec, Defence Research and Development z Kanady czy Institut de Recherche Biomédicale des Armées z Francji ale także liczne instytuty cywilne. W wielu krajach - podobnie jak w Polsce - żaden wojskowy instytut nie dysponuje metodami dozymetrii biologicznej i wojsko z powodzeniem korzysta z oferty instytutów cywilnych. Do wprowadzenia metod dozymetrii biologicznej przygotowuje się Wojskowy Instytut Higieny i Epidemiologii w Warszawie.

7.5.4. Oferta Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (ICHTJ) dysponuje wieloma metodami dozymetrii biologicznej, co pozwala na efektywne działanie przy praktycznie każdym możliwym scenariuszu zdarzenia radiacyjnego. Instytut dysponuje nowoczesnym, zautomatyzowanym mikroskopem Zeiss Imager Z2, sprzężonym z systemem do analizy obrazów Metasystems, dedykowanym dla dozymetrii biologicznej. ICHTJ może zapewnić klasyczną dozymetrię biologiczną przy użyciu akredytowanej w Polskim Centrum Akredytacyjnym (numer akredytacji: AB 1577) metody analizy chromosomów dicentrycznych. Dodatkowo Instytut ma możliwość wykonania zautomatyzowanej bardzo szybkiej metody analizy częstości mikrojąder, która może być wykorzystana przy scenariuszu masowego narażenia, kiedy na początku szybko trzeba oddzielić osoby napromienione znacznymi dawkami promieniowania od osób napromienionych niskimi dawkami lub nienapromienionych (triage). Przy pomocy metody PCC w ICHTJ można szacować dawki wysokie, powyżej 10 Sivertów, przy których klasyczne metody dozymetrii biologicznej nie działają. Dodatkowo w Instytut

można ocenić genotoksyczny efekt chronicznego działania promieniowania przy pomocy analizy translokacji. IChTJ pracuje także nad nowoczesnymi immunohistochemicznymi i molekularnymi metodami dozymetrii biologicznej. Ze względu na bliską współpracę z siecią dozymetrii biologicznej RENE B Instytut zawsze może liczyć na wymianę doświadczeń naukowych, a w sytuacjach awaryjnych na pomoc w analizie dawek nawet u setek osób jednocześnie. Więcej szczegółów jest dostępne na stronie: <http://www.ichtj.waw.pl/POIG/cerad/index.php?var=pracownia-dozymetrii-biologicznej>

Literatura

- [7.20]. PAA. (2017). *Raport Roczny. Działalność Prezesa Państwowej Agencji Atomistyki oraz ocena stanu bezpieczeństwa jądrowego i ochrony radiologicznej w Polsce w 2016 roku*. Warszawa: PAA.
- [7.21]. IAEA. (2001). Cytogenetic analysis for radiation dose assessment. Vienna: IAEA; Technical Report Series No 405.
- [7.22]. Waselenko, J.K., MacVittie, T.J., Blakely, W.F., Pesik, N., Wiley, A.L., Dickerson, W.E., Tsu, H., Confer, D.L., Coleman, C.D., Seed, T., Lowry, P., Armitage, J.O., Dainiak, N. (2004). Medical management of the acute radiation syndrome: Recommendations of the Strategic National Stockpile Radiation Working Group. *Ann. Intern. Med.*, 140, 1037-1051.
- [7.23]. Rojas-Palma, C., Liland, A., Jerstad, A.N., Etherington, G., Perez, M., Rahola, T., Smith, K. (Eds.). (2009). TMT Handbook – Triage, Monitoring and Treatment of people exposed to ionising radiation following a malevolent act.
- [7.24]. Rothkamm, K., Beinke, C., Romm, H., Badie, C., Balagurunathan, Y., Barnard, S., Bernard, N., Boulay-Greene, H., Brengues, M., De Amicis, A., De Sanctis, S., Greither, R., Herodin, F., Jones, A., Kabacik, S., Knie, T., Kulka, U., Lista, F., Martigne, P., Missel, A., Moquet, J., Oestreicher, U., Peinnequin, A., Poyot, T., Roessler, U., Scherthan, H., Terbrueggen, B., Thierens, H., Valente, M., Vral, A., Zenhausern, F., Meineke, V., Braselmann, H., & Abend, M. (2013). Comparison of established and emerging biodosimetry assays. *Radiat. Res.*, 180(2), 111-119.

INNE PRZEMYSŁOWE ZASTOSOWANIA OBRÓBKİ RADIACYJNEJ

Andrzej G. Chmielewski, Andrzej Nowicki, Zbigniew Zimek

8.1. Radiacyjna obróbka powierzchniowa

8.1.1. *Możliwe zastosowania radiacyjnej obróbki powierzchniowej*

Jednym ze sposobów umożliwiających zwiększenie możliwości zastosowania tworzyw sztucznych jest ich modyfikacja. W wielu przypadkach dla osiągnięcia odpowiedniej funkcjonalności wystarczy uszlachetnienie powierzchni wyrobu, np. nadanie mu nowych właściwości powierzchniowych, takich jak zwilżalność, twardość, odporność termiczna, możliwość łączenia z innymi materiałami. Radiacyjna obróbka powierzchniowa jako proces przemysłowy została zastosowana w końcu lat 60-tych. Jednym z bardziej znanych zastosowań tej metody jest utwardzanie powłok powierzchni drewnianych. Produkowane są powłoki wielowarstwowe składające się z warstwy laminatowej, papieru dekoracyjnego i warstwy lakieru. Warstwa laminatu i lakier są jednocześnie utwardzane w procesie obróbki radiacyjnej.

Radiacyjna obróbka powierzchniowa prowadzona w skali przemysłowej stanowi drugie największe przemysłowe zastosowanie radiacyjnej obróbki polimerów po technologii radiacyjnego sieciowania poliolefinowych rur, kabli i przewodów elektrycznych [8.1]. Obróbka powierzchniowa ma kilka zalet, które górują nad metodami obróbki termochemicznej, a mianowicie:

- Obróbka radiacyjna zużywa mniej energii niż obróbka termiczna, ponieważ jest deponowana w powierzchniowej warstwie materiału, podczas gdy źródła termiczne ogrzewają na ogół całą objętość materiału.
- Urządzenia do radiacyjnej obróbki powierzchni są mniejsze niż piece stosowane do obróbki termicznej.
- Obróbka radiacyjna jest szybsza; proces jest zakończony w ciągu kilku sekund.
- Obróbka radiacyjna odbywa się w temperaturze pokojowej, a termiczna wymaga stosowania temperatur rzędu 60-70°C. Niższe temperatury zmniejszają straty monomerów i rozpuszczalników.
- Obróbka radiacyjna zużywa mniej surowców niż termiczna, która wymaga stosowania dodatkowych rozpuszczalników, inicjatorów nadtlenkowych i katalizatorów.

Przykładowe zastosowania radiacyjnej obróbki powierzchniowej:

- folie antymgielne (specjalne pokrycia z tworzyw na lustra),
- folie antystatyczne (przezroczyste pokrycia o właściwościach antystatycznych przeznaczone na opakowania wyrobów elektrycznych i elektronicznych),
- nośniki magnetyczne (obróbka magnetycznych pokryć na taśmach przeznaczonych do kaset video i dyskietek komputerowych),
- metalizowany papier (produkty używane jako nalepki, opakowania papierosów, dekoracyjny papier opakowaniowy),
- metalizowane folie (ochronne pokrycia na powierzchniach metalizowanych stosowane jako płachty ochronne, zabezpieczające przed zmianami atmosferycznymi np. używane przez alpinistów i grotolarzy),
- karty telefoniczne (czyste optyczne i odporne na zadrapania pokrycia na bazie polichlorku winylu),
- palety drewniano-cementowe (pokrycia na paletach stosowanych w budownictwie),
- palety drewniane (pokrycia na meble i drzwi),
- kafelki gipsowe (pigmentowane pokrycia na kafelkach przeznaczone do dekoracji wnętrz budynków),
- materiały drukowane (utwardzanie farb i nadruków lakierowanych na materiałach opakowaniowych).

8.1.2. Modyfikacja powierzchni polimerów

Poliolefiny takie jak polietylen czy polipropylen należą do najpopularniejszych i najszerzej stosowanych tworzyw. Ich charakterystyczną cechą jest hydrofobowość powierzchni, co utrudnia stosowanie w ich przypadku nadruku lub klejenia (w temperaturze pokojowej), ze względu na niewielką zwilżalność ich powierzchni. Zastosowanie promieniowania jonizującego w łatwy sposób pozwala zmienić właściwości powierzchniowe poliolefin. W rozdziale 3.1.1 przedstawiono, w jaki sposób pod wpływem promieniowania jonizującego w polimerze zachodzi szereg reakcji rodnikowych, wynikiem których w obecności tlenu z powietrza jest powstanie na powierzchni grup hydroksylowych, karboksylowych, ketonowych, epoksydowych. Zmieniają one charakter powierzchni na łatwo zwilżalną, a ponadto są reaktywne i mogą bezpośrednio oddziaływać z klejami czy farbami, umożliwiając otrzymanie trwale związanych powłok.

Ze względu na fakt, że proces znajduje największe zastosowanie w przypadku folii, czyli wyrobów o niewielkiej grubości, do modyfikacji używa się wiązki przyspieszonych elektronów o niewielkiej energii, poniżej 1 MeV, gdyż ma konieczności ich penetracji na dużą głębokość. Otrzymane tworzywa zyskują powierzchnię o charakterze antystatycznym i nie gromadzą ładunków elektrycznych, dzięki czemu unika się wielu problemów związanych z zabezpieczeniem przeciwpożarowym, lub ochroną przed uszkodzeniem

czułych urządzeń elektronicznych. Proces prowadzony jest zwykle w urządzeniach o bardzo wysokiej wydajności, rzędu kilkuset tys. m² folii na dobę. Analogicznie technologię tę można zastosować w przemyśle papierniczym, do otrzymywania papierów laminowanych, w tym metalizowanych oraz papierów o wysokiej gładkości i połysku. Obróbka powierzchniowa to ważny proces radiacyjny z uwagi na ilość instalacji oraz zakres produkcji, który jednak napotkał w ostatnim okresie na bardzo silną konkurencję związaną z przemysłowym wykorzystaniem źródeł UV.

8.1.3. Utwardzanie powłok drukarskich, ozdobnych i ochronnych

Promieniowanie jonizujące znalazło także zastosowanie w takich dziedzinach jak:

- Modyfikacja hydrofobowych powierzchni polimerów z grupy poliolefin umożliwiająca ich zadruk lub sklejanie. Już w 1969 r. w firmie Sun Chemicals zastosowano strumień elektronów do utwardzania farb drukarskich.
- Szybkie utwardzanie bezrozpuszczalnikowych farb, lakierów i powłok ochronnych na dowolnych powierzchniach.

Bardzo dynamicznie rozwinęła się obróbka radiacyjna w przemyśle drukarskim do utwardzania farb i lakierów w technikach offsetowych. Na początku 1991 roku 42 procesy walcowo-offsetowe były zintegrowane z akceleratorem elektronów, w tym 34 akceleratory typu Electrocurtain. Na rynku są obecnie dostępne akceleratory elektronów serii Electrocure, skonstruowane przez Energy Sciences, Inc. (USA), stosowane do druku walcowo-offsetowego. Akceleratory te pracują w zakresie energii 0,15-0,17 MeV, a ich wydajność wynosi 10,0-12,5 MGy m/min.

Do zalet technologii radiacyjnej można zaliczyć polimeryzację pokryć nanoszonych na różne powierzchnie i laminaty. Inne korzystne cechy to brak rozpuszczalników, mniejsze zanieczyszczenia atmosfery, duża szybkość procesu, możliwość stosowania podłoża o ograniczonych właściwościach temperaturowych, lepsza wytrzymałość na wilgoć, odporność na czynniki chemiczne, oszczędności energii i powierzchni instalacyjnej. Akceleratory wykorzystywane do radiacyjnej obróbki powierzchniowej są wyposażone w osłonę lokalną. Urządzenia te przyspieszają elektrony do energii 150-300 keV z mocą wiązki do 500 kW.

Powyższe procesy technologiczne stosowane są głównie do modyfikacji powierzchni folii. Większość powłok ochronnych i ozdobnych typu farb i lakierów zawiera w swoim składzie rozpuszczalniki, zwykle organiczne. W procesie suszenia przedostają się one do atmosfery powodując jej zanieczyszczenie, jak również stanowią zagrożenie dla obsługi. Z tego powodu obserwuje się tendencję do stosowania powłok bezrozpuszczalnikowych. Ich osnowę stanowią monomery zdolne do polimeryzacji pod wpływem

promieniowania, zwłaszcza jonizującego. W przypadku lakierów, szczególnie o niewielkim zabarwieniu, do utwardzania można zastosować promieniowanie UV. Jednak gdy powłoka jest nieprzezroczysta, silnie pigmentowana lub ma większą grubość, penetracja promieniowania UV jest niewystarczająca. Problem ten nie występuje w przypadku promieniowania jonizującego, które bez problemu utwardza (siecjuje) powłokę na całej grubości. Proces utwardzania powłok promieniowaniem jonizującym jest wyjątkowo efektywny ze względu na jego szybkość i przebieg w temperaturze pokojowej, co w porównaniu z czasochłonnym suszeniem powłok rozpuszczalnikowych w podwyższonej temperaturze, znacząco usprawnia proces technologiczny.

Zastosowanie promieniowania jonizującego do obróbki powierzchni tworzyw sztucznych i utwardzania powłok umożliwia otrzymywanie wyrobów o lepszych parametrach użytkowych, wpływa na ochronę środowiska poprzez wyeliminowanie emisji rozpuszczalników organicznych oraz pozwala zwiększyć efektywność procesu poprzez skrócenie czasu jego trwania.

Szczepienie radiacyjne jest stosowane do modyfikacji właściwości powierzchniowych materiałów polimerowych. Proces ten został wdrożony w umiarkowanej skali przemysłowej do wytwarzania materiałów biokompatybilnych, membran jonowymiennych oraz separatorów stosowanych w bateriach.

Literatura

[8.1]. Makuuchi, K., Cheng, S. (2012). Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. Wiley. ISBN 978-0-470-58769-0.

8.2. Radiacyjna modyfikacja struktury materiałów

8.2.1. Radiacyjne barwienie szkła i kamieni jubilerskich

Radiacyjna modyfikacja struktury materiałów obok modyfikacja materiałów półprzewodnikowych obejmuje barwienie szkła, obróbka kamieni jubilerskich, a także utwardzanie narzędzi. Podstawowa zaleta to możliwość wprowadzenia w sposób kontrolowany defektów sieci krystalicznej. Tworzone centra barwne (pułapkowane elektrony, dziury, zjonizowane zanieczyszczenia) zmieniają zabarwienie napromienianych kamieni jubilerskich a także ich wartość rynkową. Istotną rolę odgrywa obróbka termiczna w ustaleniu ostatecznego zabarwienia.

Z uwagi na dużą wydajność procesu do jego prowadzenie wykorzystywane są w wielu krajach instalacje radiacyjne pracujące na zasadach kontraktowych. Pierwsze eksperymenty z napromienianiem diamentów solami radu (cząstki alfa) przeprowadzono już w 1904 r. i uzyskano

trwale zielone zabarwienie. Przemysłowe napromieniania datują się od lat 40-tych ubiegłego stulecia.

Efekty procesu napromieniowania to zmiana zabarwienia (np. topaz zyskuje różne odcienie koloru niebieskiego). Po obróbce radiacyjnej następuje istotny wzrost wartości obrabianych materiałów (np. dla kwarcu z 15 do 30 USD/kg; dla topazu ze 100 do 1500-8000 USD/kg, cena kamieni szlifowanych 125 000 USD/kg; przyrost wartości diamentów rzędu 20%). Wadą procesu może okazać się zjawisko promieniotwórczości wzbudzonej gdy napromieniowanie prowadzone jest przy zbyt wysokiej energii elektronów lub poddane obróbce w reaktorach jądrowych. Modyfikacja obejmuje cały szereg kamieni szlachetnych i półszlachetnych. Poziom produkcji w skali światowej dla topazów modyfikowanych radiacyjnie jest rzędu kilku ton w skali rocznej.

Ponad 20 lat stosuje się przemysłowe metody radiacyjnego barwienia szkła oraz kamieni szlachetnych i półszlachetnych. Centra barwne (pułapkowane elektrony, dziury, zjonizowane zanieczyszczenia) zmieniają zabarwienie napromienionych materiałów a także ich wartość rynkową. Radiacyjna obróbka szkła stosowana jest najczęściej (także w Polsce) do barwienia szklanych opakowań dla kosmetyków. Do tych celów wykorzystuje się akceleratory o wysokiej energii rzędu 10 MeV i odpowiednio dużej mocy.

8.2.2. Radiacyjna obróbka półprzewodników

Radiacyjna obróbka półprzewodników polega na zmianie dynamicznych właściwości przyrządów półprzewodnikowych przy użyciu promieniowania jonizującego, prowadząca do skrócenia czasu wyłączenia i przyspieszenia odzyskiwania właściwości zaporowych diod, tyrystorów czy triaków. Korzyści wynikające z tej modyfikacji to zmniejszenie strat energii elektrycznej a także optymalizacja wykorzystania mocy silników trakcyjnych oraz grzejników elektrycznych (zastosowanie np. w tramwajach, metrze, w wagonikach kopalnianych) oraz zapewnienie bezprzerwowego zasilania, bardzo istotne w przypadku zasilania urządzeń reanimacyjnych czy komputerów. Obróbka radiacyjna półprzewodników jest prowadzona zarówno w odniesieniu do półproduktów (struktury półprzewodnikowe) jak i wyrobów gotowych. Charakteryzuje się niskimi kosztami oraz znacznym wzrostem wartości rynkowej modyfikowanych wyrobów.

ZESTAWIENIE ZREALIZOWANYCH ZASTOSOWAŃ PRZEMYSŁOWYCH TECHNIKI RADIACYJNEJ

Zbigniew Zimek

9.1. Sterylizacja radiacyjna wyrobów medycznych jednorazowego użytku

W Polsce sterylizacja radiacyjna wysokoenergetycznymi elektronami na skalę masową wykonywana jest jedynie w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Obecnie do tego celu wykorzystywany jest akcelerator Elektronika 10/15, zainstalowany w Stacji Sterylizacji Sprzętu Medycznego i Przeszczepów wchodzącej w skład Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych. Proces sterylizacji radiacyjnej prowadzony w Instytucie obejmuje, obok szerokiego asortymentu wyrobów medycznych jednorazowego użytku, szereg wyrobów ważnych z punktu widzenia zastosowań medycznych, a w szczególności:

- implanty i przeszczepy,
- kosmetyki,
- hydrożele,
- opakowania do zastosowań medycznych i wyrobów żywnościowych,
- wyroby farmaceutyczne.

Ogromne znaczenie społeczne ma sterylizacja przeszczepów chirurgicznych przy wykorzystaniu promieniowania jonizującego. Rozwój chirurgii odtwórczo-naprawczej przyczynia się do wzrastającego zapotrzebowania na przeszczepy tkankowe. Oprócz kości dotyczy to przeszczepów chrząstki, opony twardej, ścięgien, twardówki, rogówki, zastawek serca, skóry i owodni. Zastosowanie przeszczepów biostatycznych, szczególnie kostnych, eliminuje lub znacznie ogranicza stopień kalectwa wielu pacjentów i znacznie skraca czas ich leczenia. W ciągu 40 lat działalności Banku Tkanek przygotowano w Polsce około 250 000 przeszczepów biostatycznych, w tym 150 000 przeszczepów alogenicznych sterylizowanych radiacyjnie (75% to przeszczepy kostne), a przez ostatnich 10 lat zapotrzebowania wzrosło ponad dziesięć razy. Aktualnie sterylizuje się radiacyjnie w ciągu roku kilkanaście tysięcy implantów i przeszczepów.

W ostatnim okresie znacząco rozwijają się badania w zakresie sterylizacji radiacyjnej materiałów opakowaniowych. Napromienianie wiązką elektronową pustych opakowań (kartonów, puszek, pudełek, butelek) bywa coraz częściej

osobnym zabiegiem w cyklu produkcyjnym wyrobów przeznaczonych do zastosowań medycznych. Coraz powszechniej obróbką radiacyjną obejmowane są farmaceutyki. Sterylizacji radiacyjnej poddawane są obok środków farmaceutycznych również preparaty kosmetyczne i ich komponenty, aczkolwiek na znacznie mniejszą skalę. Główną przyczyną ograniczającą skuteczność sterylizacji radiacyjnej leków jest ich mała odporność radiacyjna, w szczególności dotyczy to leków występujących w formie roztworu wodnego ($\leq 0,01-0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Leki w postaci tabletek, pudrów, past, maści, zawiesin są bardziej odporne radiacyjnie niż leki w postaci roztworów. W chwili obecnej dużą wagę przywiązuje się do sterylizacji surowców. Zwłaszcza surowce roślinne i pochodzenia zwierzęcego często wykazują duży stopień zanieczyszczenia mikrobiologicznego i w tym przypadku zastosowanie promieniowania jonizującego jako metody sterylizacji jest wręcz nie zastąpione, gdyż inne metody sterylizacji albo muszą się odbywać w zbyt wysokich dla tych produktów temperaturach lub wprowadzenie środka sterylizującego jest nie wskazane lub czasami wręcz zabronione.

Praktyczne działania w zakresie chemii i techniki radiacyjnej w oparciu o wykorzystanie akceleratorów rozpoczęto w kraju z chwilą oddania do eksploatacji w Instytucie Badań Jądrowych (obecnie Instytut Chemii i Techniki Jądrowej) akceleratora elektronów LAE 13/9 o energii elektronów 5-13 MeV i mocy wiązki 9 kW. W urządzeniu tym wiązkę przyspieszonych elektronów uzyskano po raz pierwszy w styczniu 1971 r. Warto zaznaczyć, iż w latach 1973-1977 akcelerator LAE 13/9 był wykorzystywany do badań odporności radiacyjnej materiałów polimerowych oraz badań mikrobiologicznych. Jednocześnie prowadzono intensywne prace mające na celu rozwój metod dozymetrycznych a także zaangażowano się w promocję sterylizacji radiacyjnej w kraju. Pierwsze przemysłowe zastosowanie tej technologii w Polsce miało miejsce w 1974 rozpoczynając systematyczny wzrost ilościowy i asortymentowy. Od połowy 1975r Instytut zaangażowany jest w masową radiacyjną sterylizację wyrobów medycznych jednorazowego użytku w asortymencie obejmującym obecnie kilkadziesiąt różnych wyrobów takich jak odzież chirurgiczna, cewniki, pojemniki bakteriologiczne, zakraplacze do oczu a także przeszczepy biostatyczne (kości, skóra) na potrzeby banku tkanek.

W 1993 r. uruchomiono w IChTJ Stację Sterylizacji Radiacyjnej Sprzętu Medycznego i Przeszczepów (rys. 9.1) wyposażoną w akcelerator Elektronika (energia 10 MeV, moc wiązki 15 kW). Proces sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych jest prowadzony w sposób ciągły w opakowaniach zbiorczych, co ilustruje rys. 9.2. Stacja powstała w oparciu o fundusze rządowe (zamówienie rządowe) a także środki instytutowe przeznaczone na ten cel. W ramach inwestycji został wybudowany specjalny budynek przeznaczony dla potrzeb sterylizacji sprzętu medycznego i przeszczepów z uwzględnieniem wymogów norm światowych, m.in. odnośnie rozdzielenia powierzchni z towarem przed sterylizacją od powierzchni przeznaczonej na towar po sterylizacji.



Rys. 9.1. Budynek Stacji Sterylizacji Radiacyjnej w IChTJ



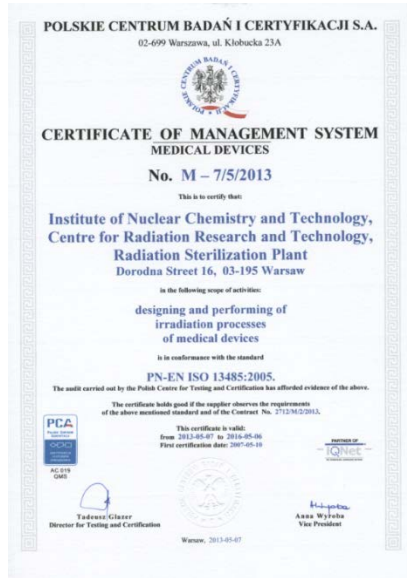
Rys. 9.2. Proces sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych w opakowaniach zbiorczych

Stacja Sterylizacji Radiacyjnej jest przykładem instalacji z założenia przystosowanej do masowej obróbki radiacyjnej sprzętu medycznego jednorazowego użytku (tabela 9.1). Wydajność Stacji sięga 50 mln szt. wyrobów medycznych sterylizowanych radiacyjnie w skali jednego roku.

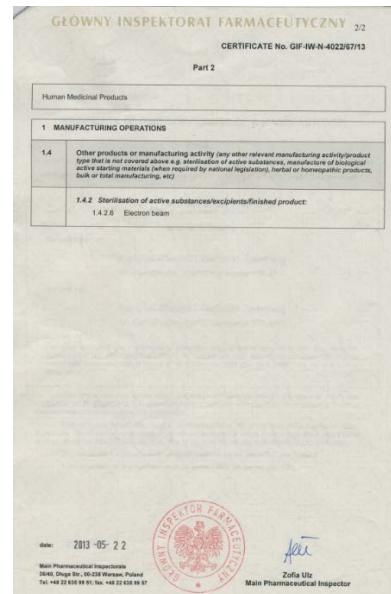
Tabela 9.1. Stacja Sterylizacji Radiacyjnej IChTJ

Akcelerator Elektronika 10/15	Budynek	Parametry procesu
Energia elektronów: 10 MeV	powierzchnia: 1814 m ²	szybkość transportera 0,3-7 m/min
Moc wiązki: 10 kW	objętość: 9230 m ³	opakowanie jednostkowe: 56 x 45 x (10-30) cm; 0,05 m ³
Szerokość przemieszczania wiązki elektronów: 65 cm	powierzchnia magazynowa: 2 x 288 m ²	wydajność: 10 000 kg kGy/h
Pobór mocy AC: 120 kVA		

Proces sterylizacji radiacyjnej musi być wykonywany na urządzeniu posiadającym ciągłą kontrolę i rejestrację wszystkich istotnych parametrów procesu obejmujących m.in. wielkość dawki, energia elektronów i prędkość transportera [9.1-9.3]. Walidacja procesu sterylizacji radiacyjnej wyrobów medycznych jednorazowego użytku, implantów i przeszczepów obejmuje kwalifikację instalacji oraz specyfikację i kwalifikację procesu. Istotne jest by akcelerator jako źródło promieniowania pracujące dla potrzeb sterylizacji radiacyjnej miało atestację, a sam proces sterylizacji walidację przeprowadzoną zgodnie z ISO 11137. Wymagają tego użytkownicy procesu sterylizacji prowadzonej na skalę przemysłową. Celem i wymogiem świadczonej usługi jest spełnienie wszystkich regulacji prawnych związanych z zachowaniem standardów bezpieczeństwa i zapewnienia jakości, zgodnie z wymaganiami norm międzynarodowych. Niżej (rys. 9.3 i 9.4) przedstawiono uzyskane certyfikaty ISO oraz GMP związane z funkcjonowaniem Stacji Sterylizacji Radiacyjnej.



Rys. 9.3. Świadectwo ISO w zakresie działalności Stacji Sterylizacji Radiacyjnej obejmującej: projektowanie i wykonanie procesu radiacyjnej obróbki wyrobów medycznych



Rys. 9.4. Świadectwo GMP sterylizacji substancji aktywnych /substancji obojętnych /produktu finalnego wiązka elektronów

Ocena perspektyw zastosowania techniki radiacyjnej do sterylizacji wyrobów medycznych jednorazowego użytku, przeszczepów oraz implantów a także farmaceutyków i kosmetyków może być dokonana na podstawie

rezultatów uzyskiwanych w krajach rozwiniętych w odniesieniu do sterylizacji radiacyjnej. Stopień wdrożenia technologii radiacyjnej zależy nie tylko od uzyskiwanych korzyści, ale również od zapotrzebowania w danym kraju na tą technologię w określonym czasie i miejscu. Stacja prowadzi działalność usługową w dziedzinie sterylizacji i higienizacji radiacyjnej, dając pełną gwarancję na dostarczenie dawki wcześniej uzgodnionej z klientem. Warto zaznaczyć, że metoda sterylizacji radiacyjnej nie nadaje się do poprawy jakości wyrobów o nieodpowiednich charakterystykach użytkowych czy przeszczepu uzyskanego od nieodpowiedniego dawcy. W dalszej perspektywie czasowej należy oczekiwać wzrostu zainteresowania środowisk medycznych wykorzystaniem sterylizacji radiacyjnej.

Stacja w ramach działalności usługowej przeprowadza proces sterylizacji dla ok 50 firm krajowych i zagranicznych. Stacja wykonuje również napromieniowania w celach naukowych w dla potrzeb własnych Instytutu oraz w ramach współpracy z zewnętrznymi jednostkami naukowo-badawczymi. Stacja współpracuje z 4 bankami tkanek w Polsce: Krajowym Centrum Bankowania Tkanek i Komórek w Warszawie, Regionalnym Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa w Katowicach, Regionalnym Centrum Krwiodawstwa i Krwiolecznictwa w Kielcach-Morawicy oraz Centrum Leczenia Oparzeń w Siemianowicach Śląskich i sterylizuje corocznie ponad 10 000 szt. przeszczepów. Współpraca obejmuje również prowadzenie interdyscyplinarnych badań we współpracy z lekarzami, biochemikami i bakteriologami.

Wysoka jakość realizowanego procesu sterylizacji radiacyjnej zapewniana jest poprzez:

- Ciągłe utrzymywanie i skuteczność procedur naświadczone usługi;
- Wdrażanie nowych rozwiązań umożliwiających spełnienie terażniejszych, jak i przyszłych oczekiwań klientów;
- Niezawodność i terminowość realizacji zleceń;
- Doradztwo w zakresie procesów radiacyjnych;
- Podnoszenie poziomu umiejętności zawodowych pracowników Stacji;
- Szkolenia dla klientów Stacji w celu przybliżenia im złożoności zagadnień związanych ze sterylizacją radiacyjną.

Literatura

- [9.1]. ANSI/AMMI/ISO (2015). Sterilization of health care products – Radiation – Part 1: Requirements for development, validation and routine control of a sterilization process for medical devices. ISO 11137-1.
- [9.2]. ANSI/AMMI/ISO. (2015). Sterilization of health care products – Radiation – Part 2: Establishing the sterilization dose. ISO 11137-2.
- [9.3]. ANSI/AMMI/ISO (2012). Medical devices – Quality management systems – Requirements for regulatory purposes. ISO 13485.

9.2. Wdrożenie radiacyjnej technologii wytwarzania rur termokurczliwych

W latach 70-tych w Instytucie Badań Jądrowych (obecnie Instytut Chemii i Techniki Jądrowej) podjęto prace nad radiacyjną modyfikacją polimerów. Początkowo modyfikacja dotyczyła głównie polietylenu o małej gęstości i miała na celu sieciowanie tworzywa w celu wyeliminowania jego wad, takich jak niska odporność na temperaturę, na obciążenie mechaniczne i korozję naprężeniową, przy jednoczesnym zachowaniu jego zalet. Stosując obróbkę radiacyjną osiąga się polepszenie takich właściwości jak: odporność cieplna, udarność w niskich temperaturach, wytrzymałość na duże naprężenia czy elastyczność. Powstałe w wyniku oddziaływania promieniowania jonizującego (wiązki przyspieszonych elektronów) rodniki wpływają na strukturę nadcząsteczkową polimeru, powodując istotne zmiany właściwości użytkowych zmodyfikowanych produktów. Z praktycznego punktu widzenia proces sieciowania radiacyjnego jest ważną reakcją, prowadzącą do inicjowania pożądanych zmian wielu właściwości użytkowych polimeru. Sieciowany polietylen jest obecnie produktem komercyjnym.

Powadzone prace nad radiacyjną modyfikacją polimerów zakończone zostały opracowaniem unikatowej metody orientacji rur termokurczliwych a także zbudowaniem szeregu prototypowych urządzeń wchodzących w skład linii technologicznej do otrzymywania rur termokurczliwych. Wykorzystanie efektu „pamięci kształtu” usieciowanego polietylenu znalazło zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Produkcja wyrobów termokurczliwych o wysokim stopniu skurczu jest oparta o proces sieciowania polietylenu, który na świecie prowadzony przy wykorzystaniu dwóch metod:

- sieciowania na drodze chemicznej,
- sieciowania radiacyjnego przy wykorzystaniu strumienia przyspieszonych elektronów.

Doświadczenia eksploatacyjne wykazały jednoznacznie wyższość metody radiacyjnej z uwagi na brak dodatków psujących właściwości materiału wyjściowego, trudności technologiczne metody chemicznej, ograniczoną skalę produkcji i inne. Polska jest jednym z niewielu krajów w Europie, które dysponują radiacyjną technologią wytwarzania wyrobów termokurczliwych. Kluczowe znaczenie dla prowadzenia procesu sieciowania radiacyjnego mają parametry wiązki elektronów, przy czym energia elektronów decyduje o wymiarach geometrycznych rur poddanych procesowi obróbki radiacyjnej a moc średnia wiązki określa wydajność tego procesu.

Realizacja prac badawczych doprowadziła do opatentowania unikalnej metody orientacji rur termokurczliwych a także opracowania i uruchomienia szeregu urządzeń wchodzących w skład linii technologicznej do otrzymywania rur termokurczliwych. W 1984 r. technologię wytwarzania rur termokurczliwych wdrożono na skalę przemysłową w Zakładach Urządzeń

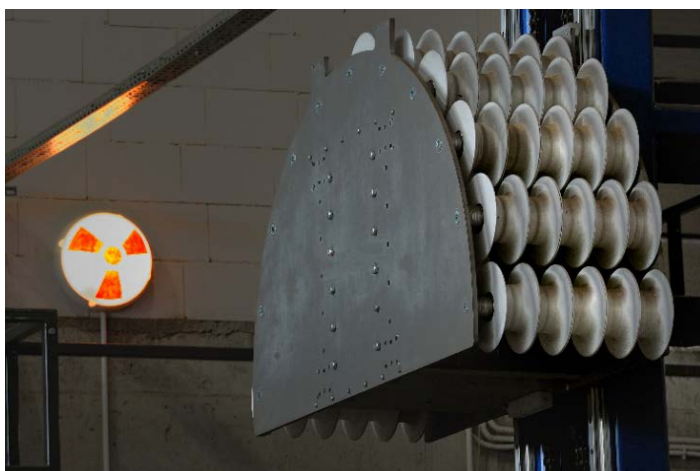
Technologicznych w Człuchowie, gdzie zainstalowany został przemysłowy akcelerator elektronów typu IŁU-6 (energia elektronów 2 MeV, moc wiązki 20 kW) wchodzący w skład linii technologicznej radiacyjnej modyfikacji polimerów. W ZUT Człuchów prowadzono przez wiele lat sieciowanie rur polietylenowych w szerokim zakresie średnic i grubości ścianek, służących do wytwarzania wyrobów termokurczliwych, a znajdujących odbiorców w kraju i zagranicą. Spadkobiercą tych tradycji jest obecnie Zakład Osprzętu Technologicznego RADPOL S.A., który prowadzi w dalszym ciągu produkcję rur termokurczliwych. Ugruntowany rodzaj produkcji i możliwości w zakresie sprzedaży wyrobów oraz mocna pozycja finansowa (Zakład jest spółką akcyjną) dają możliwość prowadzenia działalności inwestycyjnej. Nie bez znaczenia jest akceptacja społeczna mieszkańców Człuchowa dla tego typu instalacji radiacyjnej.



Rys. 9.5. Widok hali technologicznej i sterowni akceleratora typu IŁU-10 w firmie RADPOL S.A. z Człuchowa produkującej w skali masowej rury i mufy termokurczliwe modyfikowane radiacyjnie

Z uwagi na rosnące zapotrzebowanie na rury termokurczliwe oraz konieczność poszerzenia asortymentu o mufy dużych średnic firma RADPOL S.A. zakupiła i uruchomiła w 2005 r. drugi akcelerator przeznaczony do prowadzenia sieciowania wyrobów z polietylenu o kształcie i grubości wymagających zwiększenia energii elektronów do 5 MeV. Moc wiązki zakupionego akceleratora typu IŁU-10 wynosi 50 kW. Akcelerator jest wyposażony w liniowy układ przemiatania wiązki i system sterowania

komputerowego. Na rys. 9.5 przedstawiono widok hali technologicznej i sterowni akceleratora ILU-10 zainstalowanego w firmie RADPOL S.A., produkującej w skali masowej rury i mufy termokurczliwe modyfikowane radiacyjnie. Ze względu na prostą konstrukcję, sprawność elektryczną na poziomie 25-32% i elastyczność w doborze parametrów, akceleratory typu ILU znalazły zastosowanie w wielu instalacjach przemysłowych. Producentem tych urządzeń jest Instytut Fizyki Jądrowej w Nowosybirsku, Rosja. Zainstalowano szereg unikalnych urządzeń technologicznych. Na rys. 9.6 przedstawiono fragment kompensatora linii technologicznej przeznaczonej do obróbki radiacyjnej rur polietylenowych o dużych średnicach.



Rys. 9.6. Fragment kompensatora linii technologicznej przeznaczonej do obróbki radiacyjnej rur polietylenowych o dużych średnicach (RADPOL S.A.)

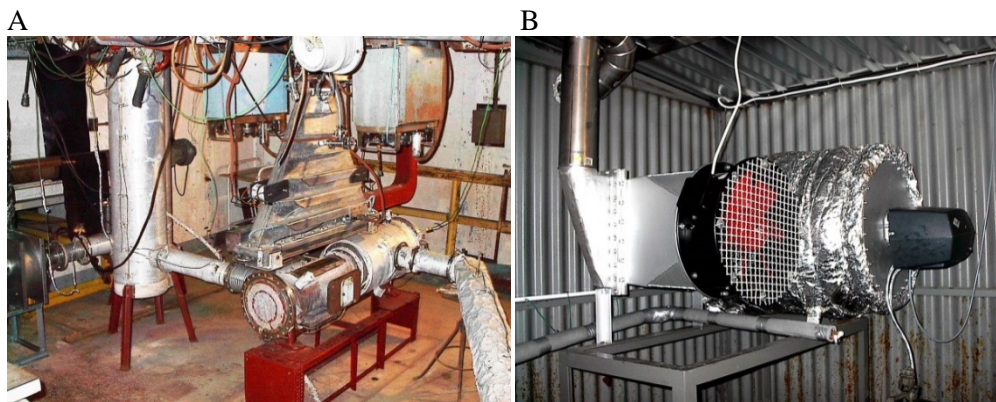
9.3. Usuwanie zanieczyszczeń z gazów odlotowych przy wykorzystaniu wiązki elektronów

„Kwaśne deszcze” spowodowane przez zanieczyszczenie powietrza tlenkami azotu i dwutlenkiem siarki, które dostają się do atmosfery z elektrociepłowni węglowych i fabryk stanowi w wielu krajach poważny problem do rozwiązania. Radiacyjne oczyszczanie gazów odlotowych, zawierających dwutlenek siarki (SO_2) i tlenki azotu (NO_x) pozwala jednocześnie usunąć oba czynniki zanieczyszczające. W latach 1974-1977 proces oczyszczania gazów był badany w stacji pilotowej zbudowanej przez Ebara Co. W pierwszej wersji eksperymentów SO_2 i NO_x były usuwane w postaci kwasów siarkowego i azotowego lub nitrozylosiarkowego. W drugiej wersji dodawany był amoniak, dając w efekcie proszkowe produkty $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i $2\text{NH}_4\text{NO}_3$, które mogą być stosowane jako nawozy sztuczne. W

późniejszym okresie prowadzono intensywne badania w Japonii, Indianapolis (USA) i Karlsruhe (Niemcy). W Polsce podjęto prace w tym zakresie w latach 90 ubiegłego stulecia kolejno od budowy w Instytucie instalacji laboratoryjnej, pilotowej w elektrociepłowni Kawęczyn w Warszawie, oraz instalacji przemysłowej w elektrociepłowni Pomorzany w Szczecinie.

9.3.1. Instalacja laboratoryjna

Instalacja laboratoryjna została zbudowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie w 1987r dla prowadzenia badań w zakresie radiacyjnego usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej [9.4]. Jako źródło wiązki przyspieszonych elektronów wykorzystano akcelerator typu IŁU-6. Wykorzystywano elektrony o energii do 1 MeV i mocy wiązki do 20 kW.



Rys. 9.7. Laboratoryjna instalacja zbudowana w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej do prowadzenia badań w zakresie radiacyjnego usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej: A – wyprowadzenie wiązki elektronów oraz komora reakcyjna, B – palnik oleju opałowego jako źródło spalin

Na rys. 9.7 przedstawiono wybrane elementy laboratoryjna instalacji zbudowanej w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej do prowadzenia badań w zakresie radiacyjnego usuwania zanieczyszczeń z fazy gazowej z pionowo wyprowadzoną wiązką elektronów oraz przemiataniem strumienia elektronów wzdłuż komory reakcyjnej. Jako źródło spalin zainstalowano palnik oleju opałowego (opcjonalnie spalanie gazu miejskiego) o przepływie strumienia gazów odlotowych 5-400 m³/h. Instalacja została wyposażona w system dozowania zanieczyszczeń oraz niezbędne przyrządy analityczne, odpowiednie do programu badań.

9.3.2. Instalacja pilotowa

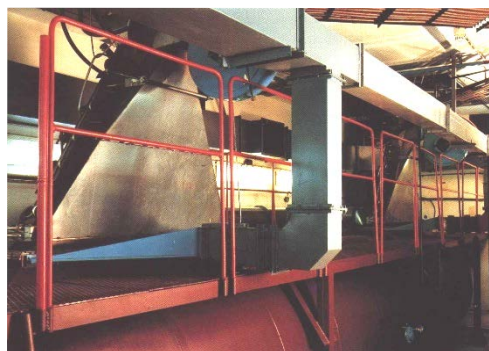
Instalacja pilotowa została zainstalowana w Elektrociepłowni w Warszawie w 1990r [9.5]. Wydajność instalacji była na poziomie 20 000

Nm^3/h . Zostały zastosowane dwa akceleratory elektronów typu ELV-3A (2 x 0.7 MeV, 50 kW). Przy budowie instalacji pilotowej zastosowano nowe elementy w konstrukcji komory reakcyjnej, podwójne napromieniowanie (dwa akceleratory), kierunek przemieszczania wiązki elektronów wzdłuż osi komory reakcyjnej, podwójne okno zlokalizowane na wyjściu akceleratora i wejściu komory reakcyjnej dla wyeliminowania korozji okna akceleratora [9.6]. Wykorzystano i przetestowano zróżnicowane systemy dla filtracji produktu ubocznego (filtr workowy, filtr w postaci ruchomego złoża [9.7], filtr elektrostatyczny).

A



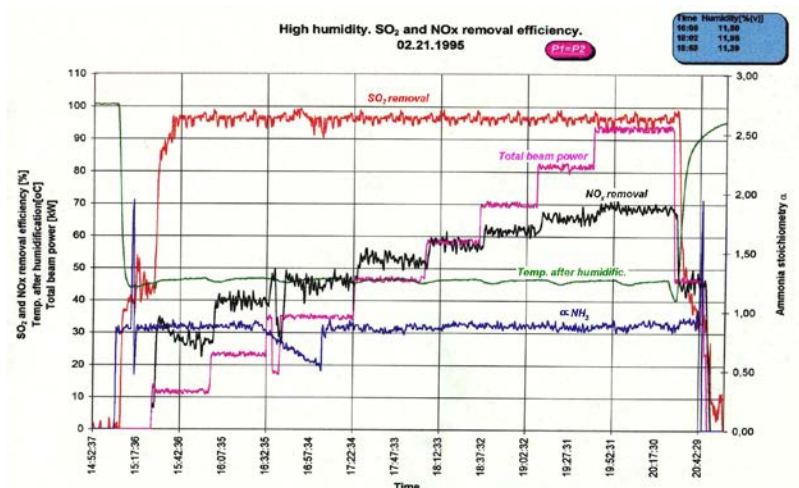
B.



Rys. 9.8. Instalacji pilotowa oczyszczania gazów odlotowych zbudowana w Elektrociepłowni Kawęczyn: A – sterownia; B – widok komory reakcyjnej i układów przemieszczania wiązki elektronów

Na rys. 9.8A pokazano widok sterowni instalacji pilotowej oczyszczania gazów odlotowych zbudowanej w Elektrociepłowni Kawęczyn. Na uwagę zasługuje sterowanie komputerowe oparte o komputery produkcji polskiej typu Mera 60. Na rys. 9.6B przedstawiono widok komory reakcyjnej i układów przemieszczania wiązki elektronów w instalacji pilotowej. Zastosowana dwustopniowa obróbka wiązką elektronów przyczyniła się do zwiększenia efektywności procesu oczyszczania. Dzięki usytuowaniu wyprowadzenia i przemieszczania wiązki elektronów wzdłuż osi komory reakcyjnej uzyskano korzystny rozkład dawki wewnątrz komory reakcyjnej, co potwierdziły szczegółowe pomiary dozymetryczne.

Na rys. 9.9 przedstawiono krzywe skuteczności usuwania SO_2 i NO_x w zależności od wielkości prądu (mocy) wiązki elektronów. Widoczny jest znakomity efekt usuwania SO_2 (96%) przy niewielkim prądzie wiązki oraz krzywa usuwania NO_x z asymptotą rzędu 70%. Na rys. 9.10 pokazano widok filtra elektrostatycznego, który okazał się najskuteczniejszym sposobem separowania produktu ubocznego.



Rys. 9.9. Zależność skuteczności usuwania SO₂ i NO_x w zależności od wielkości prądu (mocy) wiązki elektronów

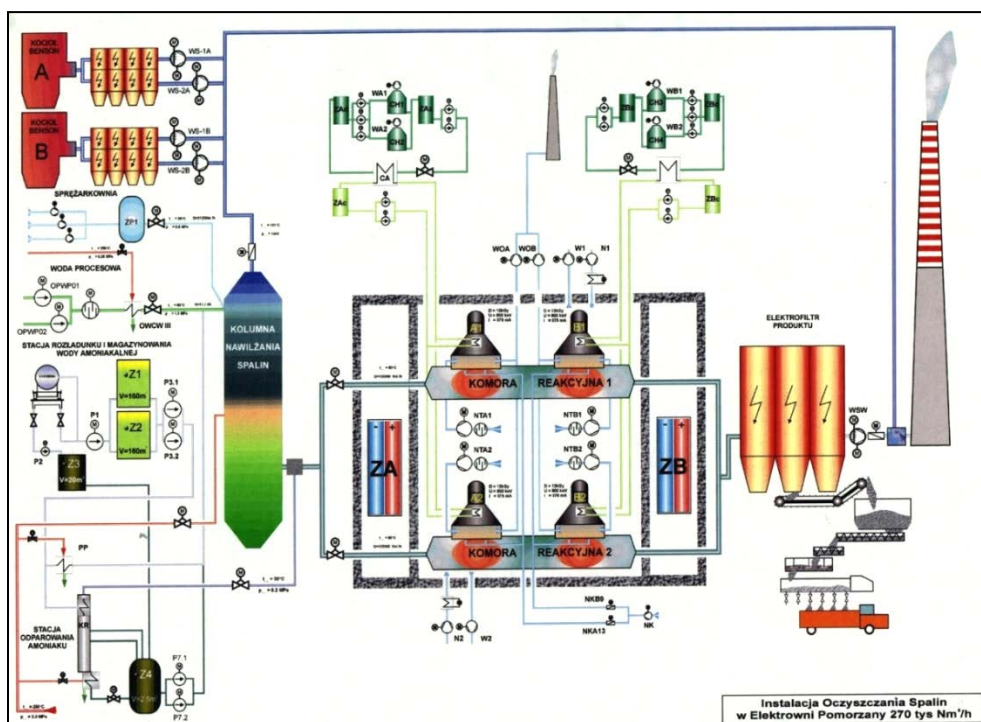


Rys. 9.10. Widok filtru elektrostatycznego instalacji pilotowej oczyszczania gazów odlotowych zbudowanej w Elektrociepłowni Kawęczyn

9.3.3. Instalacja przemysłowa

Instalacja przemysłowa dla demonstracji i wdrożenia procesu radiacyjnego usuwania zanieczyszczeń gazowych zbudowana w oparciu o rezultaty badań oraz przetestowanych rozwiązań konstrukcyjnych w instalacji laboratoryjnej i pilotowej. Instalacja przemysłowa została zaprojektowana i zainstalowana w EPS Pomorzany w Szczecinie. Zadaniem instalacji było oczyszczenie gazów spalinowych pochodzących dwóch kotłów typu Benson o

mocy 56 MWe każdy, dostarczając dodatkową parę dla ogrzewania mieszkań do 40 MWth każdy. Na rys. 9.11 przedstawiono schemat funkcjonalny instalacji.



Rys. 9.11. Instalacja Oczyszczania Spalin Elektrowni Pomorzany o wydajności 270 000 Nm³/h

Przepływ gazów spalinowych wynosił 270 000 Nm³/h, co stanowiło połowę z wyprodukowanych spalin przez oba bloki. Instalacja była zaprojektowana na wykorzystanie łącznej mocy wiązki elektronów 1200 kW. Zainstalowano cztery akceleratory elektronów o nominalnej energii 800 keV, zbudowane przez Nissin HV, Kyoto, Japonię. Z uwagi na usterki akceleratorów moc wiązki ograniczono do 1050 kW, a energią elektronów do 0,7 MeV. Należy podkreślić, że Instytut opracował dokumentację technologiczną oraz był inicjatorem i wdrożenia.

Zespół akceleratorów zainstalowanych w Instalacji Oczyszczania Spalin (IOS) Elektrociepłowni (EC) Pomorzany w Szczecinie składał się z dwóch układów zasilania wysokiego napięcia DC o parametrach nominalnych 800 kV, 750 mA, z których każdy zasiliał po dwie głowice przyśpieszające o nominalnych parametrach wiązki przyśpieszonych elektronów: energia 800 keV, prąd wiązki 375 mA. Podstawowe parametry akceleratorów elektronów typu NHV 800 kV – 300 kW produkcji Nissan HV, Japonia są przedstawione w tabeli 9.2.

Tabela 9.2. Podstawowe parametry akceleratorów elektronów typu NHV 800 kV – 300 kW produkcji Nissan HV, Japonia

Parametr	Wartość
Napięcie przyspieszające DC - stabilność napięcia przyspieszającego - czas dochodzenia do napięcia pracy	800 kV 2% (max) 300 s
Prąd wiązki dla jednej głowicy - stabilność prądu wiązki (z wyjątkiem szybkich zmian napięcia zasilania) - czas dochodzenia do wartości nominalnej	375 mA (max) 2% (max) 60 s
Wyprowadzenie wiązki - długość przemiatania - częstotliwość przemiatania - kąt przemiatania - jednorodność powierzchniowa	liniowe, zdwojone 225 mm 200 Hz (Y) + X $\pm 30^\circ$ (max) 5%

Urządzenia pomocnicze. Do każdego z dwóch układów zasilania wysokim napięciem zaliczyć należy następujące podzespoły:

- A. Transformator obniżający 6000 V/1100 V niezbędny dla zabezpieczenia odpowiedniego poziomu napięcia na wejściu tyrystorowego układu regulacji;
- B. Układ tyrystorowy przeznaczony do regulacji napięcia wejściowego zasilacza DC wysokiego napięcia a tym samym do sterowania poziomem napięcia stałego na wyjściu zasilacza. Sterowanie układem tyrystorowy jest prowadzone z pulpitu znajdującego się w sterowni akceleratora.
- C. Zasilacz DC wysokiego napięcia z transformatorem podwyższającym z izolacją olejową oraz prostownikiem wysokiego napięcia w układzie Greinachera. Całość jest umieszczona w hermetycznie zamkniętej, nierozbieralnej obudowie. W obudowie tej oprócz transformatora podwyższającego napięcie i prostownika znajdują się układ do pomiaru napięcia wyjściowego oraz dwa transformatory zasilające obwody żarzenia dział elektronowych umieszczonych w głowicach przyspieszających (rys. 9.12).

Podstawowe parametry zasilacza wysokiego napięcia DC typu EPST-800-102:

- częstotliwość 50 Hz
- ilość faz 3
- napięcie wejściowe 1100 V
- moc zasilania 1300 kVA
- napięcie wyjściowe 800 kV

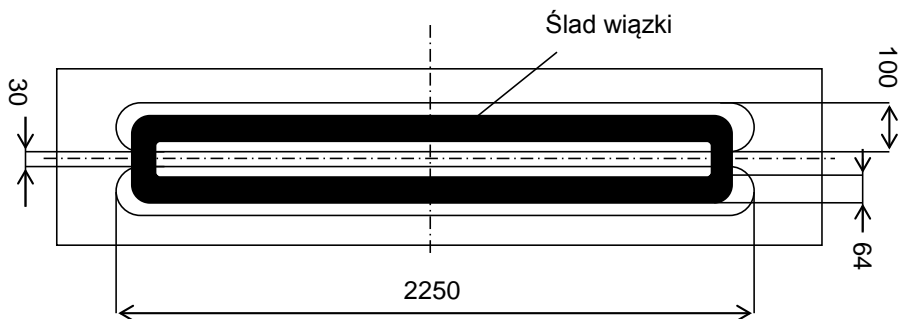
- prąd obciążenia 1000 mA
- wyjścia WN 2
- ilość oleju 27000 l
- masa całkowita 48000 kg
- objętość kontenera 51 m³
- wymiary 2.8 x 6.5 x 4.7 m



Rys. 9.12. Widok ogólny zasilacza wysokiego napięcia DC (EPST-800-102)

Trójkątna komora próżniowa systemu przemiatania wykonana ze stali nierdzewnej została zainstalowana na wyjściu każdej głowicy przyspieszającej. Komora jest wyposażona w system cewek przemiatających oraz okno wykonane z cienkiej folii metalowej służące do wyprowadzenia wiązki elektronów na zewnątrz akceleratora.

Prąd o kształcie fali trójkątnej płynący przez cewki oznaczone symbolem Y-SCAN przemieszcza wiązkę elektronów wzdłuż okna wyjściowego (w kierunku Y). Cewki oznaczone symbolem X-SCAN przemieszczają wiązkę elektronów w kierunku X, prostopadłym do osi Y. Taki przebieg odchylenia zapewnia równomierne rozłożenie obciążenia termicznego, powodowanego pochłanianiem części energii wiązki elektronów w tytanowej folii wyjściowej, co schematycznie obrazuje rys. 9.13. Intensywne chłodzenie jednorodnym strumieniem powietrzna jest konieczne dla zapewnienia odpowiednio niskiej temperatury pracy okna. Folia wyjściowa jest mocowana przy pomocy metalowych uszczelkach zapewniających uzyskanie wysokiej próżni. Rys. 9.14 przedstawia widok okna wyjściowego akceleratora umieszczony nad wlotem do komory reakcyjnej.

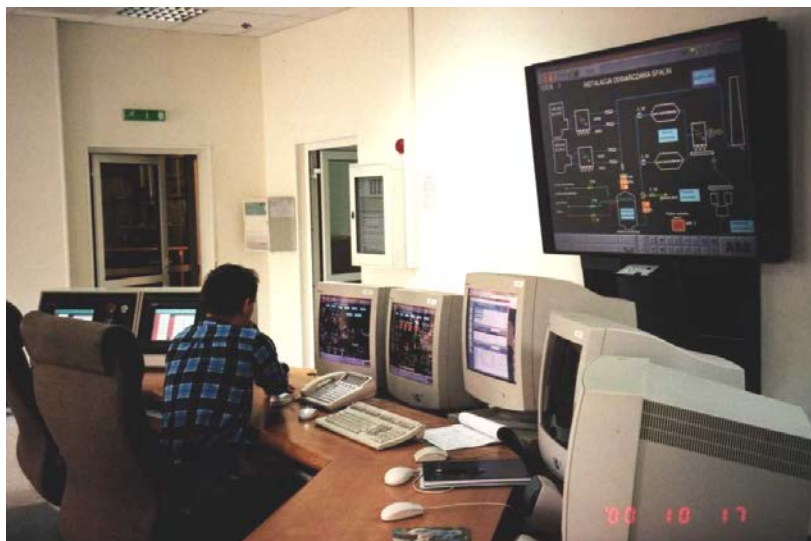


Rys. 9.13. Schematyczny przebieg przemiatania wiązki w akceleratorze NHV

Na rys. 9.15 przedstawiono widok sterowni Instalacji Oczyszczania Spalin Elektrowni Pomorzany, gdzie zainstalowano dwa panele dotykowe do obsługi akceleratorów, system komputerowy przeznaczony do wizualizacji poszczególnych systemów wchodzących w skład instalacji, pomiarów bieżących i zdalnego sterowania procesem technologicznym oraz zestaw monitorów zbierających dane z niezależnych czujników określających skuteczność prowadzonego procesu oczyszczania gazów odlotowych [9.8]. Rys. 9.16 przedstawia podstawowe urządzenia Instalacja Oczyszczania Spalin Elektrowni Pomorzany, do których należą wieża nawilżania spalin, zbiornik wody amoniakalnej oraz instalacja gromadzenia produktu ubocznego.



Rys. 9.14. Widok okna wyjściowego akceleratora z folii tytanowej

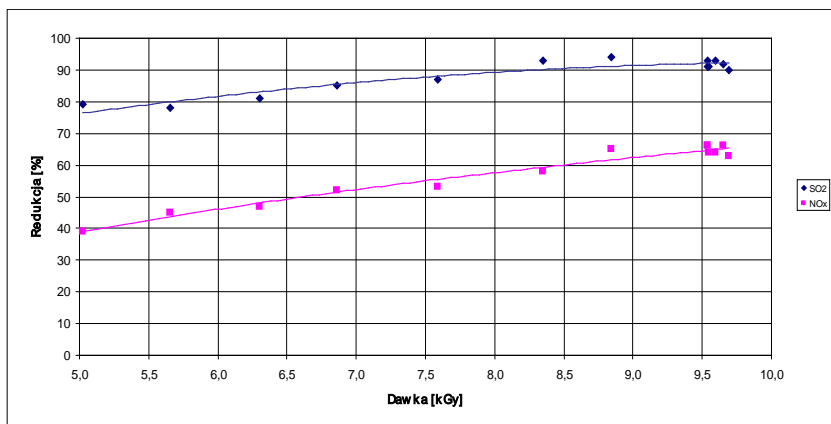


Rys. 9.15. Sterownia Instalacji Oczyszczania Spalin Elektrowni Pomorzany



Rys. 9.16. Podstawowe urządzenia Instalacja Oczyszczania Spalin Elektrowni Pomorzany: A – wieża nawilżania spalin; B – zbiornik wody amoniakalnej; C – Instalacja gromadzenia produktu ubocznego

Rys. 9.17 ilustruje skuteczność procesu technologicznego usuwania SO_2 i NO_x z gazów odlotowych przy wykorzystywaniu wiązki elektronów ilustrują wyniki pomiarów współczynnika ich redukcji w funkcji dawki promieniowania jonizującego [9.9].



Rys. 9.17. Zależność redukcji zanieczyszczeń SO₂ i NO_x w funkcji dawki

Literatura

- [9.4]. Chmielewski, A.G., Iller, E., Zimek, Z., & Licki J. (1992). Laboratory and industrial research installations for electron beam flue gas treatment. In *Application of isotopes and radiation in conservation of environment* (pp. 8-92). Vienna: International Atomic Energy Agency. IAEA-SM-325/124.
- [9.5]. Chmielewski, A.G., Iller, E., Zimek, Z., & Licki, J. (1992). Pilot plant for electron beam flue gas treatment. *Radiat. Phys. Chem.*, 40, 4, 321-325.
- [9.6]. Chmielewski, A.G., Zimek, Z., Panta, P., & Drabik, W. (1995). The double window for electron beam injection into the flue gas process vessel. *Radiat. Phys. Chem.*, 45, 6, 1029-1033.
- [9.7]. Chmielewski, A.G., Tyminski, B., Hulewicz, Z., Zakrzewska-Trznadel, G., & Licki, J. (1996). Separation of fine aerosols from irradiated flue gas in wet granular bed filter. In *Proceedings of International Symposium – Filtration and Separation of Fine Dust*, 24-26 April 1996, Vienna (pp. 30-41).
- [9.8]. Licki J., Chmielewski, A.G., Zakrzewska-Trznadel, G., & Frank, N.W. (1992). Monitoring and control systems for an EB flue gas treatment pilot plant – Part I. Analytical system and methods. *Radiat. Phys. Chem.*, 40, 4, 331-340.
- [9.9]. Chmielewski A.G. (1995). Technological development of EB flue gas treatment based on physics and chemistry of the process. *Radiat. Phys. Chem.*, 46, 4-6 Part 2, 1057-1062.

EFEKTY EKONOMICZNE, SPOŁECZNE I ŚRODOWISKOWE STOSOWANIA PROMIENIOWANIA JONIZUJĄCEGO

Zbigniew Zimek

10.1. Efekty ekonomiczne wykorzystania obróbki radiacyjnej

Wyroby modyfikowane radiacyjnie muszą spełniać wszystkie kryteria przydatności zgodnie z oczekiwaniami rynku, a jednocześnie technologie radiacyjne muszą wykazać się lepszymi wskaźnikami techniczno-ekonomicznymi w porównaniu do konwencjonalnych technologii aktualnie istniejących. Stąd konieczność optymalizacji decyzji inwestycyjnych głównie z uwagi na wysokość kosztów związanych z zakupem akceleratora. Mimo, że zbudowano wiele odmiennych konstrukcji akceleratorowych o szerokiej gamie możliwości technicznych, to jedynie kilka z tych urządzeń może umożliwić sukces przy wdrożeniu określonej technologii radiacyjnej, zapewniając optymalne dopasowanie możliwości technicznych akceleratora z wymaganiami stawianymi przez obróbkę radiacyjną danego wyrobu. Optymalizacja decyzji inwestycyjnych przy wdrażaniu techniki radiacyjnej obejmują następujące zagadnienia:

- finansowe (koszty inwestycyjne, eksploatacyjne, kapitałowe ...),
- techniczne (energia elektronów, moc wiązki, niezawodność, zużycie energii elektrycznej ...),
- organizacyjne (ilość zmian, prace pomocnicze, serwisowanie ...),
- technologiczne (charakterystyka produktu, wykorzystanie wiązki elektronów ...),
- ocena maksymalnej akceptowalnej dawki/kosztu usługi.

Źródła ograniczenia efektywności inwestycji akceleratorowej to: niepełne wykorzystanie wiązki elektronów, wybór między tym co można w danej sytuacji organizacyjnej a tym co jest aktualnie możliwe, ograniczone zasoby finansowe, brak możliwości spełnienia wymogów zapewnienia jakości, ograniczona elastyczność instalacji z uwagi na przyjętą technologię, ograniczona elastyczność instalacji z uwagi na warunki eksploatacji. Ograniczenia wynikające z wyboru odnoszą się do podejmowanych decyzji określających wydajność vs ilość zmian, elastyczność vs efektywność, koszty inwestycyjne vs koszty eksploatacyjne, optymalizacja kosztów vs

optymalizacja parametrów technicznych, koszty przewidywane a koszty rzeczywiste.

Analiza kosztów instalacji radiacyjnej obejmuje koszty kapitałowe (inwestycyjne) oraz koszty eksploatacyjne. W skład kosztów kapitałowych wchodzi:

- koszty bezpośrednie (przygotowanie stanowiska, np. prace rozbiórkowe, konstrukcja budynku, ściany osłonowe, fundamenty, instalacje i urządzenia elektryczne, np. transformator, instalacje rurowe, sanitarne, sprężone powietrze, wyposażenie i armatura budynku, wyposażenie technologiczne ...),
- koszty pośrednie (zarządzanie projektem, prace projektowe, pozwolenia i obowiązkowe testy, instalacja, uruchomienie i walidacja, rezerwa ...).
- Do kosztów eksploatacyjnych zaliczane są:
- koszty zmienne (robocizna - obsługa, nadzór, elektryczność, woda, sprężone powietrze, inne, materiały, części zamienne, serwis nieplanowany, koszt składowania i przetwarzania odpadów ...),
- koszty stałe (koszty administracyjne z narzutami, ubezpieczenie, amortyzacja, kredyt, wymagane opłaty licencyjne, serwis planowany, wymagane testy i pomiary kalibracyjne, opłaty gruntowe, podatki ...).

Tabela 10.1. Szacunkowe koszty kapitałowe dla instalacji radiacyjnej odniesione do ceny zakupu akceleratora elektronów

Rodzaj wydatków	Udział [%]
Oślony biologiczne i wentylacja	15
Budynek z armaturą	30
Wyposażenie technologiczne	20
System kontroli procesu	5
Projekt techniczny i zezwolenia	10
Instalacja i walidacja	10-20
Amortyzacja (10 lat)	10
Koszt prac serwisowych (stałe/zmienne)	3-5

Szacunkowe koszty kapitałowe dla instalacji radiacyjnej odniesione do ceny zakupu akceleratora elektronów są przedstawione w tabeli 10.1. Koszt zakupu akceleratora jest zależnym w pierwszym rzędzie od rodzaju konstrukcji, mocy wiązki a także polityki cenowej producenta. Szacunkowe koszty 1 W mocy wiązki w akceleratorach o odmiennej konstrukcji przedstawiono poniżej, przy czym z reguły koszt jednostkowy jest mniejszy dla akceleratorów o większej mocy wiązki:

- akceleratory transformatorowe – 3-30 USD/W (niskie i średnie energie elektronów),
- akceleratory rezonansowe – 20-50 USD/W (średnie i wysokie energie elektronów),
- akceleratory liniowe w.cz. – 50-150 USD/W (średnie i wysokie energie elektronów).

Można w przybliżeniu przyjąć, że zależność między kosztem zakupu akceleratora K_z a kosztem inwestycyjnym instalacji radiacyjnej K_i jest określony wzorem:

$$K_i \approx 2,2 K_z$$

Istotnym parametrem ekonomicznym wpływającym na wielkość stałych kosztów eksploatacyjnych jest roczny koszt amortyzacji określony zależnością:

$$K_a = K_i \{i / [1 - (1 + i)^{-n}]\}$$

gdzie: K_i – koszt inwestycyjny, i – oprocentowanie kapitału [%], n – okres przydatności instalacji [lata].

Jeśli przyjmiemy wielkość oprocentowania kapitału jest na poziomie $i=8\%$, to przyjmując okres przydatności instalacji rzędu $n=15$ lat wielkość raty amortyzacji w skali roku wyniesie 11,7% kosztów inwestycyjnych. Przyjmując analogicznie wartości $i=8\%$ oraz $n=5$ lat rata amortyzacji wzrośnie do 25%.

Tabela 10.2. Czynniki wpływające na okres zwrotu kosztów inwestycyjnych instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów

Scenariusz	Opis	Okres zwrotu w latach
Zakładany	Zgodnie z planem	5
Niska cena usługi	-20%	8
Zwiększony czas pracy	4800 h/rok	4
Zmniejszony czas pracy	3200 h/rok	7
Niska wydajność	-20%	6
Wyższy koszt inwestycyjny	+10%	6
Opóźnione uruchomienie	3 miesiące	6

Pełna amortyzacja poniesionych kosztów inwestycyjnych zależy od szeregu czynników przedstawionych w tabeli 10.2. Istotny wpływ na okres zwrotu kosztów inwestycyjnych instalacji radiacyjnej wyposażonej w akcelerator elektronów mają terminowość ukończenia inwestycji, zaniżona

cena usługi, większy lub mniejszy czas pracy z wiązką w stosunku do wielkości zakładanej w projekcie, mniejsza od zakładanej wydajność procesu.

10.2. Efekty społeczne i środowiskowe stosowania promieniowania jonizującego

Technika radiacyjna obejmuje procesy o ugruntowanej pozycji w zakresie zastosowań przemysłowych w skali masowej (sterylizacja radiacyjna, modyfikacja polimerów), jak również technologie o ograniczonym zasięgu zastosowań (renowacja obrazów, zabezpieczanie papieru i in.), których możliwości wdrożeń w większej skali są bardzo ograniczone. Dla przykładu komercyjne stosowanie sterylizacji radiacyjnej ma za sobą blisko 50-letnią tradycję. W chwili obecnej w USA 50% sprzętu medycznego jednorazowego użytku jest sterylizowana radiacyjnie. Radiacyjna modyfikacja polimerów jest kolejnym procesem, który osiągnął ogromny sukces w zastosowaniach przemysłowych. Obok powszechnie stosowanego w przemyśle procesu sieciowania radiacyjnego (wyroby termokurczliwe, kable i przewody, rury do ciepłej wody) istotny postęp osiągnięto we wdrażaniu szczepienia radiacyjnego (banknoty) oraz obróbki powierzchniowej (materiały magnetyczne). Technologia radiacyjnej obróbki hydrożeli znajduje obecnie wiele niezwykle unikalnych zastosowań medycznych o rosnącym znaczeniu społecznym jak i komercyjnym. Dla odmiany radiacyjna higienizacja żywności ma za sobą długą historię, która objęła badania nad mechanizmami unieszkodliwiania drobnoustrojów i insektów powodujących psucie żywności, rozwój technologii umożliwiających budowę odpowiednich do tego celu urządzeń (źródeł gamma, akceleratorów, źródeł promieniowania x) oraz opracowanie przepisów dopuszczających do powszechnej sprzedaży produkty higienizowane radiacyjnie. O ile procesy sterylizacji radiacyjnej i modyfikacji polimerów są wdrażane praktycznie na całym świecie to pozostałe technologie mają najczęściej zasięg lokalny a efekty ekonomiczne ich wdrożenia mają ograniczony wymiar.

W wielu krajach na całym świecie działa szereg organizacji skupiających instalacje wyposażone w źródła gamma i akceleratory elektronów przeznaczone do świadczenia usług w zakresie obróbki radiacyjnej. Część tych firm ogranicza się do działania w obszarze jednego państwa. Jednak najczęściej obejmują wiele niezależnych urządzeń zainstalowanych na jednym miejscu lub wiele instalacji produkcyjnych zlokalizowanych w różnych miejscowościach a wykorzystujących zarówno napromienniki gamma jak również instalacje akceleratorowe do prowadzenia obróbki radiacyjnej w skali masowej. Coraz częściej obserwuje się budowę nowych filii tych firm w krajach rozwijających w Azji i w Europie. Do najbardziej znanych organizacji przemysłowych stosujących technologie radiacyjne należą:

- IONISIS, Francja (niezależne lokalizacje, instalacje akceleratorowe i instalacje wyposażone w źródła gamma). Zakres prowadzonych usług: sterylizacja radiacyjna (wyroby medyczne, surowce, materiały opakowaniowe, farmaceutyki), higienizacja żywności, modyfikacja polimerów.
- Grupa JISCO, Japonia (wykorzystanie wiązki elektronów, promieniowanie gamma, i promieniowanie hamowania do prowadzenia działalności od sterylizacji radiacyjnej do obróbki półprzewodników).
- Isomedix Services (STERIS Corp.), USA (kilkanaście instalacji zlokalizowanych w różnych krajach stosujących różne technologie sterylizacyjne, takie jak: promieniowanie gamma, wiązka elektronów oraz EtO, a także wykorzystujące inne rodzaje obróbki radiacyjnej).
- Leoni, Szwajcaria (instalacja wyposażona w źródło gamma oraz w 6 akceleratorów o energiach wiązki elektronów w zakresie 1-10 MeV i łącznej mocy wiązki 800 kW oraz instalacja oparta o wykorzystanie promieniowania hamowania (akcelerator typu Rhodotron o energii 7 MeV i mocy wiązki 560 kW). Modyfikacja polimerów (wyroby termokurczliwe, kable, rury) oraz inne rodzaje obróbki radiacyjnej).
- Beta-Gamma-Service, Niemcy. Kilka lokalizacji, źródła gamma i akceleratory wykorzystywane do modyfikacji polimerów i sterylizacji radiacyjnej.

Istotne znaczenie społeczne mają biomateriały z uwagi na to, że odnoszą się do wszystkich rodzajów materiałów i wyrobów przeznaczonych do funkcjonowania w kontakcie z żywą tkanką i/lub płynami ustrojowymi. Mogą to być materiały i urządzenia stosowane zewnętrznie bądź wszczepiane do organizmu. Zakres stosowania biomateriałów wciąż się rozszerza i obecnie obejmuje: instrumenty inwazyjne (np. cewniki), implantowane aparaty, zewnętrzne urządzenia z przepływem krwi pacjenta, implantowane elementy struktury organizmu (staw biodrowy, kolanowy, zęby), implantowane części organów (zastawki serca, soczewki wewnątrzgałkowe) i substytuty tkanek miękkich (naczynia krwionośne, ścięgna, skóra). Metoda sterylizacji radiacyjnej pozwala na bezpieczne wykorzystanie biomateriałów w powszechnej opiece medycznej. Metoda radiacyjna jest wykorzystywana do otrzymywania tworzyw wszczepialnych, zwłaszcza w technologii otrzymywania polimerów. Z punktu widzenia biogodności materiału podstawową zaletą metody radiacyjnej do modyfikacji tworzyw sztucznych jest możliwość uniknięcia stosowania inicjatorów chemicznych polimeryzacji lub sieciowania. Zastosowanie techniki radiacyjnej daje możliwość wieloparametrycznego wpływania na strukturę produktu, dzięki połączeniu wpływu dawki promieniowania oraz substancji, w środowisku której prowadzona jest reakcja. Przez właściwy dobór tych dwóch elementów uzyskuje się wpływ zarówno na mikrostrukturę, np. stopień krystaliczności, jak i na strukturę fizyczną np. porowatość tworzywa.

Niezaprzeczalnie ogromne znaczenie społeczne mają technologie radiacyjne w odniesieniu do ochrony środowiska. Niewątpliwie korzystne efekty przynosi proces radiacyjny umożliwiający usuwanie zanieczyszczeń gazowych ze spalin powstających w procesie spalania w elektrowniach opalanych węglem a także zanieczyszczeń emitowanych podczas pracy dużych silników Diesla wykorzystujących najczęściej ropę naftową niskiej jakości. Coraz bardziej prawdopodobne jest wykorzystanie akceleratorów na dużą skalę do radiacyjnej obróbki odpadów komunalnych, dzięki czemu skażone biologicznie ścieki mogą posłużyć jako nawozy o znaczeniu rolniczym lub być wykorzystane do bezpiecznego wytwarzania metanu.

Warto zauważyć, że znaczenie w zakresie ochrony środowiska (eliminacja emisji toksycznych gazów) charakteryzuje się szeroko pojęta radiacyjna modyfikacja polimerów. Wykorzystanie techniki radiacyjnej oznacza eliminację środków chemicznych, które bywały wykorzystane w trakcie chemicznego sieciowania polimerów. Podobny efekt uzyskuje się dzięki radiacyjnej technice utwardzania powłok lakierniczych, co pozwala praktycznie w całości wyeliminować powszechnie stosowane rozpuszczalniki.

POSUMOWANIE

Andrzej G. Chmielewski, Zbigniew Zimek

Ocena perspektyw rozwoju techniki radiacyjnej dokonywana jest najczęściej na podstawie rezultatów uzyskiwanych w krajach rozwiniętych takich jak USA czy Japonia a ostatnio Chiny. Jednak stopień wdrożenia poszczególnych technologii radiacyjnych nie zależy tylko od osiągniętych tam rezultatów ale również od zapotrzebowania w danym kraju na wybraną technologię w określonym czasie. Czynnikiem o podstawowym znaczeniu jest stan techniki i rozwój technologiczny w innych dziedzinach reprezentowany w danym kraju. Metody radiacyjne nie nadają się z reguły do poprawy jakości wyrobów produkowanych przy użyciu przestarzałych technologii i urządzeń. Wiele z nich odnosi się do wyrobów niezwykle wyspecjalizowanych takich jak materiały inteligentne lub o bardzo ograniczonym zastosowaniu takich jak materiały kompozytowe dla przemysłu lotniczego i kosmicznego. W dłuższej perspektywie czasowej należy jednak oczekiwać wzrostu zainteresowania przemysłu technologiami radiacyjnymi szczególnie w krajach o szybkim tempie rozwoju gospodarczego do których należy także Polska.

Obok uznanych technologii takich jak sterylizacja radiacyjna czy modyfikacja polimerów ogromnego znaczenia nabierają technologie radiacyjne w odniesieniu do zagadnień z zakresu ochrony środowiska. W tabeli 11.1 wymieniono podstawowe technologie radiacyjne oraz określono tendencje w odniesieniu do podstawowych wskaźników takich jak stopień atrakcyjności czy koszty a także oceniono perspektywy rozwoju danej technologii. Wdrażając dowolną technologię w tym także technologie radiacyjne należy pamiętać o podstawowych wymaganiach, spełnienie których jest niezbędnym warunkiem osiągnięcia powodzenia. W tabeli 11.2 przedstawiono podstawowe wymagania w tym względzie. Rzetelna analiza tych zagadnień powinna być przeprowadzona w ramach przygotowania Studium Wykonalności danego projektu przed podjęciem decyzji o rozpoczęciu działań inwestycyjnych.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że najlepsze wyniki osiągają instalacje prowadzące sterylizację radiacyjną i modyfikacji polimerów. Szereg opracowanych i wdrożonych praktycznie technologii nie daje możliwości prowadzenia działań na dużą skalę i na ogół odnosi się do nielicznych zainteresowanych krajów (konserwacja obiektów sztuki, radiacyjna obróbka celulozy). Wyjątek stanowi technologia radiacyjnego usuwania

zanieczyszczeń z gazów odlotowych, dla której podjęto próby praktycznego wdrożenia w Chinach, Polsce i Japonii.

Tabela 11.1. Charakterystyka technologii radiacyjnych prowadzonych przy wykorzystaniu wiązki elektronów

Proces	Etap	Korzyści	Koszt	Uwagi
Sterylizacja	wzrost	małe-średnie	wysoki	ograniczone możliwości wzrostu
Polimery	wzrost	średnie	średni	nowe asortymenty
Obróbka powierzchniowa	spadek	średnie	średni	zastosowanie uv
Kompozyty	nowość	średnie-duże	wysoki	specyficzne obszary zastosowań
Żywność	wzrost	małe	mały	wymagane pozwolenie
Półprzewodniki	wzrost	duże	mały	ograniczona ilość
Kryształy	zanik	średnie	mały	specjalne oprzyrządowanie
Usuwanie SO ₂ i NO _x	nowość	małe	średni	wyspecjalizowane instalacje
Ścieki i osady	wstępny	małe	wysoki	specjalne oprzyrządowanie
Wyroby z drewna	wstępny	małe	średni	poprawa właściwości użytkowych
Celuloza	wstępny	średnie	średni	korzyści ekonomiczne i ekologiczne
Lekarstwa i kosmetyki	wstępny	średnie	mały	ograniczony asortyment

Zmiany (ograniczenia) w zakresie finansowania badań naukowych obserwowane w wielu krajach a także w Polsce zmniejszają szanse na szybkie opracowania nowych wdrożeń technologii radiacyjnej. Z drugiej strony firmy prowadzące obróbkę radiacyjną są z reguły zbyt słabe finansowo aby prowadzić lub wspierać działalność badawczą. Trudno więc oczekiwać w najbliższym czasie pojawienia się przełomowych technologii radiacyjnych jakimi były dawniej sterylizacja radiacyjna czy produkcja wyrobów termokurczliwych a w ostatnich latach radiacyjne sieciowanie rur do ciepłej wody.

Tabela 11.2. Bariery w procesie wdrażania technologii radiacyjnych

Bariery	Parametry procesu wdrożenia	Odpowiedzialność
Technologia	naukowe podstawy procesu, procedury technologiczne, know-how	pracownicy naukowcy/pracownicy nadzoru/projektanci
Urządzenia	akceleratory (parametry i możliwości techniczne), urządzenia do napromieniowania, urządzenia pomocnicze	producenci akceleratorów i urządzeń
Marketing	potrzeby rynku, właściwy produkt w odpowiednim czasie i miejscu, informacja i promocja	producenci wyrobów poddanych obróbce radiacyjnej
Czynniki ekonomiczne	koszty inwestycyjne, koszt eksploatacyjne, oczekiwany zysk	producenci wyrobów poddanych obróbce radiacyjnej

Utrzymuje się wysoka aktywność w zakresie wdrażania procesu higienizacji produktów żywnościowych, przy czym większość doniesień na ten temat pochodzi z USA i krajów azjatyckich. Dzięki szerokiemu zakresu badań powstała nowa możliwość związanych z praktycznym wdrożeniem przemysłowych źródeł promieniowania hamowania. Mimo to radiacyjna higienizacja produktów żywnościowych wciąż napotyka szereg trudności takich jak ograniczenia wprowadzone w Unii Europejskiej czy niechętnie stanowisko kół przemysłowych, inwestujących w tradycyjne linie produkcyjne związane z przetwarzaniem produktów żywnościowych. Niewątpliwym sukcesem komercyjnym jest higienizacja przypraw stosowana z powodzeniem przez wiele krajów.

Badania w zakresie opracowania technologii wytwarzania nanopolimerów i wdrażanie technologii kompozytów polimerowych stanowią obecnie najbardziej aktywne obszary działań w zakresie radiacyjnej obróbki polimerów. Na podkreślenie zasługuje fakt istnienia wielu różnorodnych technologii radiacyjnych w zakresie modyfikacji polimerów w skali przemysłowej takich jak: wyroby termokurczliwe, kable i przewody, pianki, produkcja opon, materiały magnetyczne. Interesującym wdrożeniem jest stosowanie banknotów (Australia) wykonanych ze szczepionych radiacyjnie materiałów polimerowych. Rezultaty badań naukowych prowadzonych w ostatnim okresie znacząco rozszerzają możliwości wykorzystania technologii szczepienia radiacyjnego do modyfikacji właściwości wybranych polimerów.

Okres ostatnich dziesięciu lat to czas umacniania się firm świadczących usługi w zakresie obróbki radiacyjnej. Na rynku działają obecnie firmy

dysponujące z reguły źródłami gamma i instalacjami akceleratorowymi. Niekiedy firmy te dysponują instalacjami zlokalizowanymi w różnych krajach. Przykładem niebywałego sukcesu ostatnich kilkunastu lat są losy belgijskiej firmy IBA. Podstawą tego sukcesu była trafna ocena potrzeb rynku i wysoki poziom techniczny budowanych urządzeń (wysokoenergetyczne akceleratory dużej mocy, cyklotrony). Wzrost zasobów finansowych oparty o działalność giełdową związaną z akcjami IBA umożliwił prowadzenie w jednej firmie nie tylko budowy urządzeń ale także zgromadzenie wielu instalacji usługowych w zakresie obróbki radiacyjnej, co czyni ją niekwestionowanym liderem w zakresie przemysłowych technologii radiacyjnych zarówno w odniesieniu do budowy urządzeń jak i w zakresie obróbki radiacyjnej.

Szybki rozwój technologii radiacyjnych w ostatniej dekadzie można zaobserwować w Chinach. Jest to jest niewątpliwie związane z dynamicznym rozwojem gospodarki chińskiej a także z wielkością i ogromnymi potrzebami tego kraju. Na podkreślenie zasługuje własna działalność badawcza i wdrożeniowa oraz otwartość na zakupy urządzeń (akceleratory, źródła gamma) i technologii opracowanych w innych krajach. Aktualnie Chiny dysponują podobnie jak Japonia blisko 500 akceleratorami elektronów stosowanymi w zakresie obróbki radiacyjnej.

Należy podkreślić, że z uwagi na wielkość naszego kraju a tym samym potencjalny rynek zbytu oraz jego położenie geograficzne (możliwość handlu ze wschodem na dużą skalę), Polska stanowi atrakcyjne miejsce dla uruchomienia kompleksu urządzeń akceleratorowych o odpowiednio dużej mocy świadczącego usługi w zakresie obróbki radiacyjnej różnorodnych wyrobów i materiałów. Wielce prawdopodobne wydaje się także budowa w nieodległym czasie kilku wyspecjalizowanych urządzeń zlokalizowanych bezpośrednio w zakładach produkcyjnych.

Szybki rozwój i różnorodne zastosowania nowoczesnego osprzętu technologicznego jakim są wyroby termokurczliwe, wymagają radykalnego zwiększenia możliwości technologicznych oraz powiększenia mocy przerobowych jedynej w Polsce i jednej z niewielu na świecie tego typu instalacji radiacyjnej, zbudowanej w Człuchowie jeszcze w 1984r. Produkcja wyrobów termokurczliwych o wysokim stopniu skurczu jest oparta o proces sieciowania polietylenu, który na świecie prowadzony jest w oparciu o dwie metody przemysłowe: sieciowanie na drodze chemicznej i sieciowanie radiacyjne. Doświadczenia eksploatacyjne wykazały jednoznacznie wyższość metody radiacyjnej z uwagi na brak dodatków psujących właściwości materiału wyjściowego, trudności technologiczne, ograniczoną skalę produkcji i inne. Niska energia elektronów przyśpieszanych w akceleratorze ogranicza asortyment wyrobów, które mogą być poddane obróbce radiacyjnej. Ograniczona moc średnia wiązki określa maksymalny poziom produkcji w tym zakresie. Istniejące zapotrzebowanie na wyroby termokurczliwe a ogólniej polimery sieciowane radiacyjnie pozwala stwierdzić, że zarówno ilość jak i

potrzeby w odnośnie produkowanego asortymentu uzasadniły kolejną inwestycję (2005, akcelerator IŁU-10, 5 MeV, 50 kW, Radpol S.A.), która jest w stanie zabezpieczyć potrzeby firmy w zakresie produkcji wyrobów termokurczliwych.

Rozwój technologii akceleratorów stosowanych w technice radiacyjnej jest dobrze widoczny w dłuższej skali czasowej. Obecnie szczególnie intensywnie kontynuowane są prace mające na celu podniesienie sprawności elektrycznej akceleratorów, obniżenie ich ceny oraz podniesienie niezawodności. W niedalekiej przyszłości możliwy transfer technologii z obszaru akceleratorów badawczych stosowanych w fizyce wysokich energii pozwalający na konstrukcję innowacyjnych urządzeń poszerzających znacząco ofertę i zakres możliwości technicznych i cenowych. Należy zaznaczyć, że podstawowe kryteria decydujące o przydatności danej konstrukcji akceleratora w technice radiacyjnej obok energii elektronów i mocy średniej wiązki są: cena, sprawność elektryczna, gabaryty.

Koszty inwestycyjne, koszty eksploatacyjne oraz niezawodność instalacji mają pierwszoplanowe znaczenie dla działań zorientowanych na wypracowanie zysku. Nie akcelerator jako urządzenie ale optymalne parametry wiązki elektronów przystosowane do charakterystyki produktu warunkują sukces przy wdrażaniu określonej technologii radiacyjnej. Innymi słowy instalacja radiacyjna musi spełniać wymagania stawiane przez daną technologię. Inwestorzy są zainteresowani w obniżce kosztów, dlatego nowe technologie zwiększające dochody z inwestycji są zawsze poszukiwane. Jednak nowe technologie przed upowszechnieniem muszą być sprawdzone w warunkach przemysłowych i szeroko akceptowane. W związku z tym praktyczne wprowadzenie nowych technologii akceleratorowych wymaga wielu lat i rozeznania rynku. Oceniają dotychczasowy rozwój techniki radiacyjnej należy zauważyć, że:

- Parametry wiązki elektronów stosowane w akceleratorach przemysłowych pozwalają na prowadzenie procesu obróbki radiacyjnej dla większości aktualnie modyfikowanych radiacyjnie produktów,
- Obszarem głównego wzrostu zastosowań technologii radiacyjnej w przyszłości będzie wykorzystanie akceleratorów do ochrony środowiska (oczyszczenie wody, ścieków, gazów odlotowych),
- Dostępność różnorodnych akceleratorów elektronów w szerokim zakresie energii (40 keV–10 MeV) daje pomyślne perspektywy wzrostu przemysłowych zastosowań.

Konieczne jest prowadzenie nieustannych wysiłków dla zwiększenia zrozumienia przydatności technologii radiacyjnych, co może być ważnym czynnikiem wzrostu tego przemysłu. **W obecnych warunkach współpraca z przemysłem staje się niezbędnym warunkiem inicjowania i rozwijania badań aplikacyjnych niezbędnych przy opracowaniu nowych technologii radiacyjnych.**

