

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **235720**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **414161**

(22) Data zgłoszenia: **29.09.2015**

(51) Int.Cl.

C04B 11/26 (2006.01)

C04B 22/06 (2006.01)

(54)

Sposób utylizacji gipsu odpadowego z instalacji odsiarczania spalin

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.04.2017 BUP 08/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

05.10.2020 WUP 15/20

(73) Uprawniony z patentu:

**ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE,
Szczecin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**ANTONI WALDEMAR MORAWSKI,
Szczecin, PL
MAGDALENA JANUS, Kurów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzec. pat. Renata Zawadzka

PL 235720 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób utylizacji gipsu odpadowego z instalacji odsiarczania spalin.

Gips z instalacji odsiarczania spalin (IOS) jest odpadem powstającym w instalacjach usuwających SO_2 z gazów wylotowych w procesach spalania węgla. Odsiarczanie gazów odlotowych dotyczy głównie spalin z elektrowni opalanych węglem, hut, koksowni i produkcji kwasu siarkowego. Gips z instalacji odsiarczania nie posiada zdolności szybkiej krystalizacji z wiązaniem i występuje w postaci uwodnionej $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Właściwości te uzyskuje dopiero po odwodnieniu. Odwodnienie może być pełne lub częściowe, prowadzone zwykle w temperaturach 185–190°C (J. Kępiński, *Technologia Chemiczna Nieorganiczna*, PWN, Warszawa 1984). Taki materiał po odwodnieniu i mieleniu może być stosowany w wielu gałęziach gospodarki. W celu otrzymania końcowego produktu, gips zarabia się wodą i materiał ulega związaniu poprzez szybką krystalizację ponownie $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Głównymi odbiorcami gipsu syntetycznego są zakłady produkujące płyty gipsowo-kartonowe, gipsy tynkarskie, szpachlowe i inne mieszanki gipsowe, bloczki gipsowe oraz cementownie używające gips jako regulator czasu wiązania cementu (T. Wons, M. Niziurska, *Analiza jakości gipsów syntetycznych z krajowych instalacji odsiarczania spalin metodą mokrą wapienną stosowanych jako substytut gipsu naturalnego do produkcji wyrobów budowlanych*, Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2013).

Z opisu patentowego PL 206947 znany jest sposób otrzymywania fotoaktywnych gipsów budowlanych o właściwościach samooczyszczających w promieniowaniu widzialnym, który polega na tym, że niekalcynowany oczyszczony uwodniony dwutlenek tytanu (kwas metatytanowy) miesza się z gipsem budowlanym przed uformowaniem kształtu końcowego wyrobu gipsowego. Niekalcynowany dwutlenek tytanu pochodzi z technologii siarczanowej produkcji dwutlenku tytanu. Stosuje się go w postaci odmytego, oczyszczonego i wysuszonego proszku i/lub zawiesiny wodnej. Uwodniony dwutlenek tytanu dodaje się do gipsu w ilości nie przekraczającej 5% masowego w przeliczeniu na czysty TiO_2 , a najkorzystniej w ilości do 2% masowych.

Nieoczekiwanie, okazało się, że można uzyskać fotoaktywny gips, jeśli surowcem wyjściowym będzie odpadowy gips z odsiarczania spalin wzbogacony nanokrystalicznym ditlenkiem tytanu modyfikowanym azotem.

Sposób utylizacji gipsu odpadowego z instalacji odsiarczania spalin, według wynalazku, charakteryzuje się tym, że uwodniony gips odpadowy pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewa się w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza, a następnie otrzymany gips poddaje mieszaniu wspólnie z dodatkiem proszkowego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 w ilości 2–20% masowych, w stosunku do masy gipsu, modyfikowanego azotem. TiO_2 modyfikuje się przez odmywanie go wodą amoniakalną w temperaturze 100°C. Następnie zarabia się mieszaninę TiO_2 –gips z wodą i formuje się gotowe produkty. Korzystnie stosuje się komercyjny TiO_2 głównie o strukturze anatazowej.

Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że wykorzystuje się odpadowy gips z instalacji odsiarczania spalin do uzyskania materiału o właściwościach fotokatalitycznych. Ponadto materiał ten nieoczekiwanie uzyskał podwyższoną odporność mechaniczną na ściskanie, co poszerza jego obszary aplikacji.

Sposób przedstawiony został w przykładach wykonania, przy czym pierwszy przykład jest przykładem porównawczym.

Przykład 1

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni. Uwodniony gips pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Otrzymany gips poddano mieleniu i wymieszaniu gipsu z wodą, a następnie formowano kształtki gipsowe w postaci płytek, które użyto w badaniach samooczyszczania pod wpływem promieniowania widzialnego. Właściwości samooczyszczające badane były poprzez wprowadzenie na powierzchnię gipsu barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198. Po upływie 20 godzin naświetlania promieniowaniem widzialnym na powierzchni płytki gipsowej pozostała ta sama ilość barwnika, co świadczy o braku właściwości samooczyszczających. Wytrzymałość mechaniczna tego gipsu wynosi 7,98 MPa.

Przykład 2

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 2% masowych fotokatalizatora modyfikowanego azotem w stosunku do masy

gipsu. Komercyjny TiO_2 głównie o strukturze anatazowej odmywano wodą amoniakalną w temperaturze 100°C . Uwodniony gips pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Otrzymany gips poddano mieszaniu wspólnie z dodatkiem 2% wagowych sproszkowanego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 modyfikowanego azotem i wymieszaniu gipsu z wodą, a następnie formowano kształtki gipsowe w postaci płytek, które użyto w badaniach samooczyszczania pod wpływem promieniowania widzialnego.

Właściwości samooczyszczające badane były poprzez wprowadzenie na powierzchnię płytki gipsu barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198, po 20 godzinach naświetlania promieniowaniem widzialnym na powierzchni płytki gipsowej pozostała ta sama ilość barwnika, co świadczy o braku właściwości samooczyszczających. Wytrzymałość mechaniczna tego gipsu wynosi $9,20\text{ MPa}$.

Przykład 3

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 5% masowych fotokatalizatora modyfikowanego azotem w stosunku do masy gipsu. Fotokatalizator modyfikowano jak w przykładzie 2. Uwodniony gips pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Otrzymany gips poddano mieszaniu wspólnie z dodatkiem 5% sproszkowanego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 modyfikowanego azotem i wymieszaniu gipsu z wodą, a następnie formowano kształtki gipsowe w postaci płytek, które użyto w badaniach samooczyszczania pod wpływem promieniowania widzialnego.

Właściwości samooczyszczające badane były poprzez wprowadzenie na powierzchnię płytki gipsu barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198, po 20 godzinach naświetlania promieniowaniem widzialnym z powierzchni płytki gipsowej usunęło się 25% barwnika. Wytrzymałość mechaniczna tego gipsu wynosi $7,96\text{ MPa}$.

Przykład 4

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 10% masowych fotokatalizatora modyfikowanego azotem w stosunku do masy gipsu. Fotokatalizator modyfikowano jak w przykładzie 2. Uwodniony gips pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Otrzymany gips poddano mieszaniu wspólnie z dodatkiem 10% sproszkowanego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 modyfikowanego azotem i wymieszaniu gipsu z wodą, a następnie formowano kształtki gipsowe w postaci płytek, które użyto w badaniach samooczyszczania pod wpływem promieniowania widzialnego.

Właściwości samooczyszczające badane były poprzez wprowadzenie na powierzchnię płytki gipsu barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198, po 20 godzinach naświetlania promieniowaniem widzialnym z powierzchni płytki gipsowej usunęło się 35% barwnika. Wytrzymałość mechaniczna tego gipsu wynosi $5,36\text{ MPa}$.

Przykład 5

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 20% masowych fotokatalizatora modyfikowanego azotem w stosunku do masy gipsu. Uwodniony gips pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza. Otrzymany gips poddano mieszaniu wspólnie z dodatkiem 20% sproszkowanego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 modyfikowanego azotem i wymieszaniu gipsu z wodą, a następnie formowano kształtki gipsowe w postaci płytek, które użyto w badaniach samooczyszczania pod wpływem promieniowania widzialnego.

Właściwości samooczyszczające badane były poprzez wprowadzenie na powierzchnię płytki gipsu barwnika monoazowego Czerwień Reaktywna 198, po 20 godzinach naświetlania promieniowaniem widzialnym z powierzchni płytki gipsowej usunęło się 77% barwnika. Wytrzymałość mechaniczna tego gipsu wynosi $3,61\text{ MPa}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób utylizacji gipsu odpadowego z instalacji odsiarczania spalin, **znamienny tym**, że uwodniony gips odpadowy pobrany bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych wygrzewa się w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza, a następnie

otrzymany gips poddaje mieszaniu wspólnie z dodatkiem proszkowego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie TiO_2 w ilości 2–20% masowych w stosunku do masy gipsu, modyfikowanego azotem przez odmywanie go wodą amoniakalną w temperaturze 100°C , następnie zarabia się mieszaninę TiO_2 –gips z wodą i formuje się gotowe produkty.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się komercyjny TiO_2 głównie o strukturze anatazowej.