RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **237058**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **428815**

(22) Data zgłoszenia: **06.02.2019**

(51) Int.Cl.
C04B 7/42 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania fotoaktywnych cementów**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
10.08.2020 BUP 17/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
08.03.2021 WUP 05/21

(73) Uprawniony z patentu:
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, Szczecin, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MAGDALENA JANUS, Kurów, PL

PL 237058 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania fotoaktywnych cementów zawierających ditlenek tytanu.

Fotoaktywne cementy są stosowane na świecie do otrzymywania tynków, betonów i innych materiałów budowlanych. Materiały takie mają właściwości samooczyszczające się oraz biorą udział w oczyszczaniu powietrza z takich związków jak tlenki azotu i lotne związki organiczne.

Fotoaktywne cementy otrzymywane są w wyniku dodawania fotokatalizatorów do cementów. Jednym ze sposobów jest dodawanie aerożelu ditlenku tytanu do cementu portlandzkiego. Otrzymany w ten sposób materiał wykazywał lepszą odporność na wodę, niski skurcz oraz długą żywotność [*Y. Zhuoshu, L. Jianbo, L. Guoqiang, K. Qinglin, F. Qiang, Z. Lei, C. Geng, C. Junchao, Titanium dioxide and iron oxide aerogen foam cement, CN105645873*]. Jednym ze sposobów otrzymywania fotoaktywnych cementów jest również zastosowanie dodatku kaolinit/TiO_2 [*K. Mamulová Kutláková, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěsková, A. Kovárová, B. Smetanac, J. Kukutschová, P. Capková, V. Matějka, Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO_2, Journal of Hazardous Materials, 188 (2011) 212–220*; *V. Matějka, P. Matějková, P. Kovář, J. Vlček, J. Přikryl, P. Červenka, Z. Lacný, J. Kukutschová, Metakaolinite/TiO_2 composite: Photoactive admixture for building materials based on Portland cement binder, Construction and Building Materials, 35 (2012) 38–44*].

Z opisu patentowego PL 230533 znany jest sposób otrzymywania zapraw cementowych polegający na dodaniu do zaprawy związków tytanu, który charakteryzuje się tym, że w trakcie przygotowania zaprawy cementowej dodaje się do niej ditlenek tytanu modyfikowany węglem i azotem, w ilości od 1 do 5% masowych w stosunku do masy cementu. Modyfikacja ditlenku tytanu węglem i azotem polega na wygrzewaniu ditlenku tytanu w parach amoniaku i izopropanolu w temperaturze 600°C w czasie 1 godziny, przy czym gazowy amoniak przepuszcza się z prędkością 200 ml/minutę.

Ze zgłoszenia patentowego P.406503 znany jest sposób otrzymywania samooczyszczających się zapraw cementowych zawierających ditlenek tytanu, który charakteryzuje się tym, że w trakcie przygotowania zaprawy cementowej dodaje się do niej ditlenek tytanu o strukturze anatazu, modyfikowany węglem i azotem, w ilości od 1 do 10% masowych w stosunku do masy cementu. Modyfikacja ditlenku tytanu węglem i azotem polega na wygrzewaniu ditlenku tytanu w parach amoniaku i n-heksanu w temperaturze od 100°C do 600°C w czasie 1 godziny, przy czym gazowy amoniak przepuszcza się przez płuczkę z n-heksanem z prędkością 200 ml/minutę.

Surowce do produkcji cementu portlandzkiego znajdują się w prawie wszystkich krajach, a cementownie działają na całym świecie. Proces wytwarzania cementu polega zasadniczo na mieleniu surowców, mieszaniu ich w ściśle określonych proporcjach i spalaniu w dużym piecu obrotowym w temperaturze do około 1450°C, gdy materiał spieka i częściowo łączy się w kulki zwane klinkierem. Klinkier jest schładzany i mielony na drobny proszek, z dodatkiem odrobiny gipsu, a powstały produkt jest handlowym cementem portlandzkim szeroko stosowanym na całym świecie. Mieszanie i mielenie surowców może odbywać się w wodzie lub w stanie suchym; stąd nazwy "mokre" i "suche" procesy [*Neville AM, Properties of concreto, 5th edition, Pearson Education Limited, Edinburgh Gate, England, 2011*]. W obu procesach klinkier cementowy po opuszczeniu pieca chłodzony jest na chłodnikach rusztowych w temperaturze od 800 do 100°C w czasie 30 minut.

Ditlenek tytanu występuje w trzech formach krystalograficznych, anataz, rutyl i brukit. Za najbardziej fotoaktywną formę ditlenku tytanu uznawana jest forma anatazowa. Na świecie na skalę przemysłową ditlenek tytanu produkowany jest dwiema metodami, metodą siarczanową i chlorkową. Kolejne etapy produkcji ditlenku tytanu metodą siarczanową obejmują następujące procesy. Gdy surowcem do produkcji jest ilmenit to w początkowym etapie jest on suszony i mielony, następnie rozkładany jest przy pomocy kwasu siarkowego (VI). Po tym etapie zachodzi redukcja z użyciem złomu żelaza, następnie klarowanie i krystalizacja. Po tych etapach prowadzona jest hydroliza i filtracja. Następnie zawiesina TiO_2 jest filtrowana i myta i po wprowadzeniu dodatków prażalniczych kalcynowana przez 12 godzin. Otrzymany spiek jest mielony, następnie ponownie filtrowany i poddany obróbce powierzchniowej oraz suszeniu. Otrzymany materiał ma strukturę krystalograficzną rutylu.

Nieoczekiwanie okazało się, że do otrzymywania fotoaktywnych cementów może być stosowany półprodukt z otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową dodany w odpowiednim momencie w trakcie produkcji cementu.

Sposób otrzymywania fotoaktywnych cementów, według wynalazku, zawierających ditlenek tytanu, charakteryzuje się tym, że w trakcie produkcji cementu, do klinkieru cementowego podczas jego

chłodzenia w chłodniku, dodaje się półprodukt z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową, pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją, w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do cementu w przeliczeniu na suchą masę. Półprodukt z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową dodaje się do klinkieru cementowego w temperaturze od 600 do 100°C. Tak modyfikowany klinkier jest następnie zmielony i wykorzystany do produkcji cementu.

Otrzymany w ten sposób materiał wykazuje fotokatalityczą aktywność podczas usuwania tlenków azotu z powietrza. Dzięki temu, że dodaje się półprodukt w trakcie chłodzenia wykorzystując temperaturę chłodzenia klinkieru do otrzymania krystalicznej formy ditlenku tytanu uzyskuje się cement zdecydowanie tańszy.

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

Przykład 1

300 g klinkieru cementowego zmielono w młynie kulowym. Z otrzymanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 4%.

Przykład 2

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 600°C i następnie dodano 7,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 1% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 9%.

Przykład 3

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 600°C i następnie dodano 22,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 3% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 15,2%.

Przykład 4

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 600°C i następnie dodano 37,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 5% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 21,8%.

Przykład 5

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 300°C i następnie dodano 7,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 1% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas roz-

kładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 7,4%.

Przykład 6

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 300°C i następnie dodano 22,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 3% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 9%.

Przykład 7

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 300°C i następnie dodano 37,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 5% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 17,9%.

Przykład 8

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 100°C i następnie dodano 7,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 1% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 8,9%.

Przykład 9

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 100°C i następnie dodano 22,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 3% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 9%.

Przykład 10

300 g klinkieru cementowego wygrzano w temperaturze 600°C i następnie dodano 37,5 g półproduktu z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją. Materiał ten zawierał 60% wody. Półprodukt wymieszano z klinkierem i suszono zimnym powietrzem. Po 30 minutach modyfikowany klinkier zmielono w młynie kulowym. Otrzymano cement z 5% zawartością TiO_2. Z otrzymanego modyfikowanego cementu po dodaniu wody otrzymano płytki cementowe, których aktywność została zbadana podczas rozkładu NO(II) o stężeniu 1 ppm. Po naświetlaniu przez 30 minut promieniowaniem ultrafioletowym 4 płytek wykonanych z fotoaktywnego cementu o wymiarach 2 cm x 2 cm x 0,6 cm stopień usunięcia NO z powietrza wynosił 9,4%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania fotoaktywnych cementów zawierających ditlenek tytanu, **znamienny tym**, że w trakcie produkcji cementu, do klinkieru cementowego, podczas jego chłodzenia w chłodniku, dodaje się półprodukt z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową, pobrany z filtrów bębnowych przed dodaniem dodatków prażalniczych i przed kalcynacją, w ilości od 1 do 5% wagowych w stosunku do cementu w przeliczeniu na suchą masę.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że półprodukt z instalacji otrzymywania bieli tytanowej metodą siarczanową dodaje się do klinkieru cementowego w temperaturze od 600 do 100°C.