

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236826**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **417213**

(22) Data zgłoszenia: **17.05.2016**

(51) Int.Cl.

**B01D 53/56 (2006.01)**

**C04B 11/26 (2006.01)**

**B01J 21/06 (2006.01)**

(54)

**Sposób usuwania tlenków azotu z powietrza**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**20.11.2017 BUP 24/17**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**22.02.2021 WUP 04/21**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

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

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Renata Zawadzka**

**PL 236826 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania tlenków azotu z powietrza przy użyciu materiałów budowlanych o właściwościach fotokatalitycznych.

Rosnące zanieczyszczenie środowiska na skutek wzrostu uprzemysłowienia i urbanizacji kieruje działania naukowców na poszukiwanie coraz lepszych i efektywniejszych rozwiązań eliminacji niebezpiecznych związków chemicznych zarówno z wody jak i z powietrza. Przykładem szczególnie uciążliwego zanieczyszczenia są tlenki azotu, znajdujące się w wysokich stężeniach na terenie miast [A. Folli, C. Pade, T.B. Hansen, T. De Marco, D. E. Macphee, *Cement Concrete Res.* 2012, 42, 539; M. Chen, J.-W. Chu, *J. Clean. Prod.* 2011, 19, 1266]. Alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania staje się fotokataliza heterogeniczna, nad którą prowadzone są intensywne badania na całym świecie, gdyż na przykład umożliwia ona rozkład niebezpiecznych związków organicznych do ditlenku węgla i wody [A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, Ch. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B-Environ.* 2001, 31, 145; M.A. Rauf, M.A. Meetani, S. Hisaindee, *Desalination* 2011, 276, 13]. Każdego roku poszerza się także zakres potencjalnych zastosowań fotokatalizy. Materiały budowlane, z uwagi na ich szerokie zastosowanie oraz duże powierzchnie kontaktu z zanieczyszczonym powietrzem, stają się doskonałymi matrycami dla cząstek fotokatalizatora. Obecnie badania dotyczące nadawania cech fotokatalitycznych materiałom budowlanym dotyczą głównie cementów i betonów [C. Cárdenas, J.I. Tobón, C. García, J. Vila, *Constr. Build. Mater.* 2012, 36, 820].

Znany jest z PL 206947 sposób otrzymywania fotoaktywnych gipsów budowlanych o właściwościach samooczyszczających się w promieniowaniu widzialnym polegający 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 nieprzekraczającej 5% masowego w przeliczeniu na czysty  $\text{TiO}_2$ , a najkorzystniej w ilości do 2% masowych.

Z opisu polskiego zgłoszenia patentowego P414161 znany jest 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  $180^\circ\text{C}$  przez 24 godziny w atmosferze powietrza, a następnie otrzymany gips poddaje mieszaniu wspólnie z dodatkiem proszkowego nanokrystalicznego fotokatalizatora na bazie  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego azotem w ilości 2–20% masowych, w stosunku do masy gipsu, następnie zarabia się mieszaninę  $\text{TiO}_2$ -gips z wodą i formuje się gotowe produkty.

Nieoczekiwanie okazało się, że można otrzymać pozytywne wyniki w usuwaniu tlenków azotu z powietrza z wykorzystaniem odpadowego gipsu z instalacji odsiarczania spalin zawierającym dodatek fotokatalizatora  $\text{TiO}_2\text{-N}$ .

Sposób usuwania tlenków azotu z powietrza, według wynalazku, przy użyciu materiałów budowlanych o właściwościach fotokatalitycznych, charakteryzuje się tym, że stosuje się fotoaktywne formy gipsowe zawierające proszkowy nanokrystaliczny fotokatalizator na bazie  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego azotem w ilości 1–10% masowych, w stosunku do masy gipsu, przy czym stosuje się gips z uwodnionego gipsu odpadowego pobranego bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych. Korzystnie formy gipsowe wykonuje się z uwodnionego gipsu odpadowego pobranego bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych, które wygrzewa się w temperaturze  $180^\circ\text{C}$  przez 24 godziny w atmosferze powietrza, a następnie otrzymany gips poddaje mieszaniu wspólnie z dodatkiem proszkowego nanokrystalicznego fotokatalizatora, następnie zarabia się mieszaninę  $\text{TiO}_2$ -gips z wodą i formuje się gotowe produkty. Korzystnie modyfikuje się  $\text{TiO}_2$  przez odmywanie go wodą amoniakalną w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . Korzystnie stosuje się komercyjny  $\text{TiO}_2$  głównie o strukturze anatazowej.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest to, że wykorzystuje się odpadowy siarczan wapnia z instalacji odsiarczania spalin. Wytworzony materiał zachowuje niezmienną wartość współczynnika rozmiękania o wartości ok. 0,3, ma wysoką wytrzymałość na ściskanie (około 9,44 MPa) i wysoką fotoaktywność w usuwaniu tlenków azotu  $\text{NO}$  wynoszącą  $7 \cdot 10^{-4}$   $\text{mgNO/cm}^2$  płytki gipsowej.

Wynalazek jest bliżej przedstawiony w poniższych przykładach wykonania, przy czym Przykład I jest przykładem porównawczym, bez wykorzystania  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego azotem.

### **Przykład I**

Wstępnie gips, otrzymany podczas odsiarczania spalin w elektrowni, wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nie zaobserwowano spadku stężenia NO, co świadczy o braku właściwości oczyszczających. Wytrzymałość gipsu na ściskanie wynosiła 10,62 MPa. Współczynnik rozmiękania tego gipsu wynosi 0,32.

### **Przykład II**

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 1% fotokatalizatora modyfikowanego azotem. Wstępnie gips wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z 1% wagowym TiO<sub>2</sub>-N oraz z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nastąpił 40% spadek stężenia NO. Wytrzymałość modyfikowanego gipsu na ściskanie wynosiła 9,67 MPa. Współczynnik rozmiękania tego modyfikowanego gipsu wynosi 0,35.

### **Przykład III**

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 2% fotokatalizatora modyfikowanego azotem. Wstępnie gips wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z 2% wagowym TiO<sub>2</sub>-N oraz z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nastąpił 56% spadek stężenia NO. Wytrzymałość modyfikowanego gipsu na ściskanie wynosiła 9,56 MPa. Współczynnik rozmiękania tego modyfikowanego gipsu wynosi 0,35.

### **Przykład IV**

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 3% fotokatalizatora modyfikowanego azotem. Wstępnie gips wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z 3% wagowym TiO<sub>2</sub>-N oraz z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nastąpił 57% spadek stężenia NO. Wytrzymałość modyfikowanego gipsu na ściskanie wynosiła 9,44 MPa. Współczynnik rozmiękania tego modyfikowanego gipsu wynosi 0,32.

### **Przykład V**

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 5% fotokatalizatora modyfikowanego azotem. Wstępnie gips wygrzewano w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z 5% wagowym TiO<sub>2</sub>-N oraz z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nastąpił 62% spadek stężenia NO. Wytrzymałość modyfikowanego gipsu na ściskanie wynosiła 8,16 MPa. Współczynnik rozmiękania tego modyfikowanego gipsu wynosi 0,28.

### **Przykład VI**

W tym przykładzie przedstawiono fotoaktywność gipsu otrzymanego podczas odsiarczania spalin w elektrowni z dodatkiem 10% fotokatalizatora modyfikowanego azotem. Wstępnie gips wygrzewa-

no w temperaturze 180°C przez 24 godziny. Po wymieszaniu gipsu z 10% wagowym  $\text{TiO}_2\text{-N}$  oraz z wodą otrzymano płytki gipsowe, które użyto w badaniach oczyszczania powietrza z tlenków azotu. Gaz NO (2 ppm) mieszany z powietrzem syntetycznym w stosunku 1:1 przepływał przez reaktor w sposób ciągły, z prędkością przepływu 400  $\text{cm}^3/\text{min}$ . Temperatura w trakcie procesu utrzymywana była na stałym poziomie i wynosiła 22°C. Po ustaleniu się stanu równowagi, następowało włączenie lamp UV na okres 30 minut. W tym czasie nastąpił 68% spadek stężenia NO. Wytrzymałość modyfikowanego gipsu na ściskanie wynosiła 5,73 MPa. Współczynnik rozmiękania tego modyfikowanego gipsu wynosi 0,31.

### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania tlenków azotu z powietrza przy użyciu materiałów budowlanych o właściwościach fotokatalitycznych, **znamienny tym**, że stosuje się fotoaktywne formy gipsowe zawierające proszkowy nanokrystaliczny fotokatalizator na bazie  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego azotem w ilości 1–10% masowych, w stosunku do masy gipsu, przy czym stosuje się gips z uwodnionego gipsu odpadowego pobranego bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych.
2. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że formy gipsowe wykonuje się z uwodnionego gipsu odpadowego pobranego bezpośrednio z instalacji odsiarczania gazów spalinowych, które wygrzewa się w temperaturze 180°C przez 24 godziny w atmosferze powietrza, a następnie otrzymany gips poddaje mieszanii z dodatkiem proszkowego nanokrystalicznego fotokatalizatora, następnie zarabia się mieszaninę  $\text{TiO}_2$ -gips z wodą i formuje się gotowe produkty.
3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że modyfikuje się  $\text{TiO}_2$  przez odmywanie go wodą amoniakalną w temperaturze 100°C.
4. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że stosuje się komercyjny  $\text{TiO}_2$  głównie o strukturze anatazowej.