ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32015 B1

(43) Date de publication :
03.01.2011

(51) Cl. internationale :
C09C 1/36; C04B 14/30; C04B 20/10; B01J 35/00

(21) N° Dépôt :
33014

(22) Date de Dépôt :
14.07.2010

(30) Données de Priorité :
19.12.2007 IT MI2007A002387

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2008/067728 17.12.2008

(71) Demandeur(s) :
ITALCEMENTI S.P.A., Via G. Camozzi, 124 I-24121 Bergamo (IT)

(72) Inventeur(s) :
ANCORA, Renato ; BORSA, Massimo ; CASSAR, Luigi

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **COMPOSITES PHOTOCATALYTIQUES À BASE DE DIOXYDE DE TITANE ET PRODUITS DÉRIVÉS SUR UN SUPPORT DE MÉTAKAOLIN**

(57) Abrégé : L'invention porte sur un composite photocatalytique comprenant un dioxyde de titane supporté sur du métakaolin. En comparaison avec des modes de réalisation connus du domaine, le composite de la présente invention permet d'obtenir des liants et des produits dérivés avec un rendement photocatalytique élevé, même lors de l'utilisation de quantités de photocatalyseur qui sont inférieures à celles présentes dans les produits de la technique antérieure.

(مركبات حفزية ضوئية تتكون أساساً من ثاني أكسيد التيتانيوم ، ومنتجات مشتقة على مادة حاملة من الميتاكاولين)

الملخـــــص

يتعلق الاختراع الحالي بمركب حفزي ضوئي يشتمل على ثاني أكسيد تيتانيوم محمول على ميتاكاولين. وبالمقارنة بالنماذج المعروفة فى هذا القطاع، يمكن من خلال مركب الاختراع الحالي الحصول على مواد رابطة ومنتجات مشتقة ذات فعالية حفزية ضوئية عالية، حتى عند استخدام كميات حفزية ضوئية أقل من تلك الموجودة في منتجات الفن التقني السابق.

(مركبات حفزية ضوئية تتكون أساساً من ثاني أكسيد التيتانيوم ، ومنتجات مشتقة على مادة حاملة من الميتاكاولين)

الوصف الكامل

المجال التقني

يتعلق الاختراع الحالي بمركبات حفزية ضوئية جديدة والمنتجات المشتقة منها، التي تشتمل على ثاني أكسيد التيتانيوم على مادة حاملة من ميتا كاولين .

الخلفية التقنية

يعتبر ثاني أكسيد التيتانيوم في صورته المتبلرة من أناتاز، من أحد العوامل الحفزية الضوئية المتعارف عليها. وهو يحفز أكسدة العديد من الشوائب الموجودة في الجو، وذلك في وجود الضوء والرطوبة المناسبة، مما يساعد في عملية التحلل والنبذ.

والمنتجات الأسمنتية تعتبر من أحد المواد المتعارف عليها في في مجال البناء والتشييد، والتي تحتوي على ثاني أكسيد التيتانيوم على هيئة كتل أو كطبقات سطحية مغطية (PCT/EP9704008, EP885857, EP1196359).

ويعمل فعل التحفيز الضوئي الخاص بثاني أكسيد التيتانيوم بحماية المنتجات الأسمنتية من التغير اللوني الذي يحدث نتيجة للملوثات الموجودة في الطبيعة. وبالإضافة إلى ذلك، فإن المباني التي تم بناؤها باستخدام هذه المنتجات تتميز بشكل الأنيق، وذلك نتيجة لبقاء اللون الأصلي، بدون الحاجة إلى تنظيف السطح من حين إلى آخر. كما أن ثاني أكسيد التيتانيوم يستخدم أيضا في

الطلاءات، أو المعاجين أو تركيبات التغليف الأخرى الخاصة بالحوائط سابقة التجهيز وذلك للحفاظ على اللون الأصلي (MI2007A001508).

كما أن هناك أيضا بعض المنتجات التي تستخدم في تعبيد الطرق والتي يدخل فيها ثاني أكسيد التيتانيوم، مثل كتل التعبيد، ومنتجات تغطية أسطح الطرق...إلخ. (PCT/EP2004/0015, PCT/EP2005/0529). وتستخدم هذه المنتجات بشكل شائع لتقليل الملوثات في الطرق (أي أكاسيد النيتروجين والهيدروكربونات وما إلى ذلك)، حيث تمتص هذه المواد على السطح المنفذ الخاص بالمنتج وتتأكسد لتكوين مكونات غير متطايرة، يمكن غسلها بواسطة مياه الأمطار.

وعلى الرغم من أن المنتجات الأسمنية المذكورة قد أثبتت كفاءتها في هذه الأغراض، فإن هناك أبحاث مستمرة لتحديد التركيبات والمنتجات الجديدة وذات القدرة الأكبر على التحفيز الضوئي، أو ذات نفس القدرة، مع احتوائها على مكون أقل من المحفز الضوئي.

ويفيد هذا الأمر الأخير على وجه التحديد في قطاع الأعمال الأسمنتية، والذي يتميز بواسطة استخدام كميات كبيرة من المنتجات التي تتميز بوجود نسبة وزن منخفضة/ذات تكلفة منخفضة، حيث أنه بالنسبة لهذه المنتجات، يؤدي وضع الإضافات الكيميائية الدقيقة مثل ثاني أكسيد التيتانيوم إلى زيادة كبيرة في السعر. وهو الأمر الذي يوضح أهمية الحفاظ على التأثير المحفز ضوئيا بشكل كبير، مع استخدام كميات أقل من المحفز الضوئي.

وفي جميع المنتجات التي سبق ذكرها، لا يوجد تفاعل محدد بين عناصر الحمل والعناصر المحفزة ضوئيا، حيث يتم الحصول على المنتجات المذكورة أعلاه بواسطة عملية الخلط الفيزيائي البسيطة للعديد من المكونات، بينما يتم الحفاظ على المنتجات المغلفة من خلال ترسيب المحفز

الضوئي على المادة الحاملة المعدة مسبقا. وفي كل من الحالتين تكون العلاقة بين المكونين هي علاقة التجاور.

وفي قطاع المنتجات المحفزة ضوئيا، كما هو الحال في قطاع الأسمنت، فإن استخدام المواد غير العضوية الحاملة الأخرى من الأمور المتعارف عليها أيضا، مثل الطين، والكاولين...إلخ. فعلى سبيل المثال، تصف البراءة KR-A-20010074099 الطوب المحفز ضوئيا الذي أساسه الطين والكاولين والجرافيت ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)، والمغطى بطبقى سطحية من ثاني أكسيد التيتانيوم. كما تصف البراءة CN-A-1696228 مادة طلاء تحتوي على جسيمات دقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم المغمورة، والكاولين، والوالاستونيت، وكربونات الكالسيوم وبعض المواد الأخرى.

الكشف عن الاختراع

الهدف الأول من الاختراع الحالي هو توفير تركيبة جديدة محفزة ضوئيا، مناسبة للحصول على مواد الربط والمنتجات المشتقة ذات الفعالية المرتفعة للحفز الضوئي، مع استخدام كميات صغيرة من المحفز الضوئي. كما يهدف الاختراع أيضا إلى توفير تركيبة من النوع الذي تم ذكره قبل ذلك، حيث ترتبط المادة المحفزة ضوئيا بطريقة قوية وثابتة مع مادة الحمل. كما يهدف الاختراع الحالي أيضا إلى توفير تركيبة ومنتجات مشتقة، تكون نشطة في التفاعل ليس فقط على السطح، بل ككتلة، بعبارة أخرى داخل الطبقات.

وقد تم تحقيق هذه الأهداف بالإضافة إلى بعض الأهداف الأخرى بواسطة استخدام مركبات حفزية ضوئية جديدة والمنتجات المشتقة منها (مواد الربط، والمنتجات المخلوطة الجافة مسبقا، والتركيبات الأسمنية، والمنتجات المصنعة الكاملة) طبقا للاختراع الحالي، والتي تشتمل على تشتمل على ثاني أكسيد التيتانيوم على مادة حاملة من ميتا كاولين، كما يشتمل الاختراع الحالي أيضا على طريقة للحصول على هذه المنتجات واستخداماتها الصناعية. وعند المقارنة

بالمركبات المتعارف عليها في هذا القطاع، فإن التركيبة الواردة في الاختراع الحالي توفر مواد ربط عالية الكفاءة للتحفيز الضوئي، حتى مع أنها قد اشتملت على كمية صغيرة من المحفز الضوئي، والذي يكون بوجه عام أصغر من الكميات المستخدمة في الفن السابق.

وفي هذه التركيبة يتم ربط المادة الخاصة بهذا الاختراع وهي ثاني أكسيد التيتانيوم على مادة حاملة من ميتا كاولين بطريقة ثابتة وبصورة فيزيائية مميزة.

وصف الأشكال والرسومات

- الشكل 1 هو عبارة عن صورة تم أخذها باستخدام ميكروسكوب إلكتروني للفحص الضوئي (SEM)، يوضح الحبيبات البلورية لـ TiO_2 الموجودة على المادة الحاملة من الألومينا.

- الشكل 2 هو عبارة عن صورة تم أخذها باستخدام ميكروسكوب إلكتروني للفحص الضوئي (SEM)، يوضح الحبيبات البلورية لـ TiO_2 الموجودة على المادة الحاملة من الكاولين.

- الشكل 3 هو عبارة عن صورة تم أخذها باستخدام ميكروسكوب إلكتروني للفحص الضوئي (SEM)، يوضح الحبيبات البلورية لـ TiO_2 الموجودة على المادة الحاملة من الألومينا طبقا للاختراع الحالي.

- الشكلان 4 و5 هما عبارة عن صورة تم أخذهما باستخدام ميكروسكوب إلكتروني للفحص الضوئي (SEM)، يوضح الحبيبات البلورية لـ TiO_2 الموجودة على المادة الحاملة من الكاولين (بنسبة وزنية 50/50)، طبقا للاختراع الحالي.

الوصف التفصيلي

تشتمل التركيبة المحفزة للضوء الواردة في الاختراع الحالي على ثاني أكسيد التيتانيوم، كمادة محفزة ضوئية على مادة حاملة من ميتا كاولين.

ويفضل استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم (وأيضا تتم الإشارة إليه بـــ TiO_2) يفضل استخدامه في الصورة البلورية منه من أناتاز. وفي TiO_2 المستخدم هنا، توجد هذه الصورة في صورة سائدة أو حصرية، حيث تعني الصورة "السائدة" أن TiO_2 في صورة أناتاز بنسبة تبلغ على الأقل 50 % من الوزن بالنسبة لإجمالي TiO_2، كما أن المصطلح "حصري"أو "إجمالي" يشير إلى 100 %؛ في النماذج المفضلة بشكل خاص من الاختراع الحالي، تكون نسبة الأناتاز هي 90 % على الأقل. كما يكون لجسيمات ثاني أكسيد التيتانيوم سطح BET خاص يفضل أن يتراوح بين 5 و350 $م^2$ / جرام، وبشكل أكثر تحديدا، بين 100 و300 $م^2$ / جرام.

والميتاكاولين المستخدم كمادة حاملة ($Al_2O_32SiO_2$) يكون في صورة طين معدني كوليني متروع الهيدروكسيل، والذي يمكن الحصول عليه بشكل عام من خلال التكليس، حيث يمكن الحصول على الميتاكولين من السوق (راجع على سبيل المثال منتج METASTAR 501 المستخدم في التجارب المذكورة هنا، والذي له سطح BET يبلغ 12.6 $م^2$ / جرام).

في الوصف الحالي، يشير المصطلح "محفز ضوئي" إلى خصائص المنتج المذكور هنا، والذي في وجود الضوء والهواء، يكون قادرا على تحفيز تفاعل متحلل من واحد أو أكثر من الملوثات الموجودة في الطبيعة، سواء كانت طبيعية أو غير طبيعية، ومن أمثلة هذه الملوثات مركبات التكثيف المتعددة العطرية، والألدهايدات، وسناج PM10 المركز ، وأكاسيد النيتروجين (NO_x) وأكاسيد الكبريت (SO_x).

ويفضل أن يكون 50 % من وزن التركيبة التركيبة الواردة في الاختراع الحالي من ثاني أكسيد التيتانيوم والكمية المتبقة التي تبلغ 50 % من مادة حاملة من ميتا كاولين. إلا أن هذا الاختراع يشتمل على جميع النسب الأخرى بين هذين المكونين.

وتوجد تركيبة ثاني أكسيد التيتانيوم / الميتاكاولين "في كتل"، بعبارة أخرى تتم إضافتها إلى كتل الخرسانة، بطريقة يتم توزيعها ليس فقط على سطح الخرسانة بل أيضا في الطبقات الداخلية العميقة منها.

ويمكن استخدام التركيبة في تحضير المنتجات المشتقة مثل مركبات الربط، والمنتجات الجافة المخلوطة مسبقا، والتركيبات الأسمنتية جاهزة الاستخدام (وخاصة المعاجين، ومخاليط الخرسانة والملاط) وبذلك فإن كل من هذه المنتجات لها نموذج خاص في هذا الاختراع.

وتشتمل المادة الرابطة طبقا للاختراع الحالي على التركيبة التي سبق ذكرها والتي تكون مخلوطة مع المادة الرابطة الهيدروليكية المناسبة. وفي المادة الرابطة، طبقا للاختراع الحالي، كما هو الحال في المنتجات المشتقة، توجد التركيبة المحفزة ضوئيا في صورة كتلية، طبقا للتعريف المذكور أعلاه.

ويشير المصطلح "رابط هيدروليكي" إلى مادة مسحوقة في صورة صلبة جافة، والتي عند خلطها مع الماء تشكل خليط بلاستيكي قادر على التشكل والشك، حتى تحت الماء، مثل الأسمنت على سبيل المثال. ومن أمثلة المواد الرابطة الهيدروليكية الممكنة الأسمنت والتي تتوافق مع المعيار القياسي: ENV 197.1، والحجر الجيري الهيدروليكي على النحو المحدد في القانون رقم 595، والذي تم تفعيله في 26 مايو 1965، أو خلائط من ذلك. كما أن والرابط المحفز ضوئيا طبقا للاختراع الحالي يتميز بوجود كمية من ثاني أكسيد التيتانيوم تتراوح بين 0.1 و10 % بالوزن، محسوبة بكمية ثاني أكسيد التيتانيوم بالنسبة للأسمنت، ومن المتميز، أن الكمية

المذكورة يمكن الحفاظ عليها عند مستويات منخفضة، كأن تتراوح بين 0.1 و4 %، أو بين 0.1 و2.5 %، وذلك للحفاظ على نتائج حفزية ضوئية متميزة، ويمكن الحصول على مثل هذه المنتجات الأسمنتية المحفزة ضوئيا بتناسب رائع بين التكلفة والفعالية، بما يتوافق مع أهداف الاختراع الحالي.

وعن طريق خلط الرابط المذكور قبل ذلك مع الكتل الخشنة أو الدقيقة التي يمكن استخدامها وبعض إضافات المنتجات الأسمنتية الممكنة الأخرى، فإن المنتجات الجافة المخلوطة مسبقا يمكن الحصول عليها: خاصة تلك التي تحتوي على جميع المكونات فيما عدا الماء الضروري لتكوين التركيبات الأسمنية المحفزة ضوئيا المناسبة للاستخدام (وخاصة المعجون، أو الملاط أو الخلائط الخرسانية). ومن بين الإضافات المستخدمة بشكل شائع في هذا المجال والتي يمكن أن توجد في منتجات جافة مخلوطة مسبقا، المواد المميعة، وفائقة التميع، وعوامل التهوية، والإضافة البوزولانية، ومواد الحشو وما إلى ذلك.

وهي تحتوي على جميع المكونات الضرورية فيما عدا الماء لتكوين التركيبات الأسمنتية المحفزة ضوئيا جاهزة الاستخدام (وخاصة المعجون أو الملاط أو الخلائط الخرسانية).

ومن بين هذه الإضافات شائعة الاستخدام في هذا المجال والتي يمكن أن توجد في المنتجات الجافة المخلوطة مسبقا، مواد التميع، والمواد فائقة التميع، وعوامل التهوية، وإضافات البوزولانيك، ومواد الحشو...إلخ. والتركيبات الأسمنتية التي يتم الحصول عليها من خلال إضافة الماء إلى المنتجات المخلوطة مسبقا المذكورة، بما في ذلك كل من المعاجين الأسمنتية، او الخلائط المتكونة منها من الرابط والماء بدون مواد صلبة، بالإضافة إلى المواد المتكتلة، أو الخلائط التي تتكون من الماء والمادة الرابطة والمادة المتكتلة. وطبقا للاختراع الحالي، فإن "الكتلة" أو "المواد الخاملة" أو الكتل الخاملة" هي مترادفات، ويتم تصنيفها طبقا لمعيار UNI EN

206. ويمكن أن تكون عبارة عن كتل دقيقة مثل الرمال أو كتل خشنة. وتشتمل بعض أمثلة الكتل المشتركة على الملاط (حيث تتكون مخاليطها من مواد ربط، وماء وكتل دقيقة)، وخلائط أسمنتية (خلائط تتكون من الماء، والروابط، والكتل الدقيقة والكتل الخشنة). كما أن كمية الكتل، ونسبة الماء / الأسمنت وطريقة الخلط المستخدمة لتكوين التركيبات الأسمنتية هي تلك المستخدمة بشكل تقليدي في هذا المجال.

والمنتجات الأسمنتية المحفزة ضوئيا المنتجة باستخدام خلائط من الاختراع الحالي تكون قادرة على تقليل الملوثات العضوية وغير العضوية الموجودة في البيئة، مثل المواد المكثفة المجمعة العطرية، والألدهايدات، سناج PM10 المركز، وأكاسيد النيتروجين (NO_x) وأكاسيد الكبريت (SO_x) . كما أن التأثير الخاص بها يكون شديدا بالنسبة لـــ NO_x.

ولهذا السبب، فإن هذا الاختراع يهدف أيضا إلى توفير منتج أسمنتي محفز ضوئيا، يتم اختياره من بين العناصر الهندسية، أو كتل التعبيد، أو منتجات أسطح الطرق، أو الأنفاق أو الوحدات المستخدمة في أسقف مرابض السيارات، أو أحجار التعبيد، أو الكتل أو الطوب أو الطلاء أو جبس الصقل، أو الطلاء، أو العناصر الأثرية، أو المنتجات المبثوقة و القرميد، التي يتم تحضيرها باستخدام الخلائط الأسمنتية.

والتركيبة المحفزة ضوئيا الواردة في الاختراع الحالي يمكن أيضا استخدامها في منتجات الدهان غير الأسمنتية مثل طلاء السيليكا مع البوتاسيوم، أو سيلوكسانيك أو سيليكات الأكريليك. كما يشتمل الاختراع الحالي أيضا على طريقة خاصة بتقليل الملوثات الموجودة في الطبيعة، والتي تتميز بالاتصال مع البيئة المذكورة، في وجود الضوء أو الهواء، وباستخدام واحد أو أكثر من المنتجات التي سبق ذكرها. ويفضل أختيار الملوثات من بين المواد المتكثفة المتعددة العضرية، والألدهايدات، وسناج PM10 المركز، وأكاسيد النيتروجين (NO_x)وأكاسيد الكبريت (SO_x).

الطريقة المستخدمة لتحضير التركيبة المذكورة قبل ذلك، والتركيبة التي يمكن الحصول عليها بهذه الطريقة، تشكل هدفا آخر من الاختراع الحالي. وبشكل عام، فإن هذه الطريقة تشتمل على طريقة اتصال بين ميتاكاولين و TiO_2 أو أحد المواد المنتجة لها (مثل $TiCl_4$ أو $Ti(OH)_4$ أو $TiOSO_4$ أو أي مادة أخرى منتجة لها متعارف عليها في هذا المجال). وعند البدء مباشرة مع TiO_2 فإنه يمكن خلطه بشكل مباشر مع ميتاكاولين باستخدام الطرق المتعارف عليها. وعند البدء باستخدام المادة المنتجة لـــ TiO_2، يفضل أن تتم إضافتها إلى المعلق القلوي المحتوي على الميتاكاولين، والذي يتم الحفاظ عليه بشكل مناسب بالتحفيز لفترة زمنية تتراوح بين 30 و120 دقيقة، كما أن ظروف الخلط (درجة الحرارة والقلوية...إلخ) يتم اختيارها بالطريقة الخاصة لعمل تحلل مائي للمادة المنتجة لـــ TiO_2، كما أن هذه الظروف معروفة بشكل تقليدي، ويتم توفير أمثلة على استخدامها في الجزء التجريبي؛ ثم بعد ذلك تتم إعادة الحصول على الميتاكاولين من المعلق باستخدام التقنيات المعروفة في هذا المجال، مثل الترشيح و/أو الطرد المركزي، ثم التجفيف، على سبيل المثال عند 100 درجة مئوية ثم التعريض إلى المعالجة الحرارية. وحتى يمكن الحصول على أفضل النتائج المحفزة ضوئيا المناسبة، ينبغي عمل المعالجة الحرارية في درجة حرارة تتراوح بين 300 درجة مئوية و 700 درجة مئوية، ويفضل أن تتراوح بين 350 و650 درجة مئوية، وذلك لفترة زمنية تتراوح بين ساعة وخمس ساعات، ويفضل بين ساعتين وثلاث ساعات، ويفضل أن تكون هذه المعالجة قابلة للتطبيق أيضا على التركيبات التي يتم الحصول عليها بشكل مباشر من TiO_2.

العناصر الموضحة غير المقيدة الخاصة ببعض الأمثلة المتعلقة بالتحضير يتم توفيرها أدناه، وهي توضح أيضا بعض الخصائص والمميزات الأخرى الخاصة بالاختراع الحالي.

الجزء التجريبي

1- تحضير محفز الاختراع (TCMC)

ترسيب المحلول المائي $TiCl_4$

مواد التفاعل

فيما يلى محاليل التفاعل المستخدمة في الترسيب:

المحلول 1: $TiCl_4$ (10 مل $TiCl_4$ / 100 مل)؛ 100 مل من $TiCl_4$ (تيتانيوم (IV) كلوريد (Fluka) $\geq$ 98.0 %) وتم جعلها في حجم يبلغ 1 لتر في ماء مقطر.

المحلول 2: NH_4HCO_3 2 مولار؛ 158 من NH_4HCO_3 (كربونات هيدروجين الأمونيوم – كارلو إربا) ذائبة في ماء مقطر وتم جعلها في حجم يبلغ 1 لتر.

ميتاكاولين ميتاستار 501.

تخليق المحفز الضوئي

للحصول على 60 جرام من المنتج المحفز الضوئي (الذي يحتوي على 50 % من TiO_2 بالوزن) 30 جرام من ميتاكاولين تم عمل معلق منها في 750 مل من المحلول الأساسي المحلول 2 مع تعريضها للتحفيز العنيف. كما أن 420 مل من المحلول 1 يتم تركها للتقطر لفترة زمنية تبلغ 60 دقيقة. كما أنه يتم قياس الرقم الهيدروجيني عند نهاية مرحلة التقطير بحيث يبلغ تقريبا 7 وفي هذه الحالة، يتم إكمال تفاعل التحلل المائي. ويتم فصل ماء التفاعل بواسطة الطرد المركزي (أو الترشيح في حيز من الفراغ). وحتى يمكن التخلص من الأملاح الذائبة يتم إجراء 3 – 5 مراحل للغسيل، كل واحدة في 1.5 لتر من الماء المقطر عند درجة حرارة تبلغ تقريبا

80 درجة مئوية. كما يتم فصل سائل الغسيل بواسطة الترشيح في حيز من الفراغ، أو يفضل من خلال الطرق المركزي باستخدام كمية كبيرة من الطرد المركزي.

ثم يتم تجفيف المساحيق المتبقية في فرن مهوي عند 105 درجة مئوية ثم يمر بعد ذلك بمرحلة تكتل إجبارية خاصة بالمسحوق المتكتل، باستخدام وحدة تجانس دوارة ذات ريش.

وفي النهاية فإنها تمر بمرحلة من المعالجة الحرارية في الهواء في الفرن اللافع عند درجة حرارة تبلغ 650 درجة مئوية لمدة 2.5 ساعة ثم تبع ذلك عملية تبريد سريعة تضع المادة مباشرة في المجفف عند درجة الحرارة المناسبة. المحفز TiO_2 الموجود على ميتاكاولين يتم الحفاظ عليه بعد ذلك، حيث تكون صورة الرسم البلوري للأناتاز أكبر من 90 %.

2-1 ترسيب محلول مائي من كبريتات التيتانيل (STMC01)

مواد التفاعل

محاليل مواد التفاعل المستخدمة في الترسيب تكون على النحو التالي:

المحلول 1: $TiOSO_4$ (محلول من 10 جرام TiO_2 / 100 مل)؛ 345 جرام من $TiOSO_4$ (تيتانيوم (IV) أوكسي كبريتات هيدرات ريديل – دي هاين $TiO_2 \leq 29$ %) مذابا في ماء مقطر وموضوع في حجم يبلغ 1 لتر.

المحلول 2: NH_4HCO_3 2 مولار؛ 158.1 جرام من NH_4HCO_3 (كربونات هيدروجين الأمونيوم – كارلو إربا) مذابا في الماء المقطر وتم وضعه في حجم يبلغ 1 لتر.

- ميتاكاولين ميتاستار 501.

تخليق المحفز الضوئي

للحصول على 60 جرام من المنتج المحفز ضوئيا (الذي يحتوي على 50 % من TiO_2 بالوزن (يتم عمل معلق من 30 جرام ميتاكاولين في 460 مل في المحلول الأساسي 2 ويتم تعريضه إلى التقليب الشديد. 300 مل من المحلول 1 (المادة المنتجة لثاني أكسيد التيتانيوم) يتم تركها للتقطير لفترة زمنية تبلغ تقريبا 60 دقيقة. كما أن الرقم الهيدروجيني المقاس عند نهاية مرحلة التقطير يبلغ تقريبا 7 وفي هذه الحالات، يتم إكمال تفاعل التحلل المائي. كما يتم فصل ماء التفاعل بواسطة الطرد المركزي (أو الترشيح في حيز من الفراغ). وحتى يمكن التخلص من الأملاح الذائبة يتم إجراء مرحلتي غسيل، كل واحدة في 1.5 لتر من الماء المقطر عند درجة حرارة تبلغ تقريبا 80 درجة مئوية. كما يتم فصل سائل الغسيل بواسطة الترشيح في حيز من الفراغ، أو يفضل من خلال الطرق المركزي باستخدام كمية كبيرة من الطرد المركزي.

ثم يتم تجفيف المساحيق المتبقية في فرن مهوي عند 105 درجة مئوية ثم يمر بعد ذلك بمرحلة تكتل إجبارية خاصة بالمسحوق المتكتل، باستخدام وحدة تجانس دوارة ذات ريش. والتحليل الكمي الخاص بالكبريتات على المساحيق التي يتم الحصول عليها يظهر وجود الكمية التي تبلغ أقل من 1 % من SO_3.

وفي النهاية فإنها تمر بمرحلة من المعالجة الحرارية في الهواء في الفرن اللافع عند درجة حرارة تبلغ 650 درجة مئوية لمدة 2.5 ساعة ثم تبع ذلك عملية تبريد سريعة تضع المادة مباشرة في المجفف عند درجة الحرارة المناسبة.

3-1 ترسيب خليط مائي من كبريتات التيتانيل (STMC02)

مواد التفاعل

محاليل مواد التفاعل المستخدمة في الترسيب تكون على النحو التالي:

المحلول 1: $TiOSO_4$ (محلول من 10 جرام TiO_2 / 100 مل)؛ 345 جرام من $TiOSO_4$ (تيتانيوم (IV) أوكسي كبريتات هيدرات ريديل – دي هاين $TiO_2 \leq 29$ %) مذابا في ماء مقطر وموضوع في حجم يبلغ 1 لتر.

المحلول 2: NaOH (14 جرام / 100 مل)؛ 140.0 جرام من NaOH (كريات لامائية من RPE NaOH – كارلو إربا) مذابا في الماء المقطر وتم وضعه في حجم يبلغ 1 لتر.

- ميتاكاولين ميتاستار 501.

تخليق المحفز الضوئي

للحصول على 60 جرام من المنتج المحفز ضوئيا (الذي يحتوي على 50 % من TiO_2 بالوزن (يتم عمل معلق من 30 جرام ميتاكاولين في 300 مل في المحلول الأساسي 2 ويتم تعريضه إلى التقليب الشديد. 300 مل من المحلول 1 (المادة المنتجة لثاني أكسيد التيتانيوم) يتم تركها للتقطير لفترة زمنية تبلغ تقريبا 60 دقيقة. كما أن الرقم الهيدروجيني المقاس عند نهاية مرحلة التقطير يبلغ تقريبا 7 وفي هذه الحالات، يتم إكمال تفاعل التحلل المائي. كما يتم فصل ماء التفاعل بواسطة الطرد المركزي (أو الترشيح في حيز من الفراغ). وحتى يمكن التخلص من الأملاح الذائبة يتم إجراء مرحلتي غسيل، كل واحدة في 1.5 لتر من الماء المقطر عند درجة حرارة تبلغ تقريبا 80 درجة مئوية. كما يتم فصل سائل الغسيل بواسطة الترشيح في حيز من الفراغ، أو يفضل من خلال الطرق المركزي باستخدام كمية كبيرة من الطرد المركزي.

ثم يتم تجفيف المساحيق المتبقية في فرن مهوي عند 105 درجة مئوية ثم يمر بعد ذلك بمرحلة تكتل إجبارية خاصة بالمسحوق المتكتل، باستخدام وحدة تجانس دوارة ذات ريش. والتحليل

الكمي الخاص بالكبريتات على المساحيق التي يتم الحصول عليها يظهر وجود الكمية التي تبلغ أقل من 1 % من SO_3.

وفي النهاية فإنها تمر بمرحلة من المعالجة الحرارية في الهواء في الفرن اللافع عند درجة حرارة تبلغ 650 درجة مئوية لمدة 2.5 ساعة ثم تبع ذلك عملية تبريد سريعة تضع المادة مباشرة في المجفف عند درجة الحرارة المناسبة.

2 – تحضير روابط أسمنتية محفزة ضوئياً

تم إنتاج مجموعة من المستحضرات حتى يمكن الحصول على منتجات محفزة ضوئيا باستخدام نسبة وزنية من TiO_2 / ميتاكاولين تبلغ 20 / 80، و 30 / 70 و 50 / 50.

وقد تم عمل دراسة أخرى على منتج TCMC الذي يحتوي على 50 % من ثاني أكسيد التيتانيوم، مع تعريض المساحيق التي تم الحصول عليها، بعد التجفيف عند 100 درجة مئوية إلى درجات حرارة تبلغ 250، 350، 450، 550، 650 درجة مئوية، حيث تم تحضير روابط أسمنتية محفزة بالحرارة في المعمل بواسطة خلط أسمنت إيطالي أبيض من النوع 52.5 من منتجات الأسمنت الخاصة بـــ Rezzato (Italbianco)، مع المساحيق المحفزة ضوئيا المحضرة. والمنتج الذي تم الحصول عليه من خلال المعالجة الحرارية عند 650 درجة مئوية تم استخدامه في إنتاج الروابط التي تحتوي على نسب تبلغ 0.1، 0.3، 0.5، 1.0، 1.5، 2.0، 2.5، 3.3، 4.0 % من TiO_2 نسبة بالأسمنت، بينما المنتجات التي تم الحصول عليها في درجة حرارة 100، 250، 450، 550 درجة مئوية تم استخدامها لإنتاج الأسمنت الذي يحتوي على 3.3 % من TiO_2.

تم أيضا تحضير المحفز للمقارنة من المحلول المائي من $Ti\ Cl_4$ على دعائم الألومنيا والكاولين، على الترتيب.

3 – الاختزال طبقا لنسبة TiO_2 في الأسمنت

تم استخدام الأسمنت المحفز ضوئيا المحضر مسبقا لإنتاج عينات من الملاط (CEN, UNI EN 196-1)، الذي تم تحضيره في قوالب لها أشكال دائرية (بمحيط 808 ملم وبارتفاع يبلغ 10 ملم)، مع خلط 450 جرام من الأسمنت و TiO_2 على ميتاكاولين، بنسبة وزن تبلغ 50 /50 بالوزن مع معالجة حرارية عند 650 درجة مئوية، مع إضافة 1350 جرام من الرمال الخاملة، و225 جرام من الماء. وبعد المعالجة لمدة 28 يوما في درجة حرارة يتم التحكم فيها وظروف محددة خاصة بالرطوبة (درجة الحرارة = 20 درجة مئوية، ورطوبة أكبر من 95 %) فإن العينة يتم تعريضها إلى اختبارات تقييم أسمنتية محفزة ضوئيا، تقيس مستويات الانخفاض لـــ NO (UNI standard11247:2007). كما أن النتائج التي يتم الحصول عليها طبقا لنسبة TiO_2 في الأسمنت يتم عرضها في الجدول 1 أدناه:

الجدول 1:

TiO_2 (نسبة وزن في الأسمنت)	عدم وجود اختزال عند 30 دقيقة (%)	عدم وجود اختزال عند 60 دقيقة (%)
0.1	17	29
0.3	29	48
0.5	28	54
1	54	82
1.5	56	82
2	56	83
2.5	67	91
3.3	79	97
4	81	98

يظهر الجدول أعلاه أنه من خلال زيادة نسبة TiO_2 في الأسمنت، بنفس المادة الحاملة، فإن اختزال NO عند 60 دقيقة يصل إلى مستويات تزيد عن 90 % لمحتوى TiO_2 يبلغ تقريبا 2.5 %. ولهذا السبب، فإنه حتى عند استخدام محتوى محفز قليل، يتم الحصول على مستويات اختزال مرتفعة من NO.

4 – الاختزال طبقا للمعالجة الحرارية الخاصة بالتركيبة

في الاختبار الثاني، تم قياس نسبة اختزال NO في الملاط التي تحتوي على عينات مختلفة من محفز TiO_2 على ميتاكاولين بنسبة وزنية تبلغ 50 / 50 %، حيث تم تعريض التركيبة إلى المعالجات الحرارية عند درجات حرارة مختلفة، وفي مدى يتراوح بين 100 و 650 درجة مئوية. والنتائج التي تم الحصول عليها تم عرضها في الجدول 2. كما أن النشاط المحفز الناتج بالنسبة لجميع العينات التي تم اختبارها، كان له مستويات ممتازة بالنسبة للعينات التي تمت معالجتها عند درجات حرارة أعلى من 350 درجة مئوية.

الجدول 2

درجة حرارة مئوية	TiO_2 (نسبة الوزن في الأسمنت)	اختزال NO عند 30 دقيقة (نسبة)	اختزال NO عند 60 دقيقة (نسبة)
100	3.3	27	45
250	3.3	35	58
350	3.3	68	89
450	3.3	67	88
550	3.3	73	92
650	3.3	79	97

وعن طريق اختيار درجة حرارة تبلغ 400 درجة مئوية لمعالجة TiO_2 (50 %) / تركيبة ميتاكاولين، تم إنتاج مجموعة من عينات الملاط التي تحتوي على 0.5، و1.0 و2.0 و3.0 و4.0 % من TiO_2. كما أن نتائج اختبارات اختزال NO تم عرضها في الجدول 3 وتتوافق مع النشاط الحفزي الضوئي المرتفع الخاص بالتركيبة.

الجدول 3

درجة حرارة مئوية	TiO_2 (نسبة الوزن في الأسمنت)	اختزال NO عند 30 دقيقة (نسبة)	اختزال NO عند 60 دقيقة (نسبة)
400	0.5	33	54
400	1	39	63
400	2	66	89
400	3	68	90
400	4	74	93

5 – الاختزال طبقا لنوع المادة الحاملة

في اختبار آخر، تم قياس نسبة اختزال NO على الملاط الذي يتم الحصول عليه من العينات التي احتوت 3.3 % من TiO_2 حيث تم وضع TiO_2 على المواد الحاملة التي بها مواد معدنية مختلفة: ميتاكاولين، وكاولين وألومينا. وقد تم تنفيذ اختبار مناظر على الملاط المحتوي على كمية مكافئة من TiO_2 غير موضوع على مادة حاملة، على وعلى أناتاز TiO2 التجاري الذي له نشاط حفزي ضوئي كبير (PC105)، و TiO_2 تم تحضيره باستخدام طريقة المحفز الموضحة في الجداول السابقة، ولكن لم يتم وضعه على مادة حاملة. كما أن النتائج الموضحة في الجدول 4

تظهر أن المنتج الوارد في الاختراع الحالي على مادة حاملة من ميتا كاولين كان قادرا على توفير تأثير حفزي ضوئي أكبر على خلائط TiO_2 والأسمنت الفعلي. كما أن العينات المرجعية التي تحتوي على TiO_2 على كاولين (TCKA01) أو مادة حاملة من ألومينا (TCAL01)، قد أظهرت نشاط حفزي ضوئي أقل. وقد أظهر ذلك أن الرابطة بين TiO_2 والمادة الحاملة غير جيدة بالنسبة للنشاط المحفز ضوئيا في ذاته، وأن هذه المواد فقط الموجودة على مادة حاملة من ميتا كاولين قد أظهرت تحسنا واضحا بالمقارنة بالمنتجات غير الموجودة على مادة حاملة.

الجدول 4

تركيبة محفزة ضوئيا	TiO_2 (نسبة وزن في الأسمنت)	اختزال NO عند 30 دقيقة (%)	اختزال NO عند 60 دقيقة (%)
TiO_2 على ميتاكاولين TCMC	3.3	79	97
TiO_2 على كاولين TCKA-01	3.3	35	63
TiO_2 على ألومينا TCAL –01	3.3	55	77
TiO_2 PC 105 بدون مادة حاملة	3.3	60	86
TiO_2 su ميتاكاولين بدون مادة حاملة	3.3	67	89

6 – تحليل التخطيط الضوئي

تم عمل تحليل لصور SEM مأخوذة بالميكروسكوب الإلكتروني، من تركيبات مختلفة مستخدمة في الجدول 4. كما أن الصور الموضحة في الأشكال 1 إلى 3 تظهر اختلافات واضحة في البنية الفعلية الخاصة بالتركيبات التي يتم فحصها، في حالة الألومينا، بلورات TiO_2 المتكونة في التجاويف (ذات المسام الدقيقة) من الرقاقات، في حالة الميتاكاولين، فإن TiO_2 يغلف حبيبات المادة الحاملة من الخارج، كما أن العينة الموجودة على الكاولين تظهر بنية وسيطة. ويظهر الشكلان 4 و5 الصور التي تم أخذها باستخدام ميكروسكوب TEM من تركيبة TiO2 / ميتاكاولين (50 / 50) أخرى طبقا للاختراع الحالي. وتظهر هذه الصور كيفية وجود TiO_2 في الجسيمات المتكتلة في الكتل التي تكون بحجم الميكرو، كما يمكن ملاحظة مساحيق TiO_2. وبدون الرغبة في الارتباط بالناحية النظرية، فإنه يتم اعتبار أن تعديل التصاق TiO_2 على المادة الحاملة على النحو الموضح في الأشكال 1 – 5 يساهم في تحسين النشاط المحفز ضوئيا الذي يتم الحصول عليه من الميتاكاولين.

عناصر الحماية

1 – استخدام تركيبة لتحضير روابط هيدلوليكية، أو منتجات جافة مخلوطة مسبقا، أو تركيبات أسمنتية أو منتجات أسمنتية ذات نشاط محفز ضوئيا، حيث تشتمل التركيبة المذكورة على ثاني أكسيد التيتانيوم مرتبطة مع مادة حاملة من ميتا كاولين بالمعالجة الحرارية.

2 – الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث يتميز بأن التركيبة المذكورة تشتمل على 50 % بالوزن من ثاني أكسيد التيتانيوم و50 % بالوزن من ميتاكاولين.

3 – الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث يتميز بأنه يشتمل على 20 % بالوزن من ثاني أكسيد التيتانيوم و80 % بالوزن من ميتاكاولين.

4 – الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث يتميز بأن التركيبة المذكورة تشتمل على 30 % بالوزن من ثاني أكسيد التيتانيوم و70 % بالوزن من ميتاكاولين.

5 – الاستخدام طبقا لعناصر الحماية من 1 إلى 4، يتميز بأن التركيبة المذكورة من ثاني أكسيد التيتانيوم تكون بشكل سائد في صورة بلورية أناتاز.

6 – الاستخدام طبقا لعناصر الحماية من 1 إلى 5 حيث ثاني أكسيد التيتانيوم به سطح BET محدد يتراوح بين 5 و 350 متر مربع/ جرام.

7 – الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث التركيبة الأسمنتية المذكورة هي عبارة عن معجون.

8 – الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث التركيبة الأسمنتية المذكورة هي عبارة عن ملاط.

9 - الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث التركيبة الأسمنتية المذكورة هي عبارة عن خرسانة.

10 - الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 1، حيث يتم تنفيذ المعالجة الحرارية المذكورة في درجة حرارة تتراوح بين 300 درجة مئوية و700 درجة مئوية.

11 - الاستخدام طبقا لعنصر الحماية 10، حيث يتم تنفيذ المعالجة الحرارية المذكورة في درجة حرارة تتراوح بين 350 درجة مئوية و650 درجة مئوية.

12 - الاستخدام طبقا لعنصري الحماية 1 و10، حيث يتم تنفيذ المعالجة الحرارية بين ساعة وخمس ساعات .

13 - رابط محفز ضوئيا، يشتمل على تركيبة طبقا لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، في خليط مع رابط هيدروليكي.

14 - الرابط طبقا لعنصر الحماية 13، حيث يتميز بأنه يشتمل على ثاني أكسيد التيتانيوم بين 0.1 إلى 10 % نسبة بالوزن .

15 - الرابط طبقا لعنصر الحماية 14، حيث يتميز بأنه يشتمل على ثاني أكسيد التيتانيوم بين 0.1 إلى 4 % بالوزن .

16 - الرابط طبقا لعنصر الحماية 15، حيث يتميز بأنه يشتمل على 3.3% من TiO_2 بالوزن .

17 - – الرابط طبقا لأي من العناصر من 13 إلى 16، يتميز بأن الرابط الهيدروليكي يكون أسمنتي أو من الحجر الجيري.

18 – منتج جاف مخلوط مسبقا، حيث يتميز بأنه يشتمل على رابط طبقا لواحد أو أكثر من عناصر الحماية من 13 إلى 17، ومواد متكتلة وإضافات أسمنتية.

19 - تركيبة أسمنتية تشتمل على تركيبة محفزة ضوئيا طبقا لواحد أو أكثر من العناصر

السابقة.

20 – تركيبة طبقا لعنصر الحماية 19، تتميز بأنها عبارة عن معجون، أو ملاط أو خرسانة.

21 – طريقة لتحضير تركيبة طبقا لواحد أو أكثر من عناصر الحماية السابقة، تشتمل على خطوة توفير اتصال تبادلي بين مادة حاملة من الميتاكولين وثاني أكسيد التيتانيوم أو واحدة من المواد المنتجة لها، وذلك لربطها بواسطة المعالجة الحرارية.

22 – الطريقة طبقا لعنصر الحماية 21، حيث تتميز بأن المنتج الذي يتم الحصول عليه من الاتصال المذكور يتعرض لمعالجة حرارية عند درجة حرارةتتراوح بين 300 و700 درجة مئوية، وذلك لفترة زمنية تتراوح بين ساعة وخمس ساعات.

23 – منتج أسمنتي محفز ضوئيا تم الحصول عليه من تركيبة أسمنتية طبقا لعنصر الحماية 19.

24 – منتج طبقا لعنصر الحماية 23، تم اختياره من بين العناصر الهندسية، وكتل التعبيد، ومنتجات سطح الطريق، أو الأنفاق أو الوحدات المستخدمة في أسقف مرابض السيارات، أو أحجار التعبيد، أو الكتل أو الطوب أو النوافير أو كراسي الجلوس أو العناصر الأثرية.

25 – طريقة خاصة باختزال الملوثات الموجودة في البيئة، والتي تتميز بتعريض واحد أو أكثر من المنتجات الواردة في عنصري الحماية 23 و24 للبيئة المذكورة في وجود الضوء والهواء.

26 – الطريقة طبقا لعنصر الحماية 25، حيث الملوثات المذكورة يتم اختيارها من بين المواد عديدة التكثف العطرية، والألدهايدات، وسناج PM10 المركز وأكاسيد النيتروجين

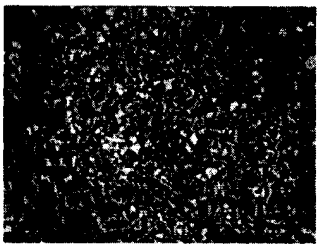
3 (NO_x) وأكاسيد الكبريت (SO_x).

5

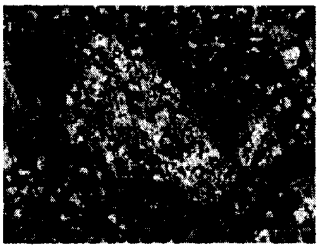
10

15

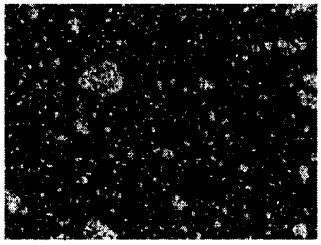
20



الشكل ١



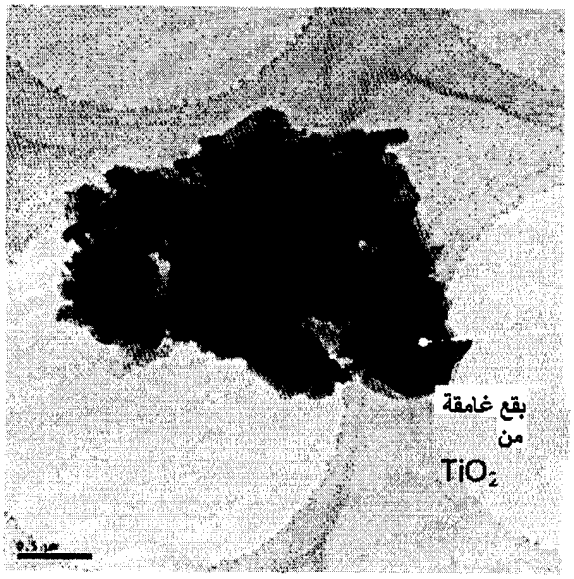
الشكل ٢



الشكل ٣

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	2	رقم اللوحة	1
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			

الشكل ٥



الشكل ٤

أصل			
اسم الطالب			
عدد اللوحات	2	رقم اللوحة	2
رقم الطلب/التاريخ/الساعة			
توقيع الوكيل / الطالب			