

Efektywność fotokatalitycznego rozkładu NO_x przez kompozyty cementowe z TioCem[®] w różnych warunkach środowiskowych

Streszczenie

W większości przypadków kompozyty cementowe z dodatkiem TiO_2 wykazują znacznie niższą efektywność rozkładu NO_x w warunkach rzeczywistych, niż wynika to z badań laboratoryjnych. Dodatkowo obserwuje się dalsze pogorszenie właściwości fotokatalitycznych po dłuższym okresie użytkowania. W pracy przedstawiono badania oceny spadku efektywności rozkładu NO_x przez kompozyty cementowe z dodatkiem TiO_2 po karbonatyzacji związanej z symulowaną ekspozycją środowiskową. Autorzy wskazali na istotny wpływ wilgotności na poziom aktywności fotokatalitycznej kompozytów przed i po karbonatyzacji. Postuluje się, że zmiany są spowodowane zarówno postępującym zagęszczaniem osnowy przez produkty hydratacji, jak i jednoczesną depozycją węglanu wapnia na powierzchni materiału.

Słowa kluczowe:

TioCem, NO_x , kompozyty, cement, karbonatyzacja, fotokataliza

Abstract

In most cases, cement composites with the addition of TiO_2 show a much lower efficiency of NO_x decomposition in real conditions than it results from laboratory tests. Additionally, a further deterioration of the photocatalytic properties is observed after a long period of use. The paper presents studies of the reduction of NO_x decomposition efficiency by cement composites with TiO_2 addition after carbonation associated with simulated environmental exposure. The authors indicated a significant influence of humidity on the level of photocatalytic activity of composites, also before and after carbonation. It is postulated that the changes are caused both by the progressive compaction of the matrix by the hydration products and the simultaneous deposition of calcium carbonate on the material surface.

Keywords:

TioCem, NO_x , composites, cement, carbonation, photocatalysis

1. Wprowadzenie

Rozwój miast powoduje coraz większe zanieczyszczenie środowiska naturalnego. Nieodpowiedzialna eksploatacja środowiska na dużą skalę niekorzystnie wpływa na florę, faunę i klimat, powodując jego ocieplenie, co ma już widoczne skutki. Ogromnym problemem związanym z zanieczyszczeniem środowiska jest znaczne pogorszenie jakości powietrza spowodowane emisją związków szkodliwych dla zdrowia z różnych sektorów przemysłu i transportu. Na całym świecie, zwłaszcza w dużych aglomeracjach miejskich, jakość powietrza pozostawia wiele do życzenia, a emisja niebezpiecznych substancji od kilku lat gwałtownie wzrasta. Oprócz drobnego pyłu PM_{10} i $\text{PM}_{2,5}$ (smogu), tlenki siarki (SO_2), tlenek i dwutlenek węgla (CO , CO_2), ozon (O_3), lotne związki organiczne i szkodliwe tlenki azotu (NO_x) odpowiadają za wysokie zanieczyszczenie powietrza. Zarówno tlenki azotu, jak i lotne związki organiczne są prekursorami

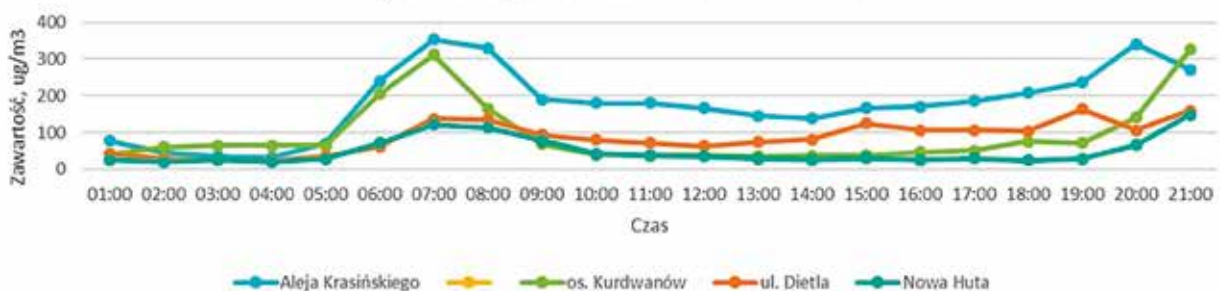
szkodliwego ozonu powstającego na poziomie gruntu oraz pozostałych składników tzw. smogu letniego. Reakcje fotochemiczne powstałe w wyniku działania promieniowania UV na tlenki azotu prowadzą do powstania smogu fotochemicznego, który jest zanieczyszczeniem wtórnym o dużym zasięgu, dotykającym również obszary wiejskie, często położone daleko od obszaru emisji pierwotnej [1].

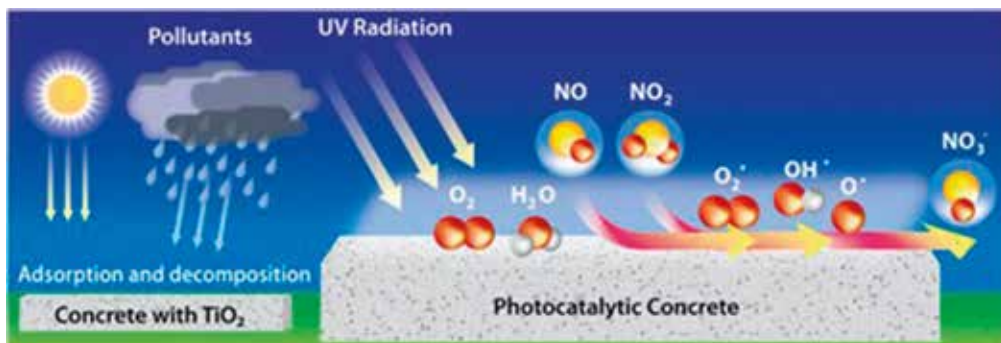
Tlenki azotu mają szczególnie negatywny wpływ na zdrowie człowieka, działając krótkotrwale. Tlenki podrażniają spojówki i błony śluzowe nosa i gardła oraz podrażniają układ oddechowy. U osób chorujących na astmę NO_2 może zwiększać reaktywność oskrzeli, zwiększać podatność na infekcje dróg oddechowych i prowadzić do przewlekłego zapalenia oskrzeli, zwłaszcza u dzieci [3]. Skutki długotrwałego narażenia na tlenki azotu mogą być znacznie poważniejsze. Istnieją podstawy naukowe, które przypisują tlenkom azotu rozwój poważnych chorób, takich jak choroby układu krążenia, astma oskrzelowa, przewlekłe choroby płuc czy nowotwory, zwłaszcza płuc i piersi. Jest to bardzo aktualny problem, zwłaszcza w dużych aglomeracjach miejskich i prawdopodobnie będzie się nasilał w najbliższej przyszłości. Przyjmuje się, że tylko w Polsce liczbę zgonów przypisywanych długotrwałemu narażeniu na tlenki azotu wynosi około 1,5 tys. rocznie. Kolejnym niepokojącym faktem jest to, że NO_x są prekursorami związków rakotwórczych powstających w glebach, które następnie dostają się do żywności.

Głównym źródłem tlenków azotu przedostających się do atmosfery jest energetyka przemysłowa, przemysł chemiczny, wysokotemperaturowe procesy technologiczne oraz transport. Szacuje się, że ponad 1/3 emisji NO_x w Polsce pochodzi z ruchu drogowego (2017) [4]. Efekt ten wynika z szybkiego tempa rozwoju przewozów towarowych, które w latach 1995-2009 wzrosły o 31% w krajach UE, podczas gdy drogowy transport pasażerski wzrósł o 21%. W Polsce udział tego typu przewozów wzrósł o 57% w latach 2008-2017 [5]. O ile sam transport nie jest aż tak dużym problemem, o tyle silniki montowane w nowych samochodach

Rys. 1. Przykładowy zapis stężenia NO_x na dwóch ulicach w centrum Krakowa i dwóch dzielnicach satelitarnych (system automatyczny, 23.04.2019, limit: godzinowy $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, średnioroczny $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$)

Stacje automatyczne Kraków 23.04.2019 - NO_x



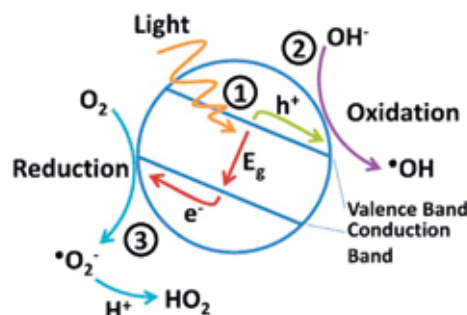


Rys. 2. Mechanizm rozkładu zanieczyszczeń przez fotokatalityczny beton [1, 2]

opuszczających fabryki pozostawiają wiele do życzenia. Z badań ICCT wynika, że dopuszczalną emisję NO_x w warunkach rzeczywistych przekracza około połowa z nich. Około 45% badanych samochodów z silnikiem Diesla (dla których zadeklarowano zgodność z wymaganiami EURO 6 tj. emisja na poziomie 0,08 g/km) emituje nawet 0,5 g NO_x/km [6]. Najgorsze nowe samochody przekroczyły europejskie standardy 18 razy. Szacuje się, że emisja związana z przewozem jednego pasażera wynosi około 10 kg NO_x na rok.

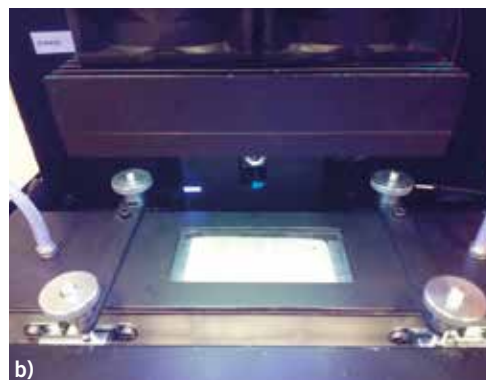
Maksymalne dopuszczalne średnie wartości NO_x zostały określone przez dyrektywy europejskie, ale dane z automatycznych stacji mierzących średnie stężenie zanieczyszczeń w miastach nie są optymistyczne. Przykładowo w 2015 r. do oceny średnich rocznych i godzinowych stężeń NO₂ w Polsce wykorzystano wyniki pomiarów przeprowadzonych w 12 aglomeracjach miejskich i 18 dużych miastach. Pomiarów przeprowadzono w 63 stacjach, w miastach o liczbie mieszkańców powyżej 100 tys. [7]. Średnie roczne wartości stężeń uzyskane z pomiarów wahały się od 8 do 63 μg/m³. Np. w najgorszym przypadku w Krakowie dopuszczalne roczne stężenie NO₂ przekracza około 1,5×, dla którego norma nie dopuszcza przekroczeń. Jeszcze mniej optymistyczne są godzinowe pomiary stężenia NO_x wykonywane przez stacje automatyczne. Z danych zebranych z ogólnodostępnej bazy automatycznego systemu monitoringu wynika, że dopuszczalny poziom NO_x w godzinach szczytu jest trwale przekroczony przez wiele godzin.

Podobnie sytuacja wygląda w wielu krajach świata. Tak ogromny wzrost zanieczyszczenia środowiska, zwłaszcza w dużych ośrodkach miejskich, oraz wpływ innej działalności człowieka, prowadzący do zaburzeń w funkcjonowaniu ekosystemów, doprowadziły do wzrostu świadomości społecznej w zakresie ochrony przyrody i lepszego zrozumienia konsekwencji działalności człowieka. Dlatego w dobie stale rozwijającego się przemysłu coraz większą wagę przywiązuje się do poszukiwania nowoczesnych materiałów przyjaznych dla środowiska, zdolnych do redukcji zanieczyszczeń. Znane są dwa główne sposoby ograniczania zanieczyszczenia NO_x – pierwszy to redukcja emisji (modyfikacja lub optymalizacja procesu spalania paliwa, zastosowanie katalizatorów) oraz drugi to redukcja istniejących zanieczyszczeń poprzez ich rozkład fotokatalityczny wywołany promieniowaniem UV pochodzącym z widma słonecznego. Najbardziej obiecującą grupą materiałów do fotokatalitycznego rozkładu NO_x są materiały budowlane



lane na bazie cementu (zaprawy i beton) z dodatkiem fotokatalizatorów (TiO₂, ZnS, CdS, ZnO, ZrO₂, SnO₂). Ze względu na swoje właściwości i wysoką stabilność chemiczną jednym z najczęściej stosowanych w kompozytach cementowych jest nanometryczny anataz lub jego mieszanina z rutylem (TiO₂) [8]. Mechanizm fotokatalityczny TiO₂ jest dobrze znany i udokumentowany. Dodatkową korzyścią jest zjawisko superhydrofilowości występujące na jego powierzchni. Właściwość ta jest bardzo korzystna ze względu na efekt samooczyszczania, który wykorzystuje naturalne opady deszczu i światło słoneczne do utrzymania powierzchni w czystości [9, 10]. Główną zaletą fotokatalitycznego utleniania jest całkowity rozkład szkodliwych związków chemicznych na proste związki nieorganiczne i wodę, a także jony nieorganiczne nieszkodliwe dla środowiska [11]. Usytuowanie fotokatalitycznych materiałów budowlanych blisko źródła powstawania NO_x (droga, chodniki i elementy infrastruktury drogowej) jest skuteczną metodą zmniejszania jego stężenia w powietrzu [12]. Proces rozkładu zanieczyszczeń rozpoczyna się, gdy tlenki azotu zaadsorbowane z powietrza przemieszczają się do powierzchni fotokatalitycznej. Kiedy promieniowanie UV dociera do tej powierzchni, rodniki hydroksylowe są generowane przez obecność TiO₂. Mechanizm ten w przypadku tlenku azotu dzieli się na dwa etapy: pierwszy zaadsorbowany NO jest utleniany do NO₂ a następnie zarówno zaadsorbowany z powietrza, jak i powstały w wyniku utleniania NO jest utleniany do jonów azotanowych (NO₃⁻) ze względu na wysoki potencjał redoks rodników hydroksylowych [14]. Powstałe jony reagują z parą wodną z powietrza lub wody deszczowej, tworząc kwas azotowy. Następnie w wyniku reakcji z jonami wapnia z matrycy cementowej tworzy azotany wapnia i inne rozpuszczalne sole wymywane przez opady deszczu.

Rys. 3. Stanowisko badawcze do badania zdolności do fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń powietrza. a) widok ogólny, b) próbka zaprawy w czasie badania



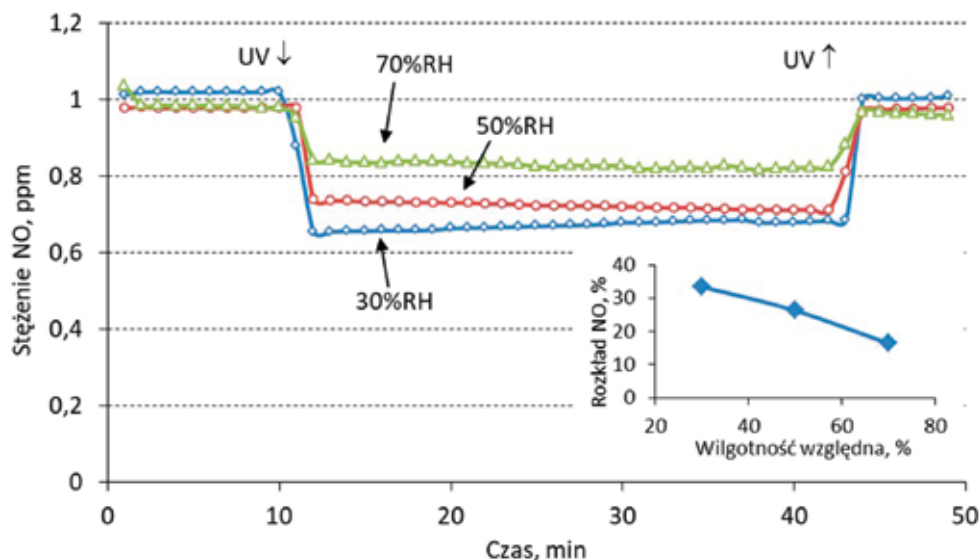
Wymywanie azotanów z powierzchni wzmacnia efekt superhydrofilowy. Na nanometrycznych ziarnach TiO_2 woda jest rozpraszana na cienką warstwę (mały kąt zwilżania), co umożliwia penetrację pomiędzy powierzchnią matrycy cementowej a zaadsorbowanymi produktami reakcji i zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami [15].

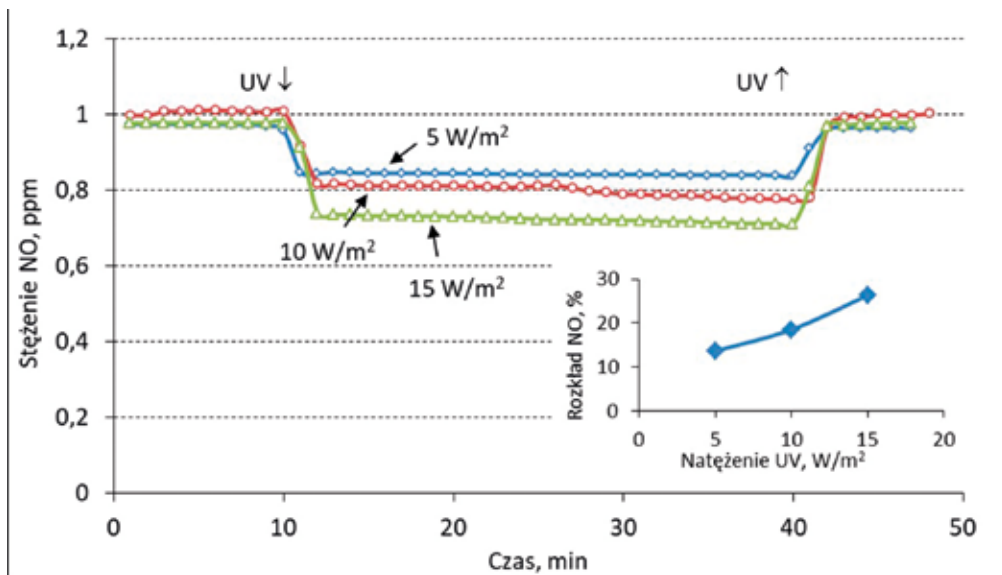
Wyniki dotychczasowych badań prowadzonych w warunkach środowiskowych pozwalają stwierdzić, że materiały fotokatalityczne na bazie cementu z dodatkiem TiO_2 mogą skutecznie przyczynić się do usuwania ze środowiska szkodliwych substancji organicznych i nieorganicznych, zwłaszcza NO_x generowanych przez silniki samochodowe [1, 16-17]. Kompozyty cementowe z dodatkiem TiO_2 są materiałem stosunkowo nowym i trudno znaleźć obszerne wyniki badań, zwłaszcza po dłuższym okresie eksploatacji w warunkach rzeczywistych. W wielu przypadkach przeniesienie badań laboratoryjnych do rzeczywistej eksploatacji w środowisku jest niejednoznaczne [1]. Zwykle, w przeciwieństwie do badań laboratoryjnych, w warunkach rzeczywistych obserwuje się znacznie niższą

wydajność procesu fotokatalizy. Z czasem eksploatacji maleje również efektywność rozkładu zanieczyszczeń. Istotny wpływ na zdolność do fotokatalitycznego rozkładu tlenków azotu zawartych w powietrzu ma jego wilgotność [1, 18-20]. Jednak mechanizm pogorszenia wydajności fotokatalitycznego rozkładu w funkcji wilgotności jest różnie wyjaśniany (np. efekt konkurencyjnej adsorpcji wody w stosunku do zanieczyszczeń, efekt absorpcji i rozpraszania części promieniowania przez film wody) i nie jest w pełni zrozumiały.

Teoretycznie powierzchnia fotokatalityczna powinna zachowywać swoją aktywność przez bardzo długi czas. TiO_2 uczestniczy w procesie utleniania jako fotokatalizator i nie jest zużywany w reakcjach. W rzeczywistych warunkach występuje mieszanina różnych zanieczyszczeń, więc efekty mogą się nakładać lub wzmacniać synergistycznie. Niemniej jednak obserwacje te często nie zostały potwierdzone badaniami laboratoryjnymi lub terenowymi [16]. Z kolei według pracy [1] kostka brukowa wykonana z cementu fotokatalitycznego po 5 latach zachowuje wysoką skuteczność oczyszczania powietrza, zwłaszcza po jej mechanicznym oczyszczeniu. W innych badaniach zaobserwowano spadek efektywności rozkładu zanieczyszczeń, spowodowany przyleganiem do powierzchni drobnego pyłu, smarów, mikroorganizmów, oleju silnikowego czy soli stosowanej do odładzania nawierzchni drogowej [18, 21]. Niektórzy autorzy przypisują spadek aktywności fotokatalitycznej również akumulacji produktów reakcji utleniania

Rys. 4. Wpływ wilgotności na efektywność rozkładu fotokatalitycznego NO przez zaprawę cementową z TiO_2 przy natężeniu promieniowania $UV=15\text{ W/m}^2$





Rys. 5. Wpływ natężenia promieniowania na efektywność rozkładu fotokatalitycznego NO przez zaprawy cementowe z TiO₂ przy stałej wilgotności względnej powietrza 50%

i produktów o wyższym współczynniku adsorpcji oraz osadzeniu się ich na powierzchni, co blokuje dostęp zanieczyszczeń, ale też promieniowania UV, do TiO₂ [22, 25]. W pracach [23-24] po kilku miesiącach eksploatacji zaobserwowano 30-50% spadek skuteczności usuwania zanieczyszczeń, a nawet mycie powierzchni nie spowodowało poprawy skuteczności. Spadek ten przypisywano osadzeniu się kurzu i mikroorganizmów. Niektóre badania pokazują też, że intensywne czyszczenie powierzchni ponownie poprawia efektywność fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń na poziomie zbliżonym do pierwotnego [18, 25-26], ale sugerowano również niekorzystny efekt związany z karbonatyzacją betonu [27]. W większości prac główny nacisk kładziony jest na kontaminację powierzchni, przy czym wyniki prezentowane w literaturze są niejednoznaczne i często niespójne. Równocześnie do rozkładu NO_x przebiegają inne procesy rozkładu, np. SO₂ [28, 29]. Poziom fotokatalitycznego rozkładu SO₂ przez kompozyty cementowe na bazie TiO₂, podobnie jak NO_x, zmniejsza się z czasem [30]. Ostatnio pojawiły się badania sugerujące, że efektywność rozkładu poszczególnych gazów zależy od ich wzajemnych relacji. Podkreśla się ważną rolę tlenu w procesie utleniania oraz wpływ wilgotności powietrza [31].

2. Metody badań

W pracy badaniu poddano serię zapraw o stosunku piasku do cementu 3:1 oraz w przypadku badania wpływu karbonatyzacji na efektywność rozkładu fotokatalitycznego NO – stwardniały zaczyn cementowy. Wykorzystano cement TioCem® i piasek normowy zgodny z PN-EN 196-1. Współczynnik w/c we wszystkich przypadkach wynosił 0,50, a wymiary próbek 50×100×10 mm. Próbki dojrzewały przez 28 dni w wodzie o temperaturze otoczenia. Po tym czasie próbki wstępnie osuszono, wyszlifowano ich większą powierzchnię na tarczy polskiej celem wyeliminowania efektu wydzielania mleczka cementowanego, po czym kondycjonowano w warunkach pozwalających na ustabilizowanie się wilgotności odpowiadającej względnej wilgotności powietrza w czasie badania rozkładu fotokatalitycznego, tj. 50% i 70%. W przypadku

zaczynów cementowych nie szlifowano powierzchni próbek przed kondycjonowaniem i karbonatyzacją. Karbonatyzację prowadzono w komorze karbonatyzacyjnej przez dwa miesiące przy stężeniu CO₂ równym 3%.

W prezentowanej pracy skupiono się wyłącznie na zdolności do rozkładu fotokatalitycznego tlenków azotu przez kompozyty cementowe. Badania przeprowadzono w prototypowym stanowisku badawczym, zbudowanym w Katedrze Technologii Materiałów Budowlanych WIMiC AGH. Ogólny wygląd stanowiska oraz widok komory pomiarowej przedstawia rys. 3.

Stanowisko składa się z zestawu butli z reduktorami dwustopniowymi (syntetyczne powietrze, gaz wzorcowy NO), nawilzacza, modułu sterowanych elektronicznie masowych regulatorów przepływu MKS (osobno dla powietrza suchego i wilgotnego, gazu wzorcowego), komory mieszającej, lampy UVA o długości fali 365 nm i regulowanym natężeniu, bloku pomiaru ilości gazów, wilgotności i ich temperatury, bloku akwizycji danych gromadzącego wszystkie istotne parametry procesu oraz chemiluminescencyjnego analizatora tlenków azotu AC32M (Environnement SA). Komora zapewnia ustabilizowany, ale przede wszystkim laminarny przepływ gazów nad powierzchnią badanych próbek. Komora badań jest dodatkowo termostatawana i ma możliwość jednoczesnej analizy innych gazów lub ich mieszaniny. W prezentowanej pracy wykorzystano NO jako gaz wzorcowy. Badania prowadzono przy przepływie całkowitym gazów równym 1,0 dm³/min, wilgotności względnej powietrza w zakresie 30-70%, stężeniu NO równym 1,0 ppm oraz przy natężeniu promieniowania UVA (365 nm) w zakresie 5-15 W/m². Wyniki stanowią średnią z co najmniej 3 oznaczeń.

3. Wyniki

Przykładowy przebieg zmian stężenia NO w czasie oświetlania próbki zaprawy cementowej lampą UVA w funkcji wilgotności względnej powietrza przedstawiono na rysunku 4. Na wykresie zaznaczono moment włączenia i wyłączenia lampy UV, czemu odpowiada skokowa zmiana rejestrowanych zmian stężenia gazu.

W czasie pomiaru zapewniony był przepływ laminarny mieszaniny gazów nad powierzchnią próbki i stałe natężenie promieniowania UV. Wraz ze wzrostem zawilgocenia powietrza efektywność rozkładu fotokatalitycznego NO wyraźnie spada, prawie dwukrotnie, z poziomu ponad 32% do wartości średniej, około 18%. Zmiana poziomu rozkładu NO w badanym zakresie przyjmuje charakter monotoniczny. Pomiar zawartości NO ograniczono do poziomu 70% wilgotności względnej, z uwagi na ograniczenia stosowanej metody pomiarowej. Pomiar metodą chemiluminescencyjną krzyżową przy wilgotności większej niż 70% obarczony jest dużym błędem z uwagi na konieczność osuszenia strumienia gazów już w analizatorze przed komorą ozonacyjną.

Na rysunku 5 przedstawiono wpływ natężenia promieniowania UV na zdolność do fotokatalitycznego rozkładu NO przez zaprawę cementową z TioCem® przy stałej wilgotności powietrza. Ze względu na istotny wpływ wilgotności na zdolność rozkładu w czasie pomiaru zapewniono jej stabilny poziom. Rejestrowane zmiany wilgotności nie przekraczały poziomu 1% RH w czasie całego badania.

Wpływ promieniowania UV na zdolność do rozkładu NO szczególnie uwidacznia się przy dużym jego natężeniu. Poziom 10 W/m² uznawany jest za referencyjny w większości badań i odpowiada w przybliżeniu natężeniu promieniowania słonecznego w letni, bezchmurny dzień. Jednak przy bezchmurnym niebie w okresie letnim natężenie promieniowania UVA może znacznie przekroczyć ten poziom i dochodzić do 15 W/m². Poziom 5 W/m² odpowiada w przybliżeniu promieniowaniu UVA w pogodny dzień z częściowym zachmurzeniem nieba.

Wzrost natężenia promieniowania przy stałej wilgotności jest czynnikiem najbardziej wpływającym na chwilowe zmiany zdolności do fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń powietrza. Przy zwiększeniu promieniowania z 5 do 15 W/m² efektywność rozkładu wzrosła dwukrotnie. W tym kontekście, w warunkach rzeczywistych eksploatacji budowlanych materiałów fotokatalitycznych dochodzi dodatkowy czynnik związany z częściowym i/lub chwilowym przestaniem powierzchni aktywnej, zabrudzeniem powierzchni oraz kątem

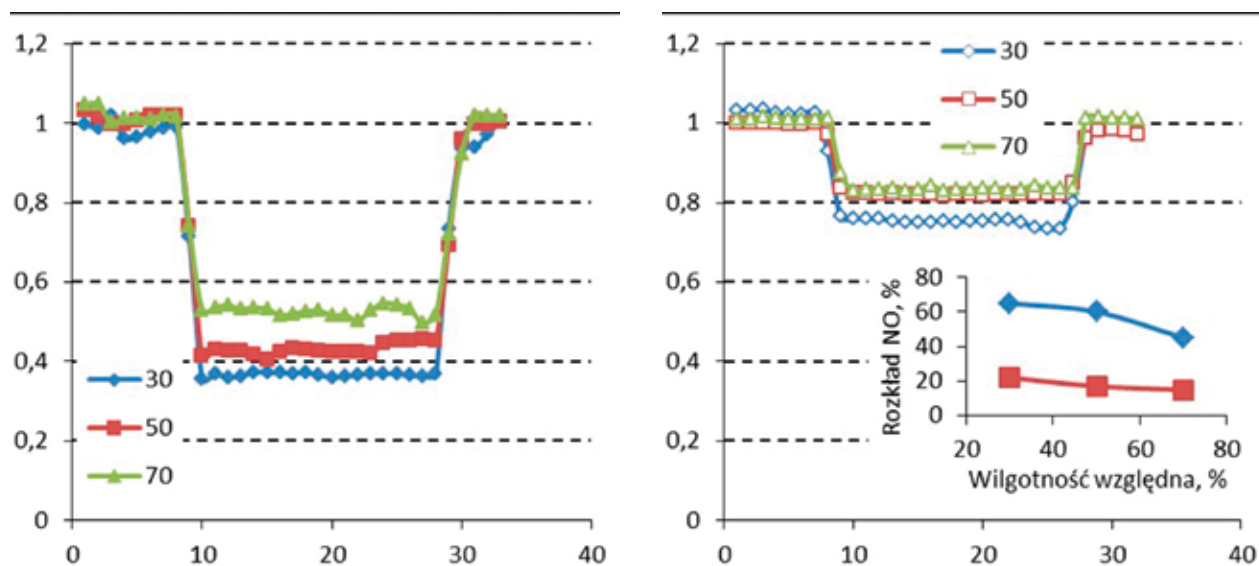
padania promieniowania na materiał. To chwilowe, niestałe osłabienie strumienia energii docierającej do powierzchni materiału wydaje się być jednym z głównych czynników obniżających efektywność fotokatalizy w sprzyjających warunkach wilgotnościowych. Problem zabrudzenia powierzchni jest częściowo eliminowany (szczególnie w przypadku powierzchni pionowych) przez występujące zjawisko superhydrofilowości, ułatwiające zmywanie zanieczyszczeń w czasie deszczu. Należy jednak pamiętać, że woda deszczowa nie jest zazwyczaj czysta.

Trwałym niekorzystnym zjawiskiem jest postępująca karbonatyzacja kompozytów cementowych z uwagi na proces deponowania słabo rozpuszczalnych węglanowych produktów reakcji. Na rys. 6 przedstawiono zmiany zdolności fotokatalitycznego rozkładu NO w funkcji wilgotności próbek zaczynów cementowych z TioCem® przed i po wymuszonej karbonatyzacji w warunkach laboratoryjnych. Badaniu poddano próbki wykonane z zaczynów cementowych celem lepszego uwidocznienia efektu. Jak widać po procesie karbonatyzacji efektywność rozkładu spada około trzykrotnie. W przeciwieństwie do powstających *in situ* z grupami NO₃⁻ łatwo rozpuszczalnych azotanów wapnia, które są wmywane z powierzchni w czasie opadów, trudno rozpuszczalne produkty w sposób trwały ograniczają dostępną dla promieniowania UV aktywną powierzchnię materiału z ziarnami TiO₂. W tym przypadku jedynie mechaniczne oczyszczenie powierzchni może przywrócić dużą efektywność usuwania zanieczyszczeń.

4. Wnioski

Efektywność rozkładu zanieczyszczeń gazowych powietrza silnie zależy od różnych czynników, przy czym chwilowe jej wahania przede wszystkim zależą od wilgotności względnej powietrza i natężenia promieniowania UV. Zdolność do rozkładu NO może się zmieniać nawet o 100% w zależności od zmian wilgotności powietrza czy natężenia promieniowania, a dodatkowo efekty te mogą się synergicznie wzmacniać. Należy pamiętać, że wartości zmierzone w laboratorium dotyczą stałych, stabilnych warunków pomiaru, jednak w realnych wa-

Rys. 6. Spadek efektywności rozkładu fotokatalitycznego NO_x związany z karbonatyzacją zaczynu cementowego z TioCem® (60 dni, 3% CO₂)



runkach są to zmienne dynamiczne. Wypadkowa efektywność rozkładu zanieczyszczeń będzie więc zazwyczaj z tego powodu mniejsza. Drugim czynnikiem osłabiającym efektywność fotokatalizy jest trwałe zanieczyszczenie powierzchni deponowanymi produktami wtórnych reakcji cementu z otaczającym środowiskiem, w tym z CO₂ (ale z pewnością również SO₂). Karbonatyzacja powierzchni kompozytów cementowych już we wczesnym etapie silnie, ale przede wszystkim trwale, osłabia zdolność do rozkładu zanieczyszczeń.

5. Podziękowania

Projekt badawczy finansowany ze środków programu „Inicjatywa doskonałości – Uczelnia badawcza” w AGH.

**Waldemar Pichór, Paulina Szoldra,
Patrycja Jasionowska, Kornelia Zawada,
Piotr Stępień
Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie**

Literatura

1. E. Boonen, A. Beeldens, Photocatalytic roads: from lab tests to real scale applications, *European Transport Research Review* 5 (2013) 79-89
2. D. Tompkins, B. Lawnicki, W. Zeltner, M. Anderson, Evaluation of photocatalysis for gas-phase air cleaning – Part I. Process, technical, and sizing considerations. *Ashrae Transactions* 111 (2005) 60-84
3. G. Bolte, W. Dienemann, I. Smoli, Can concrete purify the air? *Mat, konf. Dni Betonu, Wisła* 2008
4. <https://theicct.org/>
5. National emission balance of SO₂, NO_x, CO, NH₃, and others in years 2015–2017. Technical Report of Institute of Environmental Protection – National Research Institute, Warsaw 2018
6. An air pollution in Poland in 2009 against the background of many years, Technical Report of Environmental Protection Inspection, Warsaw 2011
7. An air quality in Poland in 2015 in the light of the results of measurements carried out as part of the State Environmental Monitoring. Technical Report of Environmental Protection Inspection, Warsaw 2016
8. A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 2664-2672
9. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura et al., Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* 388 (1997) 431–2
10. T. Tatsuma, S. Tachibana, T. Miwa, D.A. Tryk, A. Fujishima, Remote bleaching of methylene blue by UV irradiated TiO₂ in the gas phase. *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 8033–5
11. S. Ożóg, Fotokatalityczna degradacja herbicydów – nowe katalizatory na bazie TiO₂, *Horyzonty nauki* 69 (2015) 606-615
12. Hüsken G., Hunger M., Brouwers H.J.H., Comparative study on cementitious products containing titanium dioxide as photo-catalyst. *Proc. Int. RILEM Symp. on Photocatalysis, Environment and Construction Materials* 8-9 October 2007, Florence, Italy, 147-154
13. J.K. Sikkema, S-K. Ong, J.E. Alemans, Photocatalytic Concrete Pavements: Laboratory investigation of NO oxidation rate under varied environmental conditions. *Faculty Work: Comprehensive List. Paper* 456, 2014
14. A. Fujishima, X.T. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 750–760
15. TX Active® - The Photocatalytic Active Principle, Technical Report, Italcementi Group, 2009
16. G.L. Guerrini, A. Beeldens, M. Crispino, G. D'Ambrosio, S. Vismara, Environmental benefits of innovative photocatalytic cementitious road materials, *Proc. 10th Int. Conf. on Concrete Pavements, Quebec City, Canada* 2012
17. J.K. Sikkema, Photocatalytic degradation of NO_x by concrete pavement containing TiO₂, Iowa State University, 2013
18. A. Beeldens, Air purification by road materials: results of the test project in Antwerp. In: Baglioni P, Cassar L, editors. *Proc. Int. RILEM Symp. on photocatalysis, environment and construction materials*, 2007, RILEM Publications, 187–94
19. G. Husken, M. Hunger, H.J.H. Brouwer, Experimental study of photocatalytic concrete products for air purification, *Building and Environment* 44 (2009) 2463-2474
20. M. M. Ballari, H.J.H. Brouwers, Full scale demonstration of air-purifying pavement, *Journal of Hazardous Materials* 254 (2013) 406-414
21. F. Hamidi, F. Aslani, TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: materials, properties, influential parameters, and assessment techniques, *Nanomaterials* 9 (2019) 1444-1456
22. Y. Murata, K. Tobinai, Influence of various factors on NO_x removal performance of permeable interlocking block based on photocatalysis, *Journal of Structural and Construction Engineering (Transactions of AIJ)* 555 (2002) 9-15
23. C. Yu, Deactivation and Regeneration of Environmentally Exposed Titanium Dioxide (TiO₂) Based Products Testing Report prepared for the Environmental Protection Department, HKSAR, Hong Kong, 2003
24. S. S. Lucas, Influence of operating parameters and ion doping on the photocatalytic activity of mortars containing titanium dioxide nanoparticles, *Materials Today: Proceedings* 4 (11-2) (2017) 11588-11593
25. G. L. Guerrini, Some observations regarding in-service performances. *Photocatalytic paving block surfaces, Concrete Precasting Plant and Technology* 5 (2009) 16-25
26. C. S. Poon; E. Cheung, NO removal efficiency of photocatalytic paving blocks prepared with recycled materials, *Construction and Building Materials* 21 (2007) 1746-1753
27. A.M. Kaja, H.J.H. Brouwers, Q.L. Yu, NO_x degradation by photocatalytic mortars: The underlying role of the CH and C-S-H carbonation, *Cement and Concrete Research* 125 (2019) 105805
28. H. Wang, C. You, Photocatalytic removal of low concentration SO₂ by titanium dioxide, *Chemical Engineering Journal* 292 (2016) 199-206
29. H. Wang, C.You, Photocatalytic oxidation of SO₂ on TiO₂ and the catalyst deactivation: a kinetic study. *Chemical Engineering Journal* 350 (2018) 268-277
30. C.N. Fernandes et al., Using TiO₂ nanoparticles as a SO₂ catalyst in cement mortars. *Construction and Building Materials* 257 (2020) 119542
31. H. Wang, H. Liu, Z. Chen, A. Veksha, G. Lisak, Changfu You, Interaction between SO₂ and NO in their adsorption and photocatalytic conversion on TiO₂. *Chemosphere* 249 (2020) 126136