

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1969/2008
(22) Anmeldetag: 17.12.2008
(45) Veröffentlicht am: 15.12.2010

(51) Int. Cl. : **C04B 7/42** (2006.01)
C04B 18/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
EP 1535886A2
WO 2008/017934A2
WO 2007/106268A1

(73) Patentinhaber:
HOLCIM TECHNOLOGY LTD
CH-8645 JONA (CH)

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON PHOTOKATALYTISCH AKTIVEM KLINKER**

(57) Bei einem Verfahren zur Herstellung von photokatalytisch aktivem Klinker werden TiO_2 enthaltende Materialien mit Klinkerrohmehl bzw. -rohmix zu Kalziumtitanaten, insbesondere Ca-TiO_3 umgesetzt.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von photokatalytisch aktivem Klinker.

[0002] Photokatalyse meint in diesem Zusammenhang Reaktionen, bei welchen ein Katalysator unter der Einwirkung von Licht geeigneter Wellenlänge in einen angeregten Zustand gebracht wird, in welchem Zustand die Katalyse von diversen Abbaureaktionen verschiedener organischer Moleküle vonstatten gehen kann. Der Katalysator geht bei diesen Reaktionen wieder in den Ausgangszustand zurück und kann durch Licht neuerlich angeregt werden.

[0003] Es sind bereits eine Reihe von Baustoffen bekannt, bei welchen von dem Phänomen der Photokatalyse Gebrauch gemacht wird, wobei insbesondere Titandioxid in der Anatas-Form zum Einsatz gelangt. Das europäische Patent EP 1 535 886 offenbart ein hydraulisches Bindemittel, bei welchem Titandioxid gemeinsam mit Zuschlagstoffen und Wasser in Form von photokatalytischen Partikeln enthalten ist, wobei zumindest 5 Gew.-% der Titandioxidpartikel die Anatas-Struktur aufweisen. Bei dem hydraulischen Bindemittel der EP 1 535 886 sind weiters Anatas-Anteile der Titandioxidphase von bis zu 70% vorgesehen, wobei der Rest des Titandioxids vorwiegend als Rutil vorliegt. Bei diesem hydraulischen Bindemittel ist somit der Anteil der Anatas-Form an der Gesamtheit des vorhandenen Titandioxids für die photokatalytische Wirkung überaus bedeutsam, sodass die Auswahl und Beschaffung von geeignetem Titandioxid problematisch ist.

[0004] Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, mit welchem photokatalytisch aktiver Klinker und in der Folge photokatalytisch aktiver Zement hergestellt werden kann, bei welchem Titandioxid unabhängig von dessen Herkunft und dessen Gehalt an Anatas eingesetzt werden kann. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im Wesentlichen darin, dass TiO_2 enthaltende Materialien mit Klinkerrohmehl bzw. -rohmix zu Kalziumtitanaten, insbesondere CaTiO_3 , umgesetzt werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können TiO_2 enthaltende Materialien jeglicher Herkunft direkt beim Klinkerherstellungsprozess in den Klinker eingebracht und zu der als Kalziumtitanat bezeichneten photokatalytisch aktiven Spezies umgesetzt werden. Unter diesen Verbindungen sind neben CaTiO_3 auch andere Verbindungen wie CaTiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$, CaTi_4O_9 , $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$, $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$, CaTiSiO_5 , BaCaTiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$, $\text{Ca}_2\text{TiO}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{TiO}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{TiO}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3(\text{Ti}_2\text{Si})_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_4(\text{OH})_8$, $\text{MgAl}_2\text{TiO}_3\text{O}_{10}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, Al_2TiO_5 , $\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Ti}_7\text{O}_{25}$ und $\text{BaTi}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$ vertreten. Alle diese Verbindungen sind photokatalytisch aktiv und verbessern die photokatalytische Aktivität des Klinkers bzw. des Zements und werden in Abhängigkeit von der Verfügbarkeit von Oxiden wie Al_2O_3 , Fe_2O_3 , BaO , SrO , Mn_2O_3 , SiO_2 , Na_2O , K_2O oder dgl. gebildet.

[0005] Mit Vorteil ist das erfindungsgemäße Verfahren hierbei dahingehend weitergebildet, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien gemeinsam mit Klinkerrohmix einem Drehrohrofen aufgegeben und gebrannt werden, was insbesondere dann vor Vorteil ist, wenn das Titandioxid in Pulverform vorliegt und somit ein einfaches Vermischen mit dem Rohmehl für die Klinkerherstellung möglich ist. Alternativ kann es jedoch bevorzugt auch vorgesehen sein, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien und der Klinkerrohmix dem Drehrohrofen getrennt voneinander aufgegeben und im Drehrohrofen miteinander umgesetzt und gebrannt werden. Eine solche Verfahrensführung ist vorteilhaft, wenn das Titandioxid in Form von Suspensionen vorliegt, sodass ein Vermischen mit dem kalzinierten Rohmehl untunlich erscheint. Die feuchten oder nassen TiO_2 enthaltenden Materialien können hierbei mit bekannten Einstoßvorrichtungen in den Drehrohrofen eingebracht werden, sodass eine Durchmischung der TiO_2 enthaltenden Materialien mit dem Rohmehl erst im Drehrohrofen bei der Umwandlung von TiO_2 in CaTiO_3 oder die oben genannten Verbindungen erfolgt.

[0006] Mit Vorteil ist das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung dahingehend weitergebildet, dass das Brennen bei Temperaturen von über 1250°C , bevorzugt bei 1350°C und besonders bevorzugt bei 1450°C erfolgt. Bei Versuchen wurde gefunden, dass die Bildung von CaTiO_3 aus CaO und TiO_2 bei Temperaturen von über 1250°C beginnt, wobei bei Brenntempe-

turen von 1450°C eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Titandioxids mit dem im Überschuss vorhandenen CaO zu CaTiO_3 beobachtet wurde.

[0007] Für eine ausreichende photokatalytische Wirkung des Zements, der mit dem Klinker, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde, hergestellt wird, muss im Klinker eine entsprechende Menge CaTiO_3 vorliegen, wobei eine Überdosierung des CaTiO_3 die physikalische Integrität des Zements gefährden würde. Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist daher bevorzugt dahingehend weitergebildet, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien dem Klinkerrohmix in Mengen zugegeben werden, um einen TiO_2 -Gehalt von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% und insbesondere von 3 Gew.-% zu ergeben, woraus CaTiO_3 -Anteile in Klinker von ungefähr 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% resultieren. Der Anteil des eingesetzten Titandioxids kann unter Umständen aber auch höher gewählt werden.

[0008] Wie eingangs bereits erwähnt, ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren den Einsatz von TiO_2 enthaltenden Materialien unterschiedlichster Provenienz und es ist im Rahmen des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt vorgesehen, dass als TiO_2 - enthaltende Materialien Abfallstoffe wie Farbschlamm, Altfarbe, Brennerasche, Kunststoffe und/oder verbrauchter TiO_2 -Katalysator verwendet werden. Solche Ausgangsmaterialien sind überaus kostengünstig auf dem Markt erhältlich und stellen in manchen Industriezwecken sogar ein Problem hinsichtlich ihrer Entsorgung dar, sodass mit der vorliegenden Erfindung photokatalytischer Klinker auf überaus kostengünstige Weise hergestellt werden kann. Insbesondere bei der Verwendung von Farbschlamm, Altfarbe und Kunststoffen kann sich aufgrund der in diesen Materialien möglicherweise noch enthaltenen Lösungsmittelrückstände oder Rückstände von anderen organischen Verbindungen ein zusätzlicher Nutzen dahingehend einstellen, dass die neben dem TiO_2 vorhandenen Verbindungen als Sekundärbrennstoffe im Klinkerprozess dienen können.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für die Herstellung von photokatalytisch aktivem Klinker auf der Basis von bereits bekannten Klinkerzusammensetzungen, wobei das Verfahren mit Vorteil dahingehend weitergebildet ist, dass als Klinkerrohmix ein Rohmix für Calcium-Sulfoaluminat-Klinker eingesetzt wird. Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete CaTiO_3 nimmt hierbei keinen negativen Einfluss auf die Abbinde- und Festigkeitseigenschaften des fertigen Klinkers, sodass der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Klinker in bekannter Art und Weise verarbeitet werden kann. Alternativ kann mit Vorteil so verfahren werden, dass als Klinkerrohmix ein Rohmix für Portlandzement-Klinker eingesetzt wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von photokatalytisch aktivem Klinker, **dadurch gekennzeichnet**, dass TiO_2 enthaltende Materialien mit Klinkerrohmehl bzw. -rohmix zu Kalziumtitanaten, insbesondere CaTiO_3 , umgesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien gemeinsam mit Klinkerrohmix einem Drehrohrofen aufgegeben und gebrannt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien und der Klinkerrohmix getrennt voneinander dem Drehrohrofen aufgegeben und im Drehrohrofen miteinander umgesetzt und gebrannt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Brennen bei Temperaturen von über 1250°C, bevorzugt bei 1350°C und besonders bevorzugt bei 1450°C erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die TiO_2 enthaltenden Materialien dem Klinkerrohmix in Mengen zugegeben werden, um einen TiO_2 -Gehalt von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-% und insbesondere von 3 Gew.-% zu ergeben.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass als TiO_2 -enthaltende Materialien Abfallstoffe wie Farbschlamm, Altfarbe, Brennerasche, Kunststoffe und/oder verbrauchter TiO_2 -Katalysator verwendet werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Klinker-rohmix ein Rohmix für Calcium-Sulfoaluminat-Klinker eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Klinker-rohmix ein Rohmix für Portlandzement-Klinker eingesetzt wird.

Hierzu keine Zeichnungen