



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0153 967

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) C 01 F 7/16

## FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

WP C 01 F/ 199 379

(22) 09.06.77

(45) 17.02.82

siehe (72)

WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. DR.; HEYER, WOLFGANG, DR. DIPL.-CHEM., DD

siehe (72)

MARTIN-LUTHER-UNIVERSITAET HALLE-WITTENBERG, BFNS, 4020 HALLE, DOMPLATZ 4

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRACALCIUMALUMINATHYDRAT-VERBINDUNGEN

Durch das erfindungsgemaße Verfahren werden in oekonomisch verbesserter Verfahrensweise gemischtanionige Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen in einem Verfahrensschritt hergestellt. Die Verkuerzung der Reaktionszeit auf weniger als 10 h bedeutet eine wesentliche Erhoehung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenueber den bekannten Verfahren. Das erfindungsgemaße Verfahren ermoeoglicht des weiteren die Herstellung von gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen in einem Verfahrensschritt durch vielfaeltige Kombinationen der Anionen, wobei die Gebrauchswertelgenschaften gegenueber den bisher nach bekannten Verfahren hergestellten Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen wesentlich verbessert werden, die fuer neue Anwendungsgebiete einsetzbar sind. In dem erfindungsgemaßen Verfahren sind auch Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit neuen Anionenkombinationen herstellbar, da es nicht auf die bekannte OH-Form der Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen beschraenkt bleibt.

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen sowohl mit einem als auch mit verschiedenen Anionen, die als Füllstoffe, Pigmente in der Bauindustrie sowie als Adsorbentien Verwendung finden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem bestimmten Anion sind bekannt und können auf verschiedene Weise hergestellt werden.

So ist ein Verfahren zur Herstellung von Calciumaluminatmonosulfathydrat durch Umsetzung einer Ca-Komponente, z.B. CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, einer Al-Komponente, z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, Al(OH)<sub>3</sub>, und Calciumsulfathydrat im Autoklaven und hydrothermalen Bedingungen bekannt. Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß die Reaktion bei höheren Temperaturen und unter Druck durchgeführt wird (DT-OS 2551310).

Durch die US-PS 2636830 ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Calciumaluminathydratcarbonaten bekannt. Diese Verbindungen werden hergestellt, indem einer Natriumaluminat-Lösung eine Natriumcarbonat-Lösung und weiter eine Aufschlämmung von Ca(OH)<sub>2</sub> in verschiedenen molaren Verhältnissen zugesetzt wird.

Das Reaktionsgemisch wird 18 bis 23 h bei einer Temperatur von ca. 25°C (entsprechend den Beispielen A bis D) gerührt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll dabei 125°C nicht übersteigen. Der Anteil der Tetracalciumaluminathydratcarbonate beträgt im Reaktionsgemisch mindestens 50 Gew.-%.

Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß die Reaktionszeit von 18 bis 23 h für eine technische Realisierung zu hoch und unökonomisch ist. Außerdem können nach diesem Verfahren nur Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem bestimmten Anion erhalten werden.

Die weitere Entwicklung zeigt auch die Möglichkeit, gemischtanionige Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen auf synthetischem Wege herzustellen.

["Anorganische Anionenaustauschreaktionen am  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$   $[\text{OH} \cdot \text{aqua}]$  und davon abgeleitete Mischkristalle".]

Dissertation von H. KELLER (Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 1971).

Nach dieser Arbeit ist bekannt, gemischtanionige Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen, beispielsweise Tetracalciumaluminathydroxylchloridhydrat und Tetracalciumaluminathydroxylcarbonathydrat, durch Umsetzung einer Tetracalciumaluminathydrat-Suspension mit Salzen der gewünschten Anionen nach den Prinzipien des Ionenaustausches in wäßrigen Lösungen herzustellen, wobei sich die Umsetzung (Anionenaustausch) über 30 Tage erstreckt.

Zur Herstellung der gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen wird z.B. von Tetracalciumaluminathydrat ausgegangen und durch Ionenaustauschreaktionen der charakteristischen OH-Gruppe als Anion des Tetracalciumaluminathydrates durch Anionen, wie Chlorid, Carbonat, Nitrat, Sulfat u.a., partiell ersetzt.

Die Synthese dieser gemischtanionigen Derivate auf dem Wege der direkten Synthese mit den Ausgangsstoffen CaO und Natriumaluminatsalz wird dagegen verneint.

Die meisten Anionen werden dabei als  $\text{Na}^+$ -,  $\text{K}^+$ - oder  $\text{NH}_4^+$ -Salze eingesetzt. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, daß sich die Herstellung solcher gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrate über einen langen Zeitraum erstreckt und für eine technische Realisierung kaum nutzbar erscheint. Die Ionenaustauschreaktion stellt des weiteren einen gesonderten Verfahrensschritt dar.

Der Nachteil dieser beschriebenen Modifizierung durch Ionenaustauschreaktionen besteht darin, daß neben den langen Ionenaustauschzeiten und dem gesonderten Verfahrensschritt die Endprodukte auf Grund der noch vorhandenen OH-Anionen einen basischen Charakter aufweisen, so daß diese gemischtanionigen Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen nur auf bestimmten Gebieten, z.B. in der Bauindustrie, Anwendung finden können. Zahlreiche Verbindungen dieses Typs mit unterschiedlichen Anionen besitzen vor allem wegen ihrer möglichen Bedeutung für eine Steuerung des Abbindeverhaltens von Zementen Interesse.

#### Ziel der Erfindung:

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Tetracalciumaluminathydrat-Verbindungen mit einem oder mehreren verschiedenen Anionen in ökonomischer Verfahrensweise in einem Syntheseschritt bei Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:- Technische Aufgabe:

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung solcher Tetra-calciumaluminathydrat-Verbindungen durch Umsetzung einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung mit einer  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung in Gegenwart von Salzen unter drücklosen Bedingungen bei kürzerer Reaktionszeit zu entwickeln.

- Merkmale der Erfindung:

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung zu einer Natriumaluminat/Salz-Lösung, wobei das Salz ein Gemisch aus zwei oder mehreren Salzen mit unterschiedlichem Anion darstellt, zugegeben wird, die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis  $80^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 40 bis  $60^\circ\text{C}$ , und in einer Reaktionszeit von weniger als 10 h durchgeführt wird, wobei die Calcium-Komponente zur Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung vor der Umsetzung mechanisch und/oder thermisch vorbehandelt wird und eine Korngröße bis 0,02 mm aufweist und die häufigste Korngröße 0,01 bis 0,015 mm beträgt.

Zur Herstellung der Natriumaluminatsalz-Lösung können entweder Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid mit Lauge gelöst und mit einem oder mehreren Alkalisalzen, wie z.B. Alkalichloride, Alkalinitrate, Alkalisulfate, Alkalicarbonate, versetzt werden, oder ein oder mehrere Aluminiumsalze, wie z.B. Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Aluminiumsulfat, werden mit Alkalilauge gelöst.

Die Ca-Komponente, wie z.B.  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ , die zur Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung dient, wird in bekannter Weise mechanisch oder thermisch bei

Temperaturen bis  $1200^{\circ}\text{C}$  behandelt. Als Salze in der Natriumaluminatsalz-Lösung werden vorzugsweise Verbindungen mit den Anionen Chlorid, Nitrat, Carbonat, Sulfat, wie z.B.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , zugesetzt.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1

Eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 85 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminatsalz-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,37 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g  $\text{NaOH}$ , 8,88 g  $\text{NaCl}$  und 10,97 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  in 200 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 9 h bei einer Temperatur von  $20^{\circ}\text{C}$  gehalten. Für die Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung wird frisch hergestelltes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verwendet, das durch eine dreistündige thermische Behandlung von  $\text{CaCO}_3$  bei  $1000^{\circ}\text{C}$  und nachfolgender Umsetzung mit Wasser erhalten wird.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt nach dem Absetzen des Reaktionsgemisches und Absaugen der Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Wasser und Trocknen bei  $150^{\circ}\text{C}$ .

Das Reaktionsgemisch enthält 93 Gew.-% Tetracalciumaluminathydrat-Verbindung, wobei der Anteil von Chlorid- und Carbonatanionen, bezogen auf den Gesamtanionengehalt der Tetracalciumaluminathydrat-Verbindung, 71 bzw. 29 % beträgt.

Beispiel 2

Eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird in eine wäßrige Natriumaluminatsalz-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,37 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g NaOH, 6,66 g NaCl und 21,95 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und 200 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 5 h bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  gehalten.

Die Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 91 Gew.-% Tetracalciumaluminat-hydrat-Verbindung enthalten; der Anteil von Chlorid- und Carbonatanionen, bezogen auf den Gesamtanionengehalt der Tetracalciumaluminat-Verbindung, beträgt 13 bzw. 87 %.

Beispiel 3

Eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das eine Korngröße von 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumcarbonat-Lösung, bestehend aus 41,77 g einer wäßrigen Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,37 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 61,9 Gew.-% Wasser, 20,28 g NaOH und 26,03 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  und 333,3 ml Wasser, gegeben und unter Rühren 8 h bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  gehalten.

Die Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung sowie die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 93 Gew.-% Tetracalciumaluminat-carbonathydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 125 %.

Beispiel 4

Eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumchlorid-Lösung gegeben, die aus 41,77 g Natriumaluminat-Lösung der Zusammensetzung 18,73 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 19,37 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 61,9 Gew.-% Wasser sowie 22,2 g NaCl in 333,3 ml Wasser besteht. Die Reaktionsmischung wird 6 h bei einer Temperatur von 60°C gehalten.

Für die Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung wurde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  verwendet, das eine Stunde in einer Kugelmühle mechanisch aktiviert wurde. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsprodukt sind 92 Gew.-% Tetracalciumaluminatchloridhydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 200 %.

Beispiel 5

Eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung von 22,45 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , das eine Korngröße bis 0,02 mm und eine häufigste Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm aufweist, in 83,3 ml Wasser wird in eine wäßrige Natriumaluminat-Natriumnitrat-Lösung gegeben, die aus 57,5 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  und 30,68 g NaOH in 333,3 ml Wasser hergestellt wird.

Das Reaktionsgemisch wird 10 h bei einer Temperatur von 60°C gehalten.

Für die Herstellung der  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlammung wird frisch hergestelltes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nach Beispiel 1 verwendet. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt gemäß Beispiel 1.

Im Reaktionsgemisch sind 90 Gew.-% Tetracalciumaluminatnitrathydrat enthalten.

Die Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber Beispiel 1 beträgt 80 %.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Tetracalciumaluminat-hydrat-Verbindungen mit einem oder mehreren verschiedenen Anionen,  
gekennzeichnet dadurch,  
daß eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Aufschlämmung, wobei die Calcium-Komponente vorher mechanisch und/oder thermisch vorbehandelt ist, zu einer Natriumaluminat/Salzlösung gegeben wird, wobei die Salzkomponente aus einem Salz oder aus einem Salzgemisch mit unterschiedlichen Anionen besteht, die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis  $80^\circ\text{C}$ , vorzugsweise 40 bis  $60^\circ\text{C}$ , und einer Reaktionszeit von 6 bis 10 Stunden durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1.,  
gekennzeichnet dadurch,  
daß als Salze in den Natriumaluminat/Salzlösungen vorzugsweise Alkalichloride, Alkalinitrate, Alkalicarbonat, Alkalisulfate oder Alkalihydroxide, wie  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ , eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1. und 2.,  
gekennzeichnet dadurch,  
daß die Calcium-Komponente mit einer Korngröße von 0,02 mm und einer häufigsten Korngröße von 0,01 bis 0,015 mm eingesetzt wird.