

Verfahren zur Herstellung von photokatalytisch aktivem Klinker

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

5

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.

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.

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
- 5 TiO_2 enthaltende Materialien jeglicher Herkunft direkt beim Klinkerherstellungsprozess in den Klinker eingebracht und zu der als Kalziumtitanat bzw. CaTiO_3 bezeichneten photokatalytisch aktiven Spezies umgesetzt werden. Unter diesen Verbindungen sind neben CaTiO_3 auch andere Verbindungen wie CaTiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$,
- 10 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
- 15 tisch 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.
- 20 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
- 25 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 getrennt voneinander dem Drehrohrofen aufgegeben und im Drehrohrofen miteinander umgesetzt und gebrannt werden. Eine solche
- 30 Verfahrensführung ist vorteilhaft, wenn das Titandioxid in Form von Suspensionen vorliegt, sodass ein Vermischen mit dem kalzierten Rohmehl untunlich erscheint. Die feuchten oder nassen TiO_2 enthaltenden Materialien können hierbei mit bekannten Ein-

stoßvorrichtungen in den Drehrohrofen eingebracht werden, so-
dass 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.

5

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 Bil-
10 dung von CaTiO_3 aus CaO und TiO_2 bei Temperaturen von über 1250°C
beginnt, wobei bei Brenntemperaturen von 1450°C eine vollständi-
ge Umsetzung des eingesetzten Titandioxids mit dem im Über-
schuss vorhandenen CaO zu CaTiO_3 beobachtet wurde.

15 Für eine ausreichende photokatalytische Wirkung des Zements der
mit dem Klinker, der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren her-
gestellt wurde, hergestellt wird, muss im Klinker eine entspre-
chende Menge CaTiO_3 vorliegen, wobei eine Überdosierung des
 CaTiO_3 die physikalische Integrität des Zements gefährden würde.

20 Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist daher bevor-
zugt 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 unge-
25 fähr 4 Gew.-% bis 10 Gew.-% resultieren. Der Anteil des einge-
setzten Titandioxids kann unter Umständen aber auch höher ge-
wählt werden.

Wie eingangs bereits erwähnt, ermöglicht das erfindungsgemäße
30 Verfahren den Einsatz von TiO_2 enthaltenden Materialien unter-
schiedlichster Provenienz und es ist im Rahmen des Verfahrens
gemäß der vorliegenden Erfindung bevorzugt vorgesehen, dass als

TiO₂-enthaltende Materialien Abfallstoffe wie Farbschlamm, Alt-
farbe, Brennerasche, Kunststoffe und/oder verbrauchter TiO₂-
Katalysator verwendet werden. Solche Ausgangsmaterialien sind
überaus kostengünstig auf dem Markt erhältlich und stellen in
5 manchen Industriebereichen sogar ein Problem hinsichtlich ihrer
Entsorgung dar, sodass mit der vorliegenden Erfindung photoka-
talytischer Klinker auf überaus kostengünstige Weise herge-
stellt werden kann. Insbesondere bei der Verwendung von Farb-
schlamm, Altfarbe und Kunststoffen kann sich aufgrund der in
10 diesen Materialien möglicherweise noch enthaltenen Lösungsmit-
telrückstände oder Rückstände von anderen organischen Verbin-
dungen ein zusätzlicher Nutzen dahingehend einstellen, dass die
neben dem TiO₂ vorhandenen Verbindungen als Sekundärbrennstoffe
im Klinkerprozess dienen können.

15

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
20 ein Rohmix für Calcium-Sulfoaluminat-Klinker eingesetzt wird.
Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gebildete CaTiO₃ nimmt
hierbei keinen negativen Einfluss auf die Abbinde- und Festig-
keitseigenschaften des fertigen Klinkers, sodass der mit dem
erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Klinker in bekannter
25 Art und Weise verarbeitet werden kann. Alternativ kann mit Vor-
teil so verfahren werden, dass als Klinkerrohmix ein Rohmix für
Portlandzement-Klinker eingesetzt wird.

Gemäß einer weiteren Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird
30 photokatalytisch aktiver Klinker zur Verfügung gestellt, wel-
cher dadurch gekennzeichnet ist, dass die photokatalytisch ak-
tive Phase Kalziumtitanate, insbesondere CaTiO₃, umfasst. Die
Gruppe der Kalziumtitanate umfasst die oben genannten Verbin-

dungen. Wie eingangs beschrieben, wurde bisher für photokatalytischen Klinker bzw. photokatalytisch aktiven Zement Titandioxid und hier insbesondere Titandioxid in der Anatas-Form eingesetzt. Es hat sich nun überraschend gezeigt, dass auch CaTiO_3 herausragende photokatalytische Eigenschaften besitzt, wobei CaTiO_3 mit dem oben angegebenen Verfahren auf überaus kostengünstige Weise direkt beim Klinkerprozess hergestellt werden kann. Alternativ kann zur Herstellung von CaTiO_3 auch so vorgegangen werden, dass TiO_2 enthaltende Materialien und insbesondere die Materialien, welche oben als für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugt angegeben wurden, mit CaO bei Temperaturen von über 1250°C und insbesondere bei 1450°C umgesetzt werden.

Um bei dem erfindungsgemäßen Klinker einerseits eine ausreichende photokatalytische Aktivität und andererseits die geforderten Festigkeiten zu gewährleisten, ist der erfindungsgemäße Klinker mit Vorteil dahingehend weitergebildet, dass CaTiO_3 in Mengen von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 6 Gew.-% enthalten ist.

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 Klinkerrohmix ein Rohmix für CalciumSulfoaluminat-Klinker eingesetzt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Klinkerrohmix ein Rohmix für Portlandzement-Klinker eingesetzt wird.

5 9. Photokatalytisch aktiver Klinker, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytisch aktive Phase Kalziumtitanate, insbesondere CaTiO_3 , umfasst.

10. Photokatalytisch aktiver Klinker, dadurch gekennzeichnet, dass CaTiO_3 in Mengen von 2 Gew.-% bis 10 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 6 Gew.-% enthalten ist.