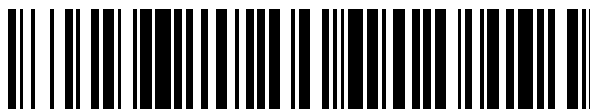


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 652 591**

51 Int. Cl.:

C04B 7/42 (2006.01)

C04B 7/02 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2009** **PCT/IB2009/007783**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010** **WO10070426**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2009** **E 09799391 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017** **EP 2367769**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de clínker fotocatalíticamente activo**

30 Prioridad:

17.12.2008 AT 19692008

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.02.2018

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD. (100.0%)
Zürcherstrasse 156
8645 Rapperswil-Jona, CH

72 Inventor/es:

SHREESH, ANANT, KHADILKAR;
MANISH, VASANT, KARANDLKAR y
PRADEEP, GOPAL, LELE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 652 591 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la fabricación de clínker fotocatalíticamente activo.

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de clínker fotocatalíticamente activo.

El término fotocátalisis significa en este contexto reacciones, en las cuales un catalizador es llevado a un estado excitado bajo la acción de luz con una longitud de onda adecuada, estado en el cual puede tener lugar la catálisis de diversas reacciones de descomposición de diferentes moléculas orgánicas. El catalizador regresa durante estas reacciones de nuevo al estado de partida y puede ser excitado de nuevo mediante luz.

10 Son conocidos ya una serie de materiales de construcción en los cuales se hace uso del fenómeno de la fotocátalisis, en los cuales se utiliza en particular dióxido de titanio en forma de Anatasa. La patente europea EP 1 535 886 da a conocer un aglutinante hidráulico en el cual está contenido dióxido de titanio junto con áridos y agua en forma de partículas fotocatalíticas, presentando por lo menos el 5% en peso de las partículas de dióxido de titanio la estructura de anatasa. En el caso del aglutinante hidráulico del documento EP 1 535 886 están previstas además proporciones de anatasa de la fase de dióxido de titanio de hasta el 70%, estando presente el resto del óxido de titanio, principalmente, en forma de rutilo. En el caso de este aglutinante hidráulico es, por lo tanto, la proporción en forma de anatasa en la totalidad del dióxido de titanio presente extremadamente importante para el efecto fotocatalítico, de manera que la elección y la obtención de dióxido de titanio adecuado es problemática.

La patente US nº 1.555.405 da a conocer la fabricación de clínker que contiene titanio, utilizándose la escoria de titanio-hierro como materia prima para el ladrillo. La invención se plantea, por consiguiente, el problema de proponer un procedimiento con el cual se pueda fabricar clínker fotocatalíticamente activo y, como consecuencia, cemento fotocatalíticamente activo, en el que se pueda utilizar dióxido de titanio independientemente de su origen y de su contenido. Para solucionar este problema el procedimiento según la invención consiste esencialmente en que materiales que contienen TiO_2 son transformados, como está definido en la reivindicación 1, con harina cruda o mezcla cruda de clínker, en titanatos de calcio, en particular en CaTiO_3 . Con el procedimiento según la invención, se pueden introducir los materiales que contienen TiO_2 directamente durante el proceso de fabricación de clínker en el clínker y ser transformados en las especies fotocatalíticamente activas designadas como titanato de calcio o CaTiO_3 . Entre estos compuestos están representados, junto con el CaTiO_3 , también otros compuestos, tales como 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 , $\text{Mg}_2\text{Al}_6\text{Ti}_7\text{O}_{25}$ y $\text{BaTi}_4\text{Al}_2\text{O}_{12}$. Todos estos compuestos son fotocatalíticamente activos y mejoran la actividad fotocatalítica del clínker o del cemento y se forman dependiendo de la disponibilidad de óxidos como el Al_2O_3 , el Fe_2O_3 , el BaO , el SrO , el Mn_2O_3 , el SiO_2 , el Na_2O , el K_2O o similares.

40 Ventajosamente, se ha perfeccionado el procedimiento según la invención al mismo tiempo para que los materiales que contienen TiO_2 sean alimentados y cocidos junto con la mezcla cruda de clínker en un horno rotativo tubular, lo cual es particularmente ventajoso cuando el óxido de titanio está presente en forma de polvo y, por consiguiente, es posible una mezcla sencilla con la harina cruda para la fabricación de clínker. Alternativamente, puede estar previsto, sin embargo, de forma preferida que los materiales que contienen TiO_2 y la mezcla cruda de clínker sean alimentados separadamente en el horno rotativo tubular y sean transformados y cocidos en el horno rotativo tubular. Un control del procedimiento de este tipo es ventajoso cuando el dióxido de titanio está presente en forma de suspensiones, de manera que una mezcla con la harina cruda calcinada parece poco práctica. Los materiales que contienen TiO_2 húmedos o mojados pueden ser alimentados al mismo tiempo con unos dispositivos de empuje conocidos en el horno rotativo tubular de manera que tiene lugar una mezcla de los materiales que contienen TiO_2 con la harina cruda en primer lugar en el horno rotativo tubular durante la transformación de TiO_2 en CaTiO_3 o los compuestos mencionados anteriormente.

El procedimiento según la invención se ha perfeccionado, ventajosamente, para que la cocción tenga lugar a temperaturas superiores a 1250°C , preferentemente a 1350°C y de forma particularmente preferida a 1450°C . En los ensayos, se descubrió que la formación de CaTiO_3 a partir de Ca y TiO_2 se inicia a temperaturas superiores a 1250°C , observándose para temperaturas de 1450°C una transformación completa del dióxido de titanio, con el CaO presente en exceso, para producir CaTiO_3 .

Para un efecto fotocatalítico suficiente del cemento que está fabricado con el clínker, que se fabrica según el procedimiento según la invención, debe estar presente en el clínker en una cantidad correspondiente de CaTiO_3 , poniendo en peligro una dosificación excesiva del CaTiO_3 la integridad física del cemento. El procedimiento según la presente invención se ha perfeccionado, por ello, para que los materiales que contienen TiO_2 sean añadidos a la mezcla cruda de clínker en cantidades que producen un contenido en TiO_2 del 2% en peso hasta el 5% en peso y, en particular, del 3% en peso, con lo que resultan proporciones de CaTiO_3 en el clínker de aproximadamente el 4% en peso hasta el 10% en peso. La proporción del dióxido de titanio utilizado se puede seleccionar, bajo determinadas circunstancias, también para que sea mayor.

Como se ha mencionado ya al principio, el procedimiento según la invención posibilita la utilización de materiales que contienen TiO_2 de procedencias distintas y está previsto en el marco del procedimiento según la presente invención que se utilicen sustancias de desecho tales como lodo de color, pintura vieja, ceniza de combustión, plásticos y/o catalizador de TiO_2 usado como materiales que contienen TiO_2 . Los materiales de partida de este tipo se pueden obtener de manera extremadamente económica en el mercado y suponen, en algunas ramas de la industria, incluso un problema en cuanto a su eliminación de manera que mediante la presente invención se puede fabricar clínker fotocatalítico de una forma extremadamente económica. En particular, en el caso de la utilización de lodo de color, pintura vieja y plásticos se puede dar una utilidad adicional a causa de los restos de disolventes o restos de otros compuestos orgánicos contenidos posiblemente todavía en estos materiales que pueden ser, junto a los compuestos de TiO_2 existentes, sustancias de coacción secundarias en el proceso del clínker.

El procedimiento según la invención es apto para la fabricación de clínker fotocatalíticamente activo sobre la base de compuestos de clínker ya conocidos, habiendo sido perfeccionado el procedimiento de manera ventajosa para que como mezcla cruda de clínker se utilice una mezcla cruda de sulfoaluminato de calcio. El CaTiO_3 formado durante el procedimiento según la invención tiene aquí una influencia negativa sobre las propiedades de fraguado y de resistencia del clínker acabado, de manera que el clínker fabricado mediante el procedimiento según la invención se puede procesar de forma y manera conocidas. Alternativamente, se puede proceder con ventaja de tal manera que se utilice una mezcla cruda de cemento Portland como mezcla cruda de clínker.

El procedimiento según la invención proporciona por ello clínker fotocatalíticamente activo el cual está caracterizado por que la fase fotocatalíticamente activa comprende titanatos de calcio. El grupo de los titanatos de calcio comprende los compuestos mencionados más arriba. Como se ha descrito al principio, hasta el momento se utilizaba para el clínker fotocatalítico o el cemento fotocatalíticamente activo dióxido de titanio y aquí, en particular, dióxido de titanio en forma de anatasa. Se ha demostrado sorprendentemente que el CaTiO_3 posee también propiedades fotocatalíticas sobresalientes, pudiendo fabricarse CaTiO_3 mediante el procedimiento indicado más arriba directamente de una forma económica durante el proceso del clínker.

No está de acuerdo con la invención la fabricación de CaTiO_3 , en la que los materiales que contienen TiO_2 y en particular los materiales, que se han indicado anteriormente como preferidos para la realización del procedimiento según la invención, son transformados con CaO a temperaturas superiores a 1250°C y, en particular, a 1450°C .

Para garantizar en el clínker que se puede obtener, por un lado, una actividad fotocatalítica suficiente y, por otro lado, las resistencias exigidas, se ha perfeccionado el clínker según la invención ventajosamente para que esté contenido CaTiO_3 en cantidades del 2% en peso hasta el 10% en peso y, en particular, en cantidades del 6% en peso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de clínker fotocatalíticamente activo, en el que los materiales que contienen TiO_2 son transformados, con harina cruda o mezcla cruda de clínker, en titanatos de calcio, en particular en CaTiO_3 , caracterizado por que se utiliza lodo de color, pintura vieja, ceniza de combustión, plásticos y/o catalizador de TiO_2 usado como materiales que contienen TiO_2 .
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los materiales que contienen TiO_2 son alimentados y cocidos en un horno rotativo tubular junto con la mezcla cruda de clínker.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los materiales que contienen TiO_2 y la mezcla cruda de clínker son alimentados separadamente en el horno rotativo tubular, y son transformados y cocidos juntos en el horno rotativo tubular.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por que la cocción tiene lugar a temperaturas superiores a 1250°C , preferentemente a 1350°C , y de forma particularmente preferida a 1450°C .
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que los materiales que contienen TiO_2 son añadidos a la mezcla cruda de clínker en cantidades que producen un contenido en TiO_2 del 2% en peso hasta el 5% en peso y, en particular, del 3% en peso.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que una mezcla cruda para clínker de sulfoaluminato de calcio se utiliza como mezcla cruda de clínker.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que una mezcla cruda para clínker de cemento Portland se utiliza como mezcla cruda de clínker.