

**Baustoffmischung sowie ein Verfahren zu deren Herstellung
und deren Verwendung**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine trockene Baustoffmischung. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine trockene Baustoffmischung, die als funktionaler Zusatz für Mörtelmischungen und Betonmischungen verwendet werden kann.

In der Technik sind vielfältige Arten von Baustoffen bekannt. Zur Erstellung von Bauvorhaben wird insbesondere auf
10 formbare Baustoffe wie Mörtel und Beton zugegriffen.

Beton wird gebildet aus Bindemittel, zum Beispiel Zement, aus Wasser und Körnungen sowie ggf. aus weiteren Zusätzen zur Beeinflussung funktionaler Eigenschaften.

15 Die Anforderungen an Baustoffe und die Bestandteile dieser Baustoffe sind vielfältig und je nach Anwendung verschieden. Einerseits soll bei der Herstellung eines Betons ein Werkstoff mit möglichst hoher Güte entstehen, andererseits sollen oft Zusatzanforderungen wie ästhetisches Erscheinungsbild oder besondere
20 funktionale Mehrwerte erreicht werden. Entsprechend existieren Betonzusatzmittel oder Betonzusatzstoffe, welche Eigenschaften des Frischbetons (zum Beispiel Verarbeitbarkeit und Verarbeitungsdauer) oder/und auch des erhärteten Betons (zum Beispiel Beständigkeit) verbessern. Derartige Zusatzmittel und Zusatzstoffe sind so einzusetzen, dass nicht nur die gewünschte Eigen-
25 schaft verbessert wird sondern auch andere relevante Eigenschaften nicht unzulässig stark verschlechtert werden.

Ein bekannter Zusatzstoff für Beton besteht in photokatalytischen Materialien, wie zum Beispiel Titandioxid (TiO_2).

30 Die Druckschrift WO2010002934A2 beschreibt einen feuerhemmenden und temperaturbeständigen Baustoff. Dieser besteht unter anderem aus Zement, Titandioxid, pyrogenem Silica und Perlit.

In der WO 2008/142205 A1 ist beschrieben, einen Träger mit
35 photokatalytisch aktivem Material zu belegen. Die Trägerpartikel

sind insbesondere metallurgische Schlacken, beispielsweise Hüttensand.

Derartige Photokatalysatoren können unter Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung, insbesondere von UV-Strahlung und sichtbarem Licht den Abbau organischer Verbindungen begünstigen, sobald diese Verbindungen in Kontakt mit dem Beton gelangen. Außerdem können sie auch zur Reduzierung von anorganischen Luftschadstoffen, wie Stickoxiden und Sulfoxiden beitragen.

Beispielhaft sind hier als Photokatalysatoren die unter der Markenbezeichnung „KRONOClean“ vermarkteten Photokatalysatoren der Firma KRONOS zu nennen.

Diese Photokatalysatoren werden aus verarbeitungstechnischen Gründen vorzugsweise als wässrige Zubereitung eingesetzt und können bei Zubereitung des Frischbetons beigegeben werden.

Aus der Anmeldung WO 98/05601 A1 ist es bekannt, hydraulische Bindemittel mit Photokatalysatorpartikeln zu mischen und als Baustoffmischung zur Verfügung zu stellen. Aus der WO 2009/080647 A1 ist bekannt, dass die Photokatalysatorbestandteile auf Trägerpartikeln, zum Beispiel Metakaolinträgern aufgebracht sein können.

Bei der Verbesserung der resultierenden Eigenschaften des fertigen Betons ist jedoch auch jederzeit zu beachten, dass die Verarbeitbarkeit des Baustoffs äußerst relevant ist.

Hinsichtlich der Verarbeitbarkeit sind akzeptierte und bekannte Kriterien einerseits der Wasseranspruch und die Verdichtbarkeit einer Baustoffmischung sowie das Ausbreitmaß des bereiteten Baustoffs.

Es ist Aufgabe der Erfindung, eine Baustoffmischung zur Verfügung zu stellen, welche die Verarbeitbarkeit von photokatalytisch aktiven Baustoffmischungen verbessert, ohne die resultierenden Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und photokatalytischer Aktivität negativ zu beeinflussen.

Außerdem soll der Bedarf an photokatalytischem Material bei dem Einsatz der Baustoffmischung möglichst verringert werden, ohne die photokatalytische Aktivität des entstehenden Materials wesentlich zu verschlechtern. Es soll also eine hohe photokatalytische Effizienz bei gleichzeitiger Reduzierung des

photokatalytischen Materials und gleichzeitiger Verbesserung der betontechnischen Eigenschaften erreicht werden.

Es ist weiterhin Aufgabe der Erfindung, Betonprodukte mit photokatalytischen Eigenschaften mit einem verringerten Einsatz
5 an photokatalytisch aktiver Substanz bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Baustoffmischung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1.

Diese Aufgabe wird weiterhin gelöst durch das Herstellungsverfahren gemäß Patentanspruch 6 sowie eine Baustoffmischung,
10 welche nach den Vorgaben des Herstellungsanspruches 11 erstellt wurde.

Erfindungsgemäß weist die Baustoffmischung einen puzzolanischen Träger aus Flugasche mit gerundeter oder kugelförmiger Kornform auf. Dieser Träger ist gemischt mit einem feinteiligen
15 Photokatalysator.

Flugasche ist ein in Kraftwerken anfallender feinkörniger Verbrennungsrückstand von Kohlenstaub und von eventuell eingesetzten Mitverbrennungsstoffen. Die Zusammensetzung hängt von Art und Herkunft der Kohle, Art und Menge der
20 Mitverbrennungsstoffe und den Verbrennungsbedingungen ab. Flugasche ist ein bekannter genormter Zusatzstoff für Baustoffe (DIN EN 450).

Die mittlere Korngröße des Trägers liegt zwischen 0,1 µm und 1 mm. Die Mischung von Träger und Photokatalysator liegt derart
25 vor, dass auf dem Träger ein Anteil des feinkörnigen photokatalytischen Materials aufgebracht ist. Die feinen, kleineren Photokatalysatorpartikel liegen also wenigstens teilweise auf der Oberfläche der größeren Trägerpartikel vor. Der puzzolanische Träger besteht erfindungsgemäß zu mindestens 90 M%
30 (Massenprozent) aus Flugasche.

Eigenschaften der Flugasche sind der Fachliteratur an zahlreichen Stellen zu entnehmen. Thomas Holzapfel und Hans-Ulrich Bambauer geben in TIZ-Fachberichte, Vol.111, No.2, 1987 einen Überblick. Eine umfassende noch für die heute anfallenden
35 Flugaschequalitäten weithin gültige Charakterisierung stammt aus dem Jahr 1958 (Gumz, W.; Kirsch, H. und Mackowsky, M.-Th.: Schlackenkunde. Springer-Verlag, Berlin 1958). Flugaschen sind

grundsätzlich staubförmige Stoffe. Das Korngrößenspektrum umfasst mehrere Größenordnungen von ca. 0,01 µm bis 1 mm. Es gibt grundsätzlich verschiedene Kornformen, vorherrschend sind kugelrunde Teilchen mit glatten bis mikrorauen Oberflächen. Es ist bekannt, dass die Flugaschepartikel teilweise auch als Hohlkorn auftreten. Die Zusammensetzung der Flugasche ist abhängig von den eingesetzten Kohlen und den zugrundeliegenden Verbrennungsprozessen.

Unter gerundeter oder kugeligter Kornform ist in diesem Zusammenhang zu verstehen, dass mehr als 50% der Trägerpartikel mit gerundeter oder gut gerundeter Kornform vorliegen.

Gemäß der Erfindung wird ein bei Verbrennungsprozessen, insbesondere Energieerzeugungsprozessen anfallender Stoff, zusammen mit einem knappen und teuren Rohstoff (dem

Photokatalysator) zu einer optimierten Baustoffmischung verarbeitet, welche die vorteilhaften Eigenschaften beider Ausgangsstoffe verbindet und verbessert. Die Flugasche ist als puzzolanisches Material und mit ihrer kugeligen Kornform und Kornverteilung einer verbesserten Baustoffeigenschaft

hinsichtlich Festigkeit und Porenverteilung zuträglich.

Andererseits trägt sie als Träger für den Photokatalysator dazu bei, den Bedarf an photokatalytischem Material bei gleichbleibender Photokatalyseeffizienz zu verbessern.

Puzzolanische Materialien, zu denen auch die Flugasche gehört, sind als Betonzusatzstoffe grundsätzlich bekannt.

Flugasche darf gemäß DIN EN 206-1/DIN 1045-2 auf den Wasserzementwert und den Mindestzementgehalt angerechnet werden. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung sind sie in Verbindung mit Wasser und einem alkalischen Bindemittel bindefähig und werden als Zusatzstoffe für die Herstellung von Mörtel oder Beton verwendet.

Obwohl die Verwendung von Flugasche als Betonzusatzstoff bekannt ist, hat sich überraschend gezeigt, dass die Herstellung einer Trockenmischung aus einem puzzolanischen Träger aus Flugasche, der eine gerundete oder kugelige Kornform aufweist und mit einem photokatalytischen Material gemischt wird und die Hinzufügung dieser Trockenmischung bei der Herstellung von Beton

vorteilhaft wirkt. Es wird sowohl die Verarbeitbarkeit verbessert als auch die photokatalytische Effektivität erhöht.

Damit weist die erfindungsgemäße Baustoffmischung gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Mischungen wesentliche Vorteile auf. Sie übertrifft die Eigenschaften der im Stand der Technik vorgeschlagenen Kombinationen aus puzzolanischen Stoffen und Photokatalysatoren insbesondere hinsichtlich der Verarbeitbarkeit bei der Betonherstellung. Außerdem liegt die erfindungsgemäße Baustoffmischung als zementfreie Mischung vor.

Es werden entsprechend die photokatalytisch aktiven Substanzen mit der Flugasche gemischt. Durch diese Mischung wird eine primäre Verteilung der photokatalytisch aktiven Substanzen auf den Flugaschepartikeln erreicht. Diese primäre Verteilung sorgt bei der späteren Anmischung von Beton für die bessere Verteilung des Photokatalysators im Gegensatz zu Baustoffen, bei welchen die Mischung der Trockensubstanzen, einschließlich Zement, erfolgt. Das photokatalytische Material ist feinteilig mit primären Partikelgrößen von 2 nm bis 100 nm und sekundären Partikelgrößen(Agglomerate) von einigen 100 nm bis über 1 µm.

Wird also zunächst der puzzolanische gerundete oder kugelige Träger mit dem photokatalytischen Material derart zusammengebracht, dass das photokatalytische Material wenigstens teilweise auf der Oberfläche des Trägers verteilt vorliegt, so ist die Wirkung des photokatalytischen Materials bei späterer Hinzufügung zu einer Bindemittelmischung verbessert. Es wird gegenüber den bekannten Verfahren weniger photokatalytisches Material benötigt, um eine gleiche oder höhere photokatalytische Wirksamkeit als im Stand der Technik zu erreichen.

Durch diese Erstellung einer Trockenmischung wird ein Hybrid-Photokatalysator geschaffen, welcher Vorteile in der photokatalytischen Aktivität und der Wirkung bei sonstigen Baustoffeigenschaften verbindet.

Eine entsprechende Verbindung oder Verteilung des gerundeten oder kugeligen puzzolanischen Trägers und des photokatalytischen Materials kann insbesondere mit einem Intensivtrockenmischer (beispielsweise von Eirich, Lödige oder Henschel) erreicht werden. Bei dem Zusammenbringen dieser beiden Bestandteile legen

sich die deutlich kleineren Photokatalysatorpartikel auf das puzzolanische Trägermaterial. Das resultierende Material lässt sich als haltbare Trockenmischung einfach und zielsicher bei der weiteren Verarbeitung einsetzen.

- 5 Bei Einsatz dieser Mischung tritt der puzzolanische Träger selbst in eine puzzolane Reaktion mit dem eingesetzten Bindemittel ein und erzeugt eine verbesserte Verarbeitbarkeit und somit Festigkeitssteigerungen was zu verbesserten Betoneigenschaften führt. Andererseits sind die auf den
- 10 Trägerpartikeln verteilten und zwischen den Partikeln gemischt vorliegenden Photokatalysatorpartikel in der späteren Bindemittelmischung besser dispergiert und wirksamer. Diese Betrachtungen allein können die überraschende Wirksamkeitssteigerung allerdings nicht gänzlich erklären.
- 15 Möglicherweise tritt noch ein weiterer Synergieeffekt auf, bei dem der Träger später als Adsorbens für Schadstoffe wirkt, die auch nach Abbinden des Betons auf den auf den Trägerkörnern angeordneten photokatalytischen Zentren abreagieren.

- Möglicherweise wird auch durch die gerundete oder kugelige
- 20 Kornform eine geänderte Porenstruktur, insbesondere an den photokatalytisch reaktiven Betonoberflächen erreicht, welche die Abbauraten positiv beeinflusst.

- Die erfindungsgemäße Baustoffmischung ist nicht nur photokatalytisch effektiver, leistet also bei geringerem Photokatalysatoreinsatz mindestens gleichwertige Abbauraten wie im Stand der
- 25 Technik, sondern auch baustofftechnologisch gleichgut oder besser als die entsprechenden Zementmischungen gemäß dem Stand der Technik. Des Weiteren verbessert die runde Kornform der puzzolanischen Träger die Verarbeitung einer Beton- oder
- 30 Zementmischung, ermöglicht damit ggf. Wassereinsparungen und ein geringeres Porenvolumen sowie eine höhere Festigkeit.

- Feine Zusatzstoffe, wie der Photokatalysator, erhöhen zwar wiederum den Wasseranspruch eines Betons und können die Verarbeitbarkeit negativ beeinflussen, andererseits kann dies auch
- 35 die Festigkeit wegen besserer Porenausfüllung verbessern.

Die erfindungsgemäße Kombination des gerundeten oder kugeligen puzzolanischen Trägers auf Flugasche mit darauf teilweise

verteilten photokatalytischen Materialien erlaubt die Ausschöpfung beider Vorteile durch eine differenzierte Einstellung und Optimierung von Porengehalt, Porengröße, Verarbeitungsverhalten und Festigkeit des resultierenden Betons.

5 Die Erfindung erlaubt also die Optimierung und Kostenreduzierung bzgl. photokatalytischer Effektivität und außerdem der baustofftechnologischen Eigenschaften.

Wesentlich bezüglich der Erfindung ist es, dass das photokatalytische Material und der puzzolanische Träger aus Flugasche
10 zusammengebracht werden und die Verteilung des photokatalytischen Materials auf dem Träger sowie die intensive Durchmischung von Photokatalysator und Träger erfolgt, bevor irgendwelche anderen weiteren Zusatzstoffe hinzugefügt werden. Nur auf diese Weise kann die Erfindung ihre vorteilhafte Wirkung
15 entfalten.

Die erfindungsgemäße Partikelgröße des Bindemittels kann grundsätzlich einen weiten Bereich überstreichen, zwischen der Größe der Primärpartikel des Photokatalysators und der Flugasche liegen jedoch mindestens ein bis drei Größenordnungen.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der feinteilige Photokatalysator Titandioxid, vorzugsweise in Anatasform. Titandioxid ist ein bekannter Photokatalysator, welcher für die Ausführung der Erfindung hervorragend geeignet ist. Auf Basis von Titandioxid werden verschiedene am Markt befindliche Photokatalysatorprodukte angeboten, die sich teils signifikant in ihrer
25 Gestaltung und Wirksamkeit unterscheiden. Beispielsweise gibt es Produkte mit optimierter wirksamer Oberfläche, bei denen Agglomerate von Titandioxid vorliegen. Außerdem gibt es Modifikationen von Titandioxid-Photokatalysatoren, die nicht nur bei Aktivierung mit UV-Strahlung, sondern auch mit Strahlungen im Bereich des sichtbaren Lichtes effizient zur Schadstoffreduzierung
30 beitragen (Beispiel KRONOClean 7000).

Regelmäßig sind die Abmessungen von Photokatalysatorpartikel-Agglomeraten im Bereich von bis zu einigen 100 nm bis über
35 1 µm zu finden, während die Primärpartikelgröße im Bereich von 2 nm bis 100 nm liegt.

Vorteilhaft ist die Verwendung des konkreten Photokatalysators Titandioxid da bereits eine weitreichende Erprobung und Bekanntheit des Produktes sowie Verfügbarkeit in verschiedensten Verwendungsformen vorhanden ist.

Die Erfindung kann mit sämtlichen verfügbaren feinteiligen Produktgestaltungen von Titandioxid angewandt werden, wobei feinteilig in diesem Zusammenhang als Mischung mit einer mittleren Primärpartikelgröße von 2 nm bis 100 nm mit ggf. größeren Agglomeraten zu verstehen ist.

In einer Weiterbildung der Erfindung enthält die Baustoffmischung neben den vorgenannten Materialien des feinteiligen Photokatalysators und der Flugasche außerdem zusätzliche Füllstoffe. Diese Füllstoffe weisen insbesondere eine abweichende Kornform von derjenigen der Flugasche auf und können scharfkantige bis angerundete Kornformen haben. Solche Füllstoffe können insbesondere als Rieselhilfe dienen und sind bei der Zugabe der Baustoffmischung im Zuge der weiteren Verarbeitung den Materialeigenschaften zuträglich. Grundsätzlich können auch diese Füllstoffe weitere funktionale Eigenschaften aufweisen, z.B. puzzolanisch wirken.

Als derartige Füllstoffe kommen beliebige Füllstoffe, wie zum Beispiel auch Trassmehl, Kalksteinmehl, Basaltmehl, Hüttensand, Aerosile oder auch andere Substanzen in Frage. Der Massenanteil dieser Füllstoffe mit abweichender Kornform ist jedoch immer geringer als der Anteil des Trägers mit kugelig oder gerundeter Kornform.

In einer Ausführungsform der Erfindung besteht die Trockenmischung ausschließlich aus Photokatalysator und dem puzzolanischen Träger (welcher wiederum zu mind. 90% aus Flugasche besteht), enthält also keine weiteren Füllstoffe. In diesem Fall beträgt der Photokatalysatoranteil 5 % bis 50 %, vorzugsweise 15 % bis 35 %, wobei auf Massenanteile Bezug genommen wird.

In empirischen Versuchen hat sich gezeigt, dass bei den genannten Gewichtsanteilen die erfindungsgemäße Baustoffmischung ihre vorteilhafte Wirkung besonders entfaltet. Gemäß dieser Aus-

führungsform ist der Anteil der Flugasche mindestens ebenso groß wie der des Photokatalysators, bevorzugt jedoch größer.

Dies gewährleistet, dass genügend Trägeroberfläche für die Verteilung des Photokatalysators vorhanden ist und andererseits
5 eine ausreichende Trennung des Photokatalysatoranteils durch die Flugasche gewährleistet ist.

Eine Variation der Anteilsverhältnisse wird der Fachmann im Rahmen der Erfindung vornehmen, je nachdem welche primären Ziele er mit der erfindungsgemäßen Baustoffmischung verfolgt. Wird
10 beispielsweise die vorteilhafte Wirkung des puzzolanischen Trägers als puzzolanischer Bestandteil betont, so kann ein höherer Anteil an puzzolanischem Träger gewählt werden. Eine Optimierung ist je nach Anforderungen durch die einschlägig bekannten und routinemäßig durchzuführenden Verfahren und
15 Experimente möglich.

Vorzugsweise ist bei der erfindungsgemäßen Baustoffmischung die mittlere Korngröße des Trägers kleiner als 400 µm, besonders bevorzugt kleiner als 200 µm und insbesondere kleiner als 50 µm.

Eine Verkleinerung der Korngröße des puzzolanischen Trägers
20 ermöglicht eine noch bessere Vermischung von Träger und Photokatalysator und Verteilung des Photokatalysators auf der Oberfläche der Trägersubstanz.

Die Erfindung wird nun anhand der beiliegenden Figuren näher erläutert.

25 Figur 1a zeigt eine mit einem Elektronenmikroskop aufgenommene Darstellung von Flugaschekörnern (steament H4). Es ist deutlich die kugelige Kornform der Flugasche zu erkennen, sowie die Verteilung der Korngrößen, welche etwa 1 bis 2 Größenordnungen überstreicht.

30 Figur 1b zeigt eine Aufnahme von einem feinteiligen Titandioxid-Photokatalysator (KRONOClean 7000), wobei auf den Maßstab zur Beurteilung der Korngrößen zu achten ist. Der Photokatalysator liegt insbesondere in Form von Agglomeraten vor.

Figur 1c zeigt die Mischung aus Titandioxid-Photokatalysator
35 (KRONOClean 7000, 1 Masseteil) und Flugasche (steament H4, 3 Masseteile), wobei zu erkennen ist, dass Flugasche und Photokatalysator in gut durchmischter Weise vorliegen. In der

Mischung gemäß diesem Ausführungsbeispiel der Erfindung liegt also einerseits durch den Mischprozess der Komponenten die Photokatalysatorkomponente besser dispergiert vor, wie ein Vergleich mit der Abbildung 1b unmittelbar zeigt. Andererseits erfolgt eine Verteilung dieser kleineren Partikel auf den Oberflächen der größeren Flugaschepartikel. Auf der Oberfläche von puzzolanischen Trägermaterialkörnern sind Photokatalysatorkörnungen angelagert, wobei insbesondere die kleinteiligen Bestandteile der Photokatalysatormischung auf der Oberfläche des Trägers angelagert sind. Die größeren Agglomerate liegen teilweise weiterhin von dem Träger separiert vor. Die gezeigte Durchmischung ist in trockenem Mischverfahren mit einem Intensivtrockenmischer der Fa. Henschel erfolgt.

Der Grund für die in den Versuchen belegte Steigerung der Effizienz der photokatalytischen Aktivität bei geringerem Einsatz von photokatalytischem Material ist anhand dieser Aufnahmen nicht zu klären. Allerdings zeigt sich, dass möglicherweise aus kleineren Bestandteilen der Photokatalysatormischung durch Anlagerung auf den kugeligen Trägerkörnern aus dem Träger selbst eine Art photokatalytisch aktives Korn gebildet wird. Andererseits sorgen die Körner des Trägers mit ihrer kugeligen oder gerundeten Form dafür, dass eine gute Durchmischung und eine sehr gute Verteilung der Substanzen untereinander vorliegt, was beim späteren Einsatz zum Tragen kommt.

Die gezeigte Trockenmischung aus Flugasche und Photokatalysator, hier Titandioxid, erfolgt gemäß dieser Ausführungsform in einem Intensivtrockenmischer, wobei die hier gezeigte Mischung etwa 5 Minuten intensiv gemischt wurde. Das Verhältnis von Flugasche zu Photokatalysator wird je nach Anwendungsfall bestimmt. Insbesondere ergibt sich ein sinnvolles Mischungsverhältnis aus dem ermittelten Wert des Porenanteils gemäß dem Verfahren nach Punkte und dem ermittelten Ausbreitmaß im Mörtelversuch (DIN EN 196).

Das Verfahren gemäß Punkte zur Ermittlung der dichtesten Packung ist in den Kreisen der Fachleute, insbesondere zum Beispiel in den DAfStB Richtlinien über selbstverdichtenden Beton erläutert. Dieses Verfahren basiert darauf, dass sich feinkörnig-

ges Haufwerk durch leichte Stöße bis zu einer stoffspezifischen Packungsdichte reproduzierbar verdichten lässt, wenn der Wassergehalt zur Sättigung des dichten Korngefüges ausreicht. Durch schrittweise Steigerung des Wassergehaltes wird der Übergangspunkt von „noch nicht verdichtbar“ zu „gerade verdichtbar“ ermittelt. Anschließend wird durch Rückwägung der Wassergehalt der Probe bestimmt und Porenanteil und Wasseranspruch berechnet.

Ein derart ermitteltes Massenverhältnis wird einem Mörteltest unterzogen, wobei für eine eingesetzte Menge des Gemisches von 25 % des Zementes ein gleichbleibendes Ausbreitmaß gegenüber dem Einsatz von 100 % Zement gezeigt werden soll. Ist dies nicht der Fall, kann das Verhältnis von Flugasche zu Photokatalysator weiter verändert werden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt als charakteristisches Maß für die Verarbeitbarkeit einer Baustoffzubereitung das Ausbreitmaß (Mörteltest nach DIN EN 196) für verschiedene Zusammensetzungen:

Mörteltest nach DIN EN 196

Zusammensetzung	Ausbreitmaß
1) enthält Anteil von Zement (CEM I 42,5R), der als 100 M% Zement definiert wird	164 mm
2) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und 25 M% Flugasche (steament H4)	173 mm
3) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und Mischung aus weiteren 18,8 M% Zement mit 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000)	135 mm
4) mit erfindungsgemäßer Baustoffmischung, enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und Mischung aus 18,8 M% Flugasche (steament H4) und 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000)	165 mm
5) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und Mischung aus 18,8 M% Hüttensandmehl und 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	121 mm
6) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und Mischung aus 18,8 M% Kupferhüttensand und 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000) im	124 mm

Massenverhältnis 3:1	

Tabelle 1

In Beispiel 1) der Tabelle 1 wurde als Bindemittel ausschließlich Zement eingesetzt. Der Zementanteil dieser Mischung wird für die übrigen Beispiele zu 100 M% definiert. Das Ausbreitmaß gibt an, wie fließfähig und verarbeitbar eine solche Mischung ist. Der hier ermittelte Wert kann als Vergleichswert für die übrigen Beispiele herangezogen werden.

In Beispiel 2) der Tabelle 1 wurden Flugasche und Zement in einem Masseverhältnis von 25:75 gemischt. Die Flugasche vergrößert das Ausbreitmaß, macht die Mörtelmischung also besser pumpbar und verarbeitbar.

In Beispiel 3) der Tabelle 1 wurde eine Vormischung von 3 Masseteilen Zement und 1 Masseteil Titandioxid-Photokatalysator hergestellt und diese Mischung anschließend mit Zement im Masseverhältnis von 25:75 gemischt. Das Ausbreitmaß ist signifikant gegenüber dem Beispiel 1) aus Tabelle 1 reduziert, was auf die feinteilige Photokatalysatormischung zurückzuführen ist. Damit der Zement eine photokatalytische Wirkung erhält, ist in diesem Fall also eine deutliche Verschlechterung des Ausbreitmaßes und damit der Verarbeitbarkeit in Kauf zu nehmen.

In dem erfindungsgemäßen Beispiel 4) wurde 1 Masseteil Photokatalysator mit Flugasche im Masseverhältnis 1:3 in einem Intensivtrockenmischer der Fa. Eirich für 5 Minuten gemischt und anschließend wurde diese erfindungsgemäße Baustoffmischung mit Zement im Masseverhältnis 25:75 gemischt. Das Ausbreitmaß ist trotz der Bereitstellung von photokatalytischen Eigenschaften, welche die von Beispiel 3) sogar übertreffen, ebenso gut verarbeitbar wie die Mischung nach Beispiel 1). Erfindungsgemäß wird also bei gleichbleibender oder sogar verbesserter Verarbeitbarkeit ein Baustoff mit einem effektiven Mehrwert der Schadstoffreduzierung geschaffen.

Die Zusatzstoffe Hüttensand und Kupferhüttensand ergeben keine derartig positive Wirkung auf die Verarbeitbarkeit, das Ausbreitmaß ist deutlich geringer als bei der erfindungsgemäßen Mischung.

Obwohl also Hüttensand und Kupferhüttensand allein als Betonzusatzstoff positiven Einfluss auf das Ausbreitmass und damit die Verarbeitbarkeit haben, ähnlich dem Einfluss der Flugasche, fallen die positiven Effekte dieser beiden

- 5 Zusatzstoffe in Verbindung mit dem Photokatalysator nahezu vollständig weg. Nur die erfindungsgemäße Mischung aus Flugasche und Photokatalysator erhält das Ausbreitmass auf hohem Niveau und ermöglicht gleichzeitig die positiven photokatalytischen Effekte.

- 10 Für die Qualität der resultierenden Bauteile, insbesondere für die Oberflächenqualität ist außerdem maßgeblich, welche Packungsdichte mit den jeweiligen Baustoffen erzielbar ist.

Dafür kann für die Ausgangsmaterialien eine Bestimmung der dichtesten Packung ermittelt werden:

Bestimmung der dichtesten Packung nach Puntke (Angabe des Porenanteils in Vol.-%)

Zusammensetzung	Porenanteil (Vol.-%)
1) Zement (CEM I 42,5R)	49,8
2) Zement (CEM I 42,5R) mit Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	55,2
3) Flugasche (steament H4)	35,5
4) erfindungsgemäße Baustoffmischung, enthaltend Flugasche (steament H4) und Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	40,0
5) Kalksteinmehl	39,5
6) Kalksteinmehl und Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	55,8
7) Basaltmehl	42,3
8) Basaltmehl und Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	63,8
9) Hüttensandmehl	46,0
10) Hüttensandmehl und Photokatalysator (KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	56,0
11) Kupferhüttensand	39,2
12) Kupferhüttensand und Photokatalysator	51,6

(KRONOClean 7000) im Massenverhältnis 3:1	
---	--

Tabelle 2

Wie die Tabelle 2 zeigt, ist die erfindungsgemäße Mischung aus Flugasche und Photokatalysator gemäß Beispiel 4) der Tabelle 2 äußerst dicht zu packen. Der Porenanteil liegt bei dem Wert, den üblicherweise Gesteinsmehle aufweisen.

5 Diese Beispiele zeigen, dass eine Mischung z.B. gemäß 6) oder 8) aus Tabelle 2 wesentlich schlechter zu verdichten ist. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass die Gesteinsmehle mit der kantigen Kornform keine vergleichbare Packung erlauben wie die kugelige oder gerundete Flugasche.

10 Die erfindungsgemäße Mischung verbessert demnach gegenüber Mischungen aus Gesteinskörnungen (z.B. auch Metakaolin) und Photokatalysator die resultierenden Baustoffeigenschaften auch in dieser Beziehung gegenüber bekannten photokatalytischen Baustoffen. Dichtere Oberflächen bedeuten geringere Angriffsmöglichkeiten für betonschädigende Stoffe.

15 Die photokatalytische Wirksamkeit bezüglich des NO-Abbaus wurde in Anlehnung an ISO 22197-1 an den ausgehärteten Prüfkörpern geprüft. Die Prüfkörper wurden nach DIN EN 196 mit einem Zuschlag/Bindemittel-Verhältnis von 3:1 hergestellt. Unter den
20 Masseanteil „Bindemittelanteil“ wurden auch die Masseanteile Flugasche und/oder Photokatalysator mitgerechnet. Die Ergebnisse der Messung des NO-Abbaus zeigt die folgende Tabelle:

NO-Abbau

Zusammensetzung	NO-Abbau in %
1) enthält Anteil von Zement (CEM I 42,5 R), der als 100 M% Zement definiert wird	0,9
2) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und 25 M% Flugasche (steament H4)	1,3
3) enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und weitere 18,8 M% Zement mit 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000) gemischt	10,0
4) mit erfindungsgemäßer Baustoffmischung, enthält bezogen auf 1) 75 M% Zement und 18,8 M% Flugasche (steament H4) und 6,2 M% Photokatalysator (KRONOClean 7000)	11,6

Tabelle 3

Es zeigt sich, dass bei Einsatz der erfindungsgemäßen Baustoffmischung, Beispiel 4) der Tabelle 3, eine erhöhte photokatalytische Wirksamkeit auftritt im Vergleich zu der Mischung, welche die gleiche Menge Photokatalysator enthält, allerdings
5 ausschließlich in Zement dispergiert, siehe Beispiel 3) der Tabelle 3. Gleichzeitig weist ein mit der erfindungsgemäßen Baustoffmischung hergestellter Frischbeton gemäß obiger Darstellung gleich gute oder verbesserte betontechnische Eigenschaften auf im Vergleich zu dem mit reinem Zement, mit Zement und Photokatalysator oder mit Zement und Flugasche hergestellten Beton (siehe
10 Tabelle 1).

Die erfindungsgemäße Baustoffmischung bietet einen weiteren Vorteil bei der Verwendung von farblich inhomogenen Trägermaterialien. Beispielsweise führt der Einsatz von
15 Flugasche in Beton bekanntlich zu farblich inhomogenen Oberflächen, so dass solche Zusammensetzungen zur Herstellung von Sichtbetonflächen ungeeignet sind. Der Zusatz von Titandioxid-Photokatalysator führt zu einer Nivellierung der Farbinhomogenitäten, so dass die erfindungsgemäßen
20 Baustoffmischungen mit Flugasche insbesondere für die Herstellung von Sichtbetonoberflächen, Betonfertigteilen, Pflastersteinen etc. sowie von Innen und Außenputzen besonders geeignet sind.

Insbesondere kann die erfindungsgemäße Baustoffmischung bei
25 der Herstellung von Betonwaren, beispielsweise Betonpflastersteine verwendet werden. Oft werden heutzutage bei Betonpflastersteinen zwei Schichtsysteme zum Einsatz gebracht, wobei ein Kernbeton von einem Vorsatzbeton bedeckt wird, welcher in Kontakt mit der Umgebung gerät. In diesem Fall kommt der photokatalytische Betonzusatzstoff in der erfindungsgemäßen Baustoffmischung nur im Vorsatzbeton zum Einsatz, da nur dort Kontakt zur Umgebung besteht. Außerdem kann die Erfindung jedoch in zahlreichen anderen Baustoffen, z.B. Innen- und Außenputzen, Betonfertigteilen oder anderen Betonoberflächen eingesetzt werden.
30

Patentansprüche

1. Baustoffmischung als Betonzusatzstoff, wobei die Baustoffmischung einen puzzolanischen Träger und einen
5 Photokatalysator enthält,
wobei der puzzolanische Träger und der Photokatalysator als Trockenmischung vorliegen,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Baustoffmischung eine zementfreie Trockenmischung
10 ist, wobei der Photokatalysator eine Primärpartikelgröße zwischen 2 nm und 100 nm aufweist,
wobei der puzzolanische Träger zu mindestens 90 Gewichtsprozent aus Flugasche einer Korngröße zwischen 0.1 µm und 1 mm besteht,
15 wobei Träger und Photokatalysator vollständig durchmischt vorliegen, so dass der Photokatalysator wenigstens teilweise auf der Oberfläche des Trägers verteilt vorliegt.
2. Baustoffmischung nach Anspruch 1, wobei der feinteilige
20 Photokatalysator Titandioxid enthält, vorzugsweise in Anatasform.
3. Baustoffmischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Trockenmischung zusätzlich einen Füllstoff mit
25 abweichender Kornform enthält, insbesondere mit scharfkantiger bis angerundeter Kornform.
4. Baustoffmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Trockenmischung ausschließlich aus dem Photokatalysator und dem Träger besteht, mit einem Photokatalysator-Anteil
30 von 5 % bis 50 %, bevorzugt 15 % bis 35 %.
5. Baustoffmischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die mittlere Korngröße des Trägers kleiner als 400
35 µm, vorzugsweise kleiner als 200 µm und besonders bevorzugt kleiner als 50 µm ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer photokatalytischen Baustoffmischung als Betonzusatzstoff, aufweisend die Schritte:

Erstellen einer Trockenmischung aus einem feinteiligen

5 Photokatalysator mit einer Primärpartikelgröße von 2 nm bis 100 nm und einem puzzolanischen Träger,

wobei der puzzolanische Träger zu mindestens 90 Gewichtsprozent aus Flugasche einer Korngröße zwischen 0.1 μm und 1 mm besteht, wobei

10 der Photokatalysator und der Träger in einem Intensivmischer zu der Baustoffmischung verarbeitet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei als feinteiliger Photokatalysator Titandioxid verwendet wird, vorzugsweise in Anatasform.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 7, wobei der Trockenmischung zusätzlich ein Füllstoff mit abweichender Kornform beigegeben wird, insbesondere ein Füllstoff mit
20 scharfkantiger bis angerundeter Kornform.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Trockenmischung ausschließlich aus dem Photokatalysator und dem Träger gebildet wird, wobei ein Photokatalysator-Anteil
25 von 5 % bis 50 %, bevorzugt 15 % bis 35 % eingehalten wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei eine Körnung des Trägers mit einer mittleren Korngröße des Trägers kleiner als 400 μm , vorzugsweise kleiner als 200 μm und
30 besonders bevorzugt kleiner als 50 μm verwendet wird.

11. Photokatalytische Baustoffmischung für Mörtel oder Beton, hergestellt durch die Schritte:

Erstellen einer zementfreien Trockenmischung aus einem
35 feinteiligen Photokatalysator mit einer Primärpartikelgröße von 2 nm bis 100 nm und einem puzzolanischen Träger, wobei der puzzolanische Träger zu mindestens 90 Gewichtsprozent aus

Flugasche einer Korngröße zwischen 0.1 µm und 1 mm besteht, wobei der Photokatalysator und der Träger in einem Intensivmischer zu der Baustoffmischung verarbeitet werden.

5 12. Photokatalytische Baustoffmischung nach Anspruch 11, wobei als feinteiliger Photokatalysator Titandioxid verwendet wird, vorzugsweise in Anatasform und wobei als Träger Flug-
asche verwendet wird.

10 13. Photokatalytische Baustoffmischung nach einem der Ansprüche 11 bis 12, wobei der Trockenmischung zusätzlich ein Füllstoff mit abweichender Kornform beigegeben wird, insbesondere ein Füllstoff mit scharfkantiger bis angerundeter Korn-
form.

15