



Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg



Dossier

Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg

Auteurs

A. Beeldens: 02 766 03 46; a.beeldens@brrc.be
E. Boonen: 02 766 03 41; e.boonen@brrc.be

Woord vooraf

In *OCW Mededelingen 65* [1] berichtten we al over het begrip (heterogene) *fotokatalyse* en de toepassing ervan in bouwmaterialen om luchtzuiverende en zelfreinigende constructies te verkrijgen. Ondertussen hebben zowel nationaal als internationaal heel wat nieuwe ontwikkelingen en onderzoeken plaatsgevonden [2]. Ook bij het OCW hebben we op dat vlak niet stilgezeten. Hierna volgt een overzicht van de lopende activiteiten bij het OCW op het gebied van fotokatalyse en de toepassing in (wegen)bouwmaterialen.

Het verkeer is een belangrijke factor in de vorming van stikstofoxiden. Deze kunnen op zich al schadelijke gevolgen hebben, maar ook aanleiding geven tot vorming van secundair stof en smog. De onderzoeksactiviteiten binnen de eenheid *Betonwegen en Bestratingen* van het OCW concentreren zich dan ook voornamelijk op verwijdering van stikstofoxiden uit de lucht. Zo beschikt het *Lab Beton - Cement* over een proefopstelling om fotokatalytische efficiëntie te meten, nam/neemt het OCW deel aan verscheidene nationale en internationale projecten en zijn we lid van diverse technische (normalisatie)comités.

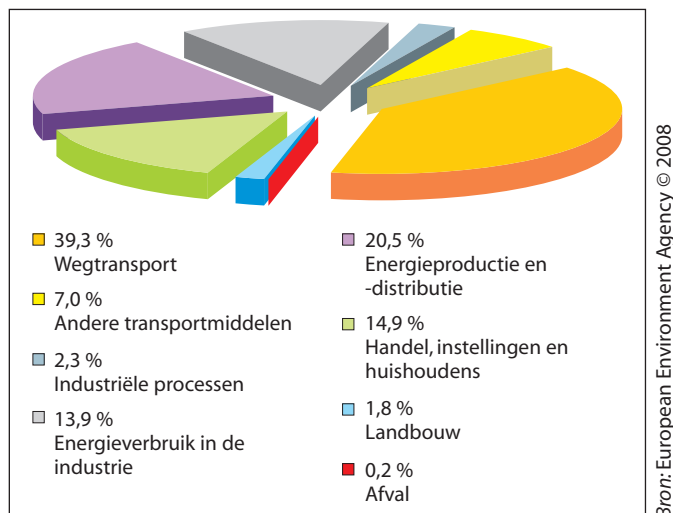
Dankbetuiging

De auteurs wensen het IWT Vlaanderen, de FOD Economie, Life+ en EFRO (Europese Unie), en INTERREG te bedanken voor de (financiële) steun bij de verschillende projecten.



► 1. Inleiding

Hoewel de transportmiddelen steeds schoner worden, blijft het aandeel van transport in de luchtverontreiniging zeer groot. De belangrijkste emissiefactoren in dit verband zijn stikstofoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO}$ en NO_2), koolwaterstoffen (HC) en koolstofmonoxide (CO). Het transport is verantwoordelijk voor respectievelijk 46 %, 50 % en 36 % van de totale uitstoot van deze verontreinigende stoffen binnen Europa (figuur 1) [3].



Figuur 1 – Emissies van stikstofoxiden per sector binnen Europa in 2008 (EMA-lidstaten)

In stedelijke omgevingen is er een belangrijke bijkomende factor, namelijk de vorming van smog en ozon (O_3). "Fotochemische" smog ontstaat door reacties die optreden bij de inwerking van zonlicht op NO_2 en VOC's (vluchtige organische componenten), waarbij ozon wordt gevormd. Een ander gevolg van de verontreiniging is zure regen, die ontstaat wanneer van het verkeer afkomstig NO_x in de lucht tot nitraat (NO_3^-) wordt geoxideerd en vervolgens op plaatsen ver van de oorspronkelijke emissie neerslaat en schade veroorzaakt aan gebouwen en planten. De Europese richtlijnen leggen dan ook grenswaarden vast van respectievelijk $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 (33 ppbV) als jaargemiddelde en $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (163 ppbV) als maximaal uurgemiddelde [4].

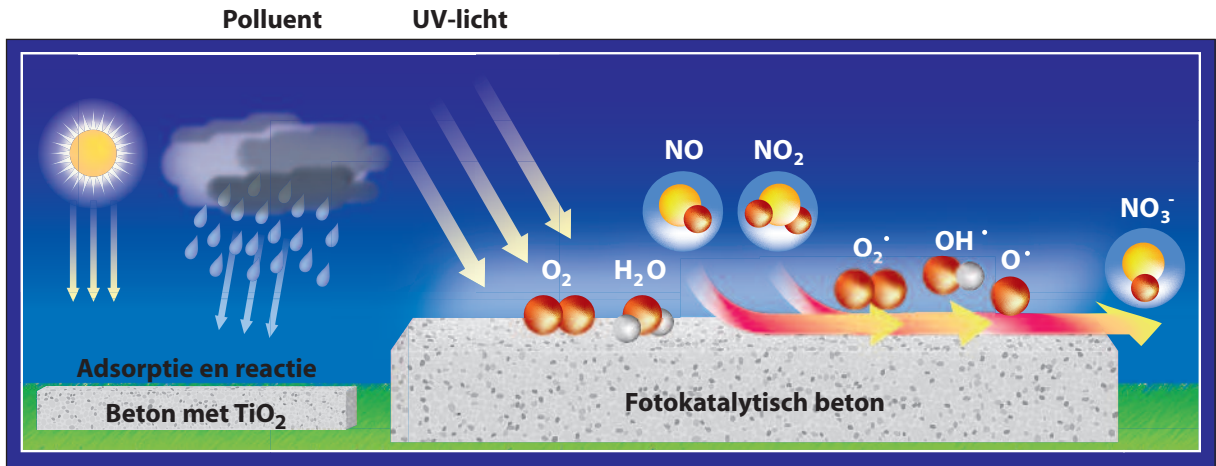
Heterogene fotokatalyse is een veelbelovende methode om onder andere de NO_x -concentratie in de lucht te doen dalen, zeker op plaatsen waar hoge verontreinigingen waar te nemen zijn: bij hoge verkeersbelasting, in tunnels, in stedelijke omgevingen, enz.

► 2. TiO_2 -fotokatalyse in de wegenbouw

Werkingsprincipe

Heterogene fotokatalyse is een techniek waarbij een katalysator die aan het oppervlak van een materiaal aanwezig is onder invloed van (zon)licht geactiveerd wordt, waardoor verontreinigende stoffen uit de omgeving omgezet worden in minder vervuilende bestanddelen. Hiervoor dient aan het oppervlak fotokatalytisch actief materiaal, zoals titaandioxide (TiO_2), aanwezig te zijn, dat toegankelijk is voor het licht en de verontreinigende stoffen. Na de reactie kunnen de neergeslagen componenten worden verwijderd door regen of door afspelen met water (figuur 2).

Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg



Figuur 2 – Werkingsprincipe van een fotokatalytische, luchtzuiverende betonweg

De meest gebruikte fotokatalysator is TiO_2 in de vorm van anatase. Dit fotokatalytisch actieve TiO_2 heeft een specifieke kristalstructuur, die zeer actief is onder UV-licht [1]. Het wijkt dus af van het klassieke TiO_2 dat als pigment wordt gebruikt.

Toepassing in (wegen)bouwmaterialen

Toepassing in cementgebonden materialen (beton) is een zeer geschikte techniek om luchtverontreiniging door verkeer terug te dringen. De combinatie met cement biedt het voordeel dat de gevormde producten (zoals NO_3^- en SO_4^{2-}) zich door de basische aard van het cement, aan het oppervlak hechten en vervolgens door regen kunnen worden weggespoeld.

Het TiO_2 wordt daarbij meestal geïntegreerd in een dunne, cementgebonden laag die op het oppervlak wordt aangebracht. Bij toepassing in fotokatalytische straatstenen bijvoorbeeld wordt het TiO_2 toegevoegd aan de betonspecie voor de slijtlaag, de bovenste 8 mm van de steen. Bij afslijten van de steen door het verkeer worden telkens nieuwe TiO_2 -deeltjes aan het oppervlak blootgelegd, waardoor de fotokatalytische werking behouden blijft. Daarnaast bestaan er ook toepassingen met dunne, fotokatalytische betonoverlagingen (12 tot 16 cm dik) en toepassingen in combinatie met poreuze asfaltlagen. Verticale toepassingen omvatten voornamelijk coatings, verven en afwerkklagen voor onder meer gevelementen en geluidsschermen [5].



Figuur 3 – Eerste experimentele toepassing van fotokatalytische materialen in België: ventwegen langs de Antwerpse Leien

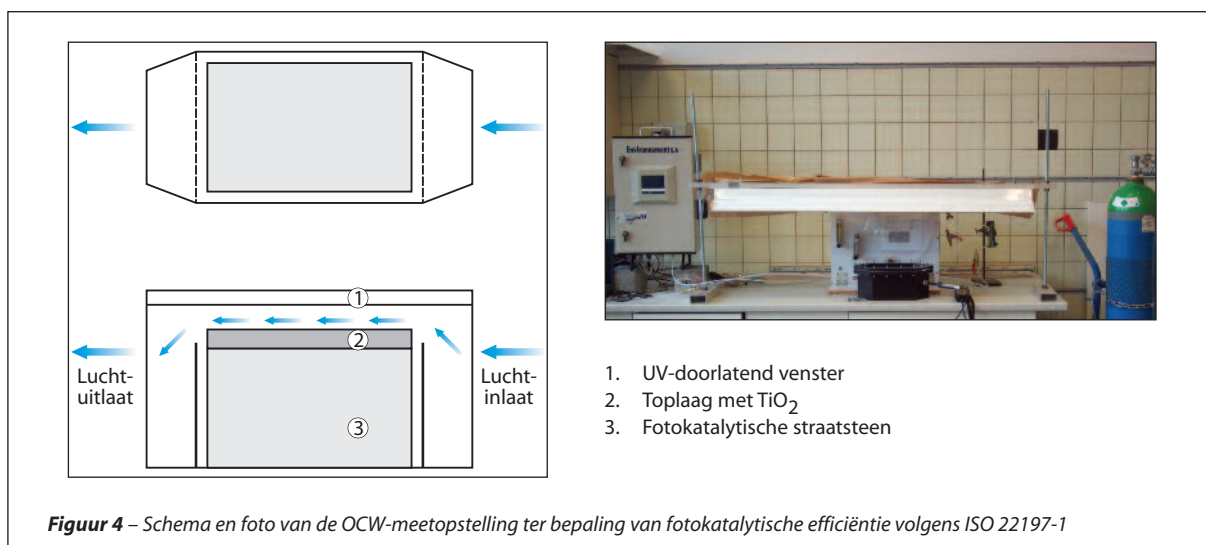
Een eerste experimentele toepassing van fotokatalytische materialen in België vond plaats in 2005 [6]. De ventwegen langs de Antwerpse Leien werden toen (her)aangelegd met 10 000 m^2 fotokatalytische straatstenen (figuur 3). Uit de resultaten bleek een weliswaar beperkt, maar gunstig effect op de luchtkwaliteit, evenals een duurzame efficiëntie van de

fotokatalytische werking. Het OCW ontwikkelde daarbij ook een aantal meetmethoden om fotokatalytische efficiëntie en de invloed van een aantal belangrijke werkingsparameters in het laboratorium te bepalen.

► 3. Laboratoriummetingen en parameterevaluatie

Om de luchtzuiverende werking van in bouwmaterialen toegepast TiO_2 na te gaan, wordt de oxidatie van NO en NO_2 (samen = NO_x) tot NO_3^- bepaald. Deze stoffen vormen namelijk één van de belangrijkste emissies door het verkeer, zoals eerder aangegeven. Er zijn verschillende methoden om fotokatalytische activiteit ten aanzien van NO_x te meten [5] en momenteel worden op Europees niveau ook verscheidene nieuwe normen ontwikkeld (zie verder).

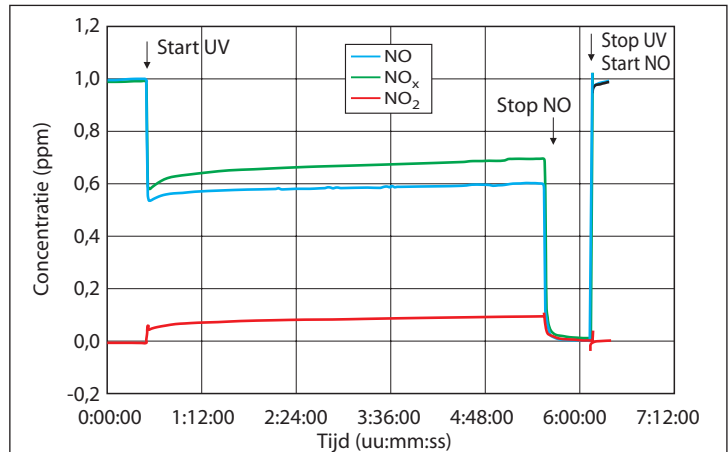
De huidige proefopstelling van het OCW is gebaseerd op ISO-norm 22197-1 [7] en werkt volgens het doorstroomprincipe, zoals geïllustreerd in figuur 4. Lucht met een bepaalde concentratie aan NO (1 ppmV) passeert eenmalig over het monster, dat belicht wordt door een UV-lamp; dit gebeurt bij een bepaalde temperatuur, relatieve vochtigheid (RV %), doorstroomsnelheid van de lucht (l/min), lichtintensiteit (W/m^2) en doorstroomhoogte. Na dit contact met het fotokatalytische oppervlak wordt de concentratie aan NO en NO_2 opnieuw bepaald en de NO_x -reductie (in %) berekend.



De voorbereiding van de monsters is van groot belang. Door de fotokatalytische activiteit wordt op het oppervlak NO_3^- afgezet, dat het TiO_2 in zekere mate afschermt van het licht en de verontreinigende stoffen. Zo zal de efficiëntie dalen in de tijd, maar door afspelen van het oppervlak kan de oorspronkelijke activiteit eenvoudig worden hersteld. De voorbehandeling van de monsters in het laboratorium kan dus belangrijk zijn om reproduceerbare resultaten te krijgen, en hangt hoofdzakelijk van het type van materiaal af. Bij beton is de afgifte van NO en NO_2 vóór de fotokatalytische reactie quasi nihil; bij verven echter kan dit wél belangrijk zijn.

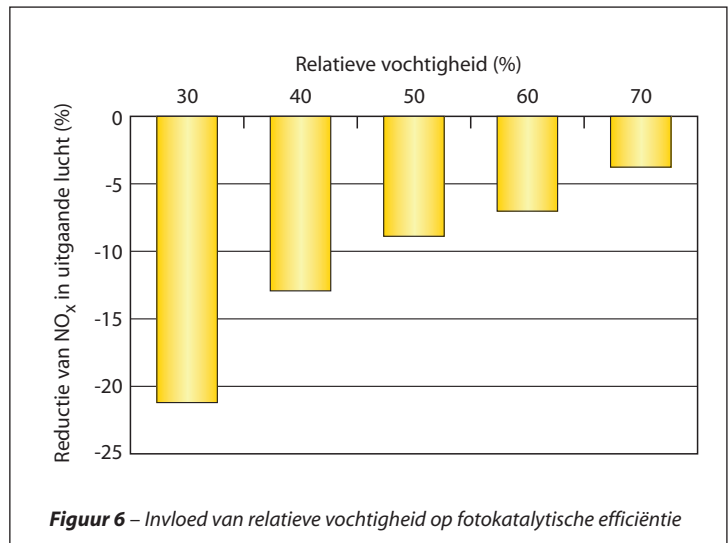
Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg

Een typisch proefverloop volgens de ISO-norm is weergegeven in figuur 5. Aan het einde van de proef wordt de NO-toevoer opnieuw opengezet en de verlichting uitgeschakeld, om de beginconcentratie te controleren.



Figuur 5 – Typisch proefverloop volgens de standaardprocedure (ISO), met concentraties aan NO, NO₂ en NO_x (= som van beide) als functie van de tijd

In het laboratorium is gezocht naar de invloed van verschillende belangrijke proefparameters zoals lichtintensiteit, omgevingscondities (temperatuur, relatieve vochtigheid), hoeveelheid TiO₂ aan het oppervlak, en contacttijd tussen het TiO₂ aan het oppervlak en de stoffen in de lucht (die afhankelijk is van de stroomsnelheid, de rijnsnelheid van de auto's, enz.) [8]. Figuur 6 illustreert bijvoorbeeld het effect van de relatieve vochtigheid van de ingaande lucht.



Figuur 6 – Invloed van relatieve vochtigheid op fotokatalytische efficiëntie

Hoewel de monsters al van nature een beperkte efficiëntie hebben, is de invloed van de relatieve vochtigheid toch duidelijk zichtbaar: de reductie van NO_x in de uitgaande lucht neemt duidelijk af naarmate de relatieve vochtigheid (RV %) toeneemt. Dit heeft te maken met het feit dat water(damp) in de omgevingslucht een rol speelt bij de adsorptie van verontreinigende stoffen op het oppervlak en de mogelijke competitie tussen H₂O-moleculen en NO_x in de lucht bij toenemende RV. Bijgevolg is de relatieve vochtigheid een belangrijke, beperkende factor voor fotokatalytische toepassingen in vochtige gebieden zoals België. In de ISO-norm wordt deze vochtigheid trouwens vastgelegd op 50 % RV.

Algemeen kan worden gesteld dat de efficiëntie van fotokatalytisch materiaal voor NO_x-reductie groter is bij een langere contacttijd (groter contactoppervlak, lagere stroomsnelheid, dunne

luchtlaag, grotere turbulentie) en bij een lagere relatieve vochtigheid. Dit zijn ook de condities waarin het risico op ozon- en smogvorming 's zomers het grootst zijn: hoge temperatuur, geen wind en geen regen. Op zulke dagen zal de fotokatalytische reactie dus ook meer uitgesproken zijn.

► 4. Recent onderzoek in het OCW

Sinds de eerste toepassing in Antwerpen (2004-2005) is het fotokatalytische onderzoek sterk geëvolueerd. Er worden voortdurend nieuwe, betere en efficiëntere materialen ontwikkeld en de werking wordt meer en meer verruimd, ook naar zichtbaar licht toe. Dit heeft geleid tot nieuwe proefprojecten om de link tussen de laboratoriumresultaten en het werkelijke effect in situ duidelijk te leggen en te begroten [9]. We geven hier een overzicht van drie recentelijk gestarte projecten bij het OCW.

Karakterisering van fotokatalytische (bouw)materialen

Aansluitend bij de Europese acties op het gebied van normalisatie [10] is het OCW gestart met een nationaal, prenormatief onderzoeksproject (CCN-PN-NBN 706) om de inspanningen op Belgisch niveau te stroomlijnen. Dit project beoogt voornamelijk een vergelijkende studie van verschillende mogelijke proefopstellingen voor het meten van de fotokatalytische activiteit van (bouw)materialen, om uiteindelijk te komen tot een uniforme en algemeen toepasbare beproevingsprocedure. Het onderzoek loopt voor een periode van twee jaar (2011-2012), in samenwerking met de onderzoekscentra Certech (chemie) en Centexbel (textiel) en met steun van het Belgische Bureau voor Normalisatie NBN. Daarbij wordt onder andere een nieuw type van gemengde reactor uitgetest zoals voorgesteld in de Europese werkgroep CEN/TC386/WG2 *Luchtzuivering*, en neemt het OCW ook deel aan Europese interlaboratoriumproeven die in dit kader zijn gepland.

Life⁺-project PhotoPAQ

Het Europese Life⁺-project *PhotoPAQ (Demonstration of Photocatalytic remediation Processes on Air Quality)* [11] heeft als doel het nut van fotokatalytische (wegen)bouwmaterialen voor luchtzuivering op reële schaal aan te tonen, in een stedelijke omgeving. Het consortium van acht partners uit vijf verschillende landen, dat voor dit project is gevormd, zal in Europa twee extensieve veldcampagnes organiseren, waarvan één in België. Voor deze laatste zullen fotokatalytische cementgebonden materialen worden toegepast op de wanden van de Leopold II-tunnel in Brussel (figuur 7).



Figuur 7 – Binnenaanzicht van het voor het PhotoPAQ-project gekozen proefvak van de Leopold II-tunnel in Brussel

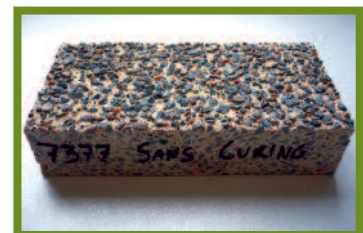
Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg

In deze tunnel is een proefvak van ongeveer 100 m gekozen, dat in augustus 2011 gerenoveerd is. In september 2011 volgt dan een uitgebreide campagne met meting van alle mogelijke parameters (NO, CO, CO₂, fijn stof, enz.), om het effect op de luchtkwaliteit in de tunnel nauwgezet te evalueren. Daartoe zal ook specifieke, moduleerbare UV-verlichting (aan/uit) in het tunnelvak worden aangebracht, om de werking van de fotokatalytische wanden rechtstreeks te kunnen waarnemen. Tegelijk zullen ook simulaties van de luchtstroming in de tunnel worden uitgevoerd, om de vermindering van de verontreiniging te modelleren en het effect van verschillende parameters (verkeer, concentratieprofielen, ventilatie, enz.) na te gaan. Als deze modellering met metingen gevalideerd kan worden, zal zij een waardevol instrument vormen voor extrapolatie van de bevindingen naar andere locaties. De eerste resultaten van dit ambitieuze project worden begin 2012 verwacht.

INTERREG-project ECO2PROFIT

Het ruime milieubeheerproject ECO2PROFIT (voluit *Broeikasgasreductie en duurzame energie op bedrijventerreinen*) handelt over vermindering van de uitstoot van broeikasgassen en duurzame productie van energie op bedrijventerreinen, specifiek voor de Grensregio Vlaanderen-Nederland. Om deze doelstellingen te bereiken, is een aantal concrete demonstratieprojecten gepland. Het OCW is betrokken bij twee zulke projecten: "Den Hoek 3" in Wijnegem en "Duwijckpark" in Lier. Deze omvatten de aanbrenging van nieuwe verhardingen van tweelaags beton met toepassing van betonpuingranulaten in de onderlaag en toevoeging van fotokatalytisch materiaal (TiO₂) in de toplaag, om zo een luchtzuiverende en CO₂-reducerende weg te verkrijgen. ECO2PROFIT wordt geleid door de Provinciale Ontwikkelingsmaatschappij (POM) Antwerpen en loopt van 1 april 2010 tot 31 maart 2013.

Voor het onlangs voltooide specifieke project van industriezone "Den Hoek 3" in Wijnegem werd het OCW gevraagd een uitgebreid proevenprogramma op te stellen om de luchtzuiverende werking in de toplaag te optimaliseren zonder de andere eigenschappen van het beton (verwerkbaarheid, druksterkte, duurzaamheid, enz.) in het gedrang te brengen. Bovendien werd een proefvak aangelegd (figuur 8), om zich vertrouwd te maken met de techniek van tweelaags beton. Bij deze aanleg is geopteerd voor een oppervlak van fijn, uitgewassen beton (0/6,3), om redenen van geluidsreductie en comfort voor de weggebruiker.

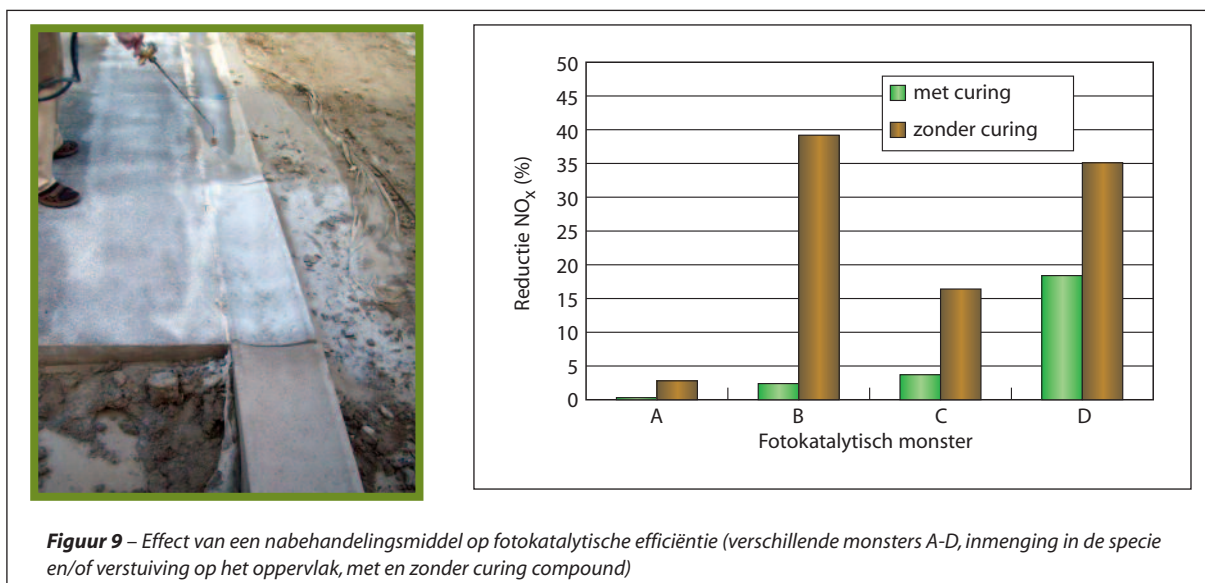


Figuur 8 – Proefvak van tweelaags beton met TiO₂ in de toplaag op het industrieterrein "Den Hoek 3" in Wijnegem

Voor de toepassing van fotokatalytische materialen in een betonweg (en meer algemeen ook voor andere bouwkundige toepassingen) kan een fundamentele keuze worden gemaakt tussen inmengen in de specie (TiO_2 in cement) en/of verstuiven op het oppervlak (suspensie van TiO_2). De eerste techniek biedt het voordeel van een duurzamere werking (zie hoger) doordat het TiO_2 continu aanwezig is, zelfs na slijtage van de toplaag; anderzijds zullen de initiële kosten hoger liggen (gehalte aan TiO_2 -gehalte, tweelaags beton nodig) en zal enkel het TiO_2 aan het oppervlak van het beton actief zijn. Verstuiwen van een TiO_2 -dispersie op het oppervlak zal een meer directe werking opleveren, tegen lagere initiële kosten (bijvoorbeeld enkel "gewoon" cement); bij deze techniek kan echter de duurzaamheid van de fotokatalytische werking in twijfel worden getrokken, wegens verlies van hechting op het oppervlak met verloop van de tijd. Deze fundamentele keuze is dan ook binnen het project onderzocht, waarbij de volgende parameters werden beproefd (zie [9] voor meer details):

- effect van verschillende fotokatalytische materialen in het beton en/of aan het oppervlak;
- invloed van het nabehandelingsmiddel (curing compound);
- invloed van uithardings- en/of bewaringscondities;
- effect van de oppervlakafwerking (uitgewassen beton);
- simulatie van de duurzaamheid.

Het effect van een nabehandelingsmiddel, courant toegepast om jong beton tegen uitdroging te beschermen, is bijvoorbeeld zichtbaar in figuur 9. Daaruit blijkt duidelijk dat het curing compound de fotokatalytische reactie aanvankelijk verhindert, wellicht doordat het de 'actieve' componenten afschermt van de verontreinigende stoffen in de lucht. Bijgevolg zal het nabehandelingsmiddel eerst van het oppervlak verdwenen moeten zijn (wat normaal na één tot twee maanden verkeer een feit is) voordat het TiO_2 zijn optimale luchtzuiverende efficiëntie kan bereiken. Dit betekent ook dat de fotokatalytische dispersie het best enkele maanden na het nabehandelingsmiddel kan worden aangebracht. Als alternatief kan uiteraard ook een plasticfolie op het uitgewassen beton worden gelegd.



Fotokatalyse bij het OCW: de luchtzuiverende weg

Uiteindelijk kon, op grond van de laboratoriumresultaten en de optimalisatie van de betonsamenstelling, een gepaste keuze worden gemaakt uit de fotokatalytische materialen en toepassingstechnieken voor het aanbrengen van tweelaagse, fotokatalytische betonverhardingen op het industrieterrein "Den Hoek 3" in Wijnegem. Finaal werd daarbij geopteerd voor een combinatie van TiO_2 in de betonspecie en verstuiven van een fotokatalytische spray op het oppervlak na twee tot drie maanden verkeer. Om uitdroging tijdens de eerste dagen van de uitharding tegen te gaan, werden sommige zones na het uitwassen van het betonoppervlak behandeld met een curing compound; andere werden afgedekt met een plasticfolie. Bovendien zijn zowel in het laboratorium als op de bouwplaats verscheidene tussentijdse controles van de luchtzuiverende efficiëntie gepland, om de afzonderlijke werking na te gaan (inmengen in specie en verstuiven op oppervlak) en de duurzaamheid van de fotokatalytische werking te controleren. Door de strenge winter van december 2010 zijn de werkzaamheden pas in maart 2011 gestart, waarna de fotokatalytische efficiëntie dus verder in de tijd werd/wordt gevolgd (2011-2012). De eerste, voorlopige resultaten zijn alvast veelbelovend, maar dienen uiteraard nog verder te worden gevalideerd.

► Conclusies en vooruitzichten

De laboratoriumresultaten voor de luchtzuiverende werking (bijvoorbeeld verwijdering van NO_x) van fotokatalytische bestratingsmaterialen zijn veelbelovend en tonen aan dat deze materialen de concentratie aan verontreinigende stoffen in de atmosfeer inderdaad kunnen terugdringen. Een belangrijke factor hierbij is wel de relatieve vochtigheid van de lucht: bij hoge relatieve vochtigheid wordt water aan het oppervlak geadsorbeerd en vermindert de efficiëntie aanzienlijk.

Voorts is ook de duurzaamheid van de werking grotendeels bevestigd door proeven zowel in het laboratorium als in situ, hoewel geregelde reiniging (door regen) nodig is. Kritiek punt blijft nog steeds de omzetting van de laboratoriumresultaten in werkelijke luchtzuivering bij reële toepassingen. Er is dus nog steeds nood aan projecten die de werkzaamheid van fotokatalytische materialen op de werkelijke luchtkwaliteit demonstreren, zoals het Europese PhotoPAQ en industriezone "Den Hoek 3" in Wijnegem. Nieuwe ontwikkelingen op het vlak van technieken en materialen (hogere efficiëntie en werking bij zichtbaar licht) en de introductie van uniforme beproevingsmethoden (NBN-project) zullen de toepassing op grote schaal verder ten goede komen.

► Literatuur

- [1] **Beeldens A.,**
Luchtzuivering door fotokatalyse: voorlopige resultaten van een IWT-gesteund VIS/CO-project bij het OCW,
OCW Mededelingen 65, blz. 7-12 (2005).
- [2] **Ohama Y., Van Gemert D. (Eds.),**
Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials,
State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP, 1ste edition, 48 p., ©RILEM (2011).
- [3] **European Commission,**
EU Energy and Transport in Figures,
Statistical Pocketbook 2010, Publications Office of the European Union, Brussels (2010).
http://ec.europa.eu/transport/publications/statistics/statistics_en.htm
- [4] **Raad van de Europese Unie,**
Richtlijn 1999/30/EC van de Raad van 22 april 1999 betreffende grenswaarden voor zwaveldioxide, stikstofdioxide en stikstofdioxiden, zwevende deeltjes en lood in de lucht,
Publicatieblad van de Europese Gemeenschappen (1999).
- [5] **Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N., Guerrini L.,**
Photocatalysis of cementitious materials,
in "Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials",
Florence, Italy, pp. 131-145 (2007).
- [6] **Beeldens A.,**
Fotokatalyse: een toekomsttechniek?,
XXIe Belgisch Wegencongres, Gent (2009).
- [7] **ISO 22197-1,**
Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials - Part 1: Removal of nitric oxide,
International Standards Organisation – ISO (2007).
- [8] **Beeldens A.,**
Air purification by pavement blocks: final results of the research at the BRRC,
in "Proceedings of Transport Research Arena Europe – TRA 2008", Ljubljana, Slovenia (2008).
- [9] **Beeldens A., Boonen E.,**
Photocatalytic applications in Belgium, purifying the air through the pavement,
XXIVth World Road Congress, Mexico, to be published (2011).
- [10] **CEN Technical Committee 386 "Photocatalysis",** Business Plan – (internet)
www.cen.eu/cen/Sectors/TechnicalCommitteesWorkshops/CENTechnicalCommittees/Pages/PdfDisplay.aspx
European Committee for Standardization – CEN (2008).
- [11] **PhotoPAQ** (2010-2013),
<http://photopaq.ircelyon.univ-lyon1.fr>

