

FOTOKATALYSE: EEN TOEKOMSTTECHNIEK?

DR.IR. ANNE BEELDENS,
Onderzoekscentrum voor de Wegenbouw

Samenvatting

Heterogene fotokatalyse is een techniek waarbij een katalysator, aanwezig aan het oppervlak van het materiaal, onder invloed van licht geactiveerd wordt en pollutanten vanuit de omgeving omzet naar minder vervuulende elementen. In 2005 zijn op de Ventwegen van de Leien van Antwerpen fotokatalytische stenen aangelegd om de luchtverontreiniging ten gevolge van het verkeer te verminderen.

Bij het OCW is gedurende 4 jaar een onderzoek gevoerd, in samenwerking met het WTCB en CoRI, gesteund door het IWT-Vlaanderen, ter bepaling van de efficiëntie van fotokatalytische materialen voor het verminderen van de luchtverontreiniging. Hierbij is zowel in het laboratorium als in situ gemeten. Deze paper geeft een overzicht van de resultaten van dit onderzoek. In eerste instantie zal de evolutie van de stenen in Antwerpen besproken worden. De resultaten tonen aan dat de efficiëntie in de tijd behouden blijft. Een overzicht van de belangrijkste parameters wordt gegeven.

Internationaal is er ondertussen veel gebeurd: meer en meer meetmethodes voor controle van de efficiëntie worden op punt gesteld, andere type materialen zoals coatings, verven, glas,... worden commercieel beschikbaar, nieuwe proefprojecten, zoals de straat nabij de Portes de Vanves te Parijs, worden opgevolgd. Nieuwe toepassingen zoals bij zichtbaar licht worden een mogelijkheid. Deze paper geeft naast de resultaten bekomen in het onderzoek van het OCW ook een overzicht van de nieuwe technieken, nieuwe materialen en nieuwe toepassingen van fotokatalytische materialen.

Résumé

La photocatalyse hétérogène est une technique selon laquelle un catalyseur, présent à la surface du matériau, est activé sous l'effet de la lumière, transformant ainsi les polluants présents dans les environs en éléments moins polluants. En 2005, des pavés photocatalytiques ont été posés sur les contre-allées des «Leien» d'Anvers afin de diminuer la pollution de l'air due au trafic.

Le CRR a réalisé pendant quatre ans une étude visant à déterminer l'efficacité des matériaux photocatalytiques pour diminuer la pollution de l'air, en collaboration avec le CSTC et CoRI, et avec le soutien de l'IWT-Vlaanderen. Pour ce faire, des mesures en laboratoire et in situ ont été réalisées. Le présent article donne un aperçu des résultats de cette étude. L'évolution des pavés d'Anvers est abordée en premier lieu. Les résultats démontrent que l'efficacité se maintient dans le temps. Un aperçu des principaux paramètres est donné.

De nombreuses choses se sont également passées au niveau international durant cette période: de plus en plus de méthodes de mesure pour le contrôle de l'efficacité sont mises au point, d'autres types de matériaux comme des enduits, des peintures, du verre, etc. sont disponibles dans le commerce, de nouveaux projets expérimentaux, comme celui de la rue près de la Porte de Vanves à Paris, font l'objet d'un suivi. De nouvelles applications, avec de la lumière visible par exemple, sont envisagées. Outre les résultats obtenus dans le cadre de l'étude du CRR, le présent article donne également un aperçu des nouvelles techniques, des nouveaux matériaux et des nouvelles applications de matériaux photocatalytiques.

1. Inleiding

Uitstoot ten gevolge van transport van personen en goederen heeft een belangrijke rol op de luchtkwaliteit mede omwille van de exponentiële groei: het goederentransport is toegenomen met 54% in Europa in vergelijking met 1980, daarenboven is gedurende de laatste 10 jaar het personenvervoer op de weg met 46% en het personenvervoer in de lucht met 67% gestegen in Europa. Het is dan ook niet verwonderlijk dat ondanks het steeds schoner worden van de transportmiddelen, het aandeel van transport in de luchtverontreiniging zeer belangrijk blijft. De belangrijkste emissiefactoren zijn stikstofoxides (NO en NO_2), hydrocarburen (HC) en koolstofmonoxide (CO), waarbij het transport respectievelijk zorgt voor 58%, 50% en 75% van de totale uitstoot van deze pollutanten (ref.1).

In stedelijke omgeving is er een belangrijke bijkomende factor, namelijk de vorming van smog. De "fotochemische" smog wordt gevormd door reacties die ontstaan door de inwerking van het zonlicht op NO_2 en VOC (vluchtige organische componenten) ter vorming van ozon. Een ander gevolg van de pollutie is het ontstaan van zure regen, wanneer de NO_x geoxideerd wordt in de lucht tot NO_3^- en vervolgens neerslaat op plaatsen ver van de oorspronkelijke emissie en schade veroorzaakt aan gebouwen en planten.

De Europese directieven leggen een limietwaarde van $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NO_2 (33 ppbV) als jaargemiddelde op en $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (163 ppbV) als maximaal uurgemiddelde. Deze limietwaarden worden gradueel ingevoerd van 50 en 250 in 2005 tot de finale waarden in 2010 (ref.2).

Het is duidelijk dat de vernieuwing van het wagenpark en de verbetering van de technieken van de wagens op zich niet zal volstaan om deze waarden te bereiken. Heterogene fotokatalyse is een belovende methode om onder andere de NO_x concentratie in de lucht te doen dalen, zeker op plaatsen waar hoge verontreinigingen waar te nemen zijn, met andere woorden bij hoge verkeersbelasting, in tunnels, in stedelijke omgevingen,...

Nieuwe materiaalontwikkelingen zorgen voor een steeds groter wordende efficiëntie van de fotokatalytische reactie ter vermindering van de NO_x concentratie. Waar vroeger enkel UV-licht aan de basis lag van de activering van het TiO_2 aan het oppervlak worden de producten steeds meer efficiënt ook bij zichtbaar licht.

Tevens worden er meer en meer projecten op reële schaal opgestart zodanig dat de vertaling van de resultaten in het laboratorium naar een reductie van pollutanten in de omgevingslucht beter gevolgd wordt.

2. Heterogene fotokatalyse, een techniek voor verbetering van de luchtkwaliteit

Heterogene fotokatalyse is een methode om de luchtverontreiniging zo dicht mogelijk bij de bron aan te pakken. Fotokatalytische materialen kunnen aangebracht worden in het

wegoppervlak, op de gevels van naastgelegen gebouwen, op plaatsen waar de lucht in contact met het materiaal komt.

Fotokatalytisch actief materiaal, zoals titaandioxide (TiO_2) dient aanwezig te zijn aan het oppervlak en toegankelijk voor het licht en de pollutanten. Een aantal parameters zijn bijgevolg zeer belangrijk: toegankelijkheid voor het licht, contact met de lucht, turbulentie ter hoogte van het fotokatalytische oppervlak. Dit zal de contacttijd sterk vergroten en bijgevolg de omzetting ten goede komen.

Een uitgebreid overzicht van de werking van fotokatalytische materialen is reeds beschreven tijdens het Belgisch Wegencongres in Brussel (ref.3). Hier worden enkel de belangrijkste aspecten opnieuw aangehaald.

De fotokatalytische reactie vindt plaats aan het oppervlak van het materiaal en verloopt over verschillende fases: elektronen-holtes paren worden gecreëerd onder invloed van zonlicht op de halfgeleider (TiO_2). Deze elektronen en holtes kunnen hetzij gehercombineerd worden, hetzij gescheiden blijven door de adsorptie van andere stoffen aan het oppervlak (polluenten). Oxidatie en reductiereacties kunnen vervolgens optreden tussen de gevangen elektronen en holtes en de geadsorbeerde pollutanten, waarna de gevormde producten hetzij weggespoeld kunnen worden, hetzij in de gasatmosfeer overgaan en het oppervlak geregenereerd is.

Heterogene fotokatalyse met TiO_2 als fotokatalysator resulteert in een totale mineralisatie van een breed gamma van organische componenten (alkanen, alkenen, alcoholen, pesticiden). Het is ook mogelijk een aantal producten te reduceren of te oxideren (NO_x , bacteriën, virussen,...). De snelheid waarmee deze reacties plaatsvinden is afhankelijk van de intensiteit van het licht, de hoeveelheid TiO_2 die aan het oppervlak gelegen is, de tijd waarin contact gelegd wordt tussen het TiO_2 aan het oppervlak en de stoffen in de lucht (m.a.w. de stroomsnelheid, de rijsnelheid van de auto's, ...).

In het geval van fotokatalytische straatstenen is het TiO_2 toegevoegd aan het beton van de slijtlaag. Het TiO_2 bevindt zich bijgevolg in de bovenste 8 mm van de straatsteen. Dit heeft als voordeel dat als het oppervlak enige slijtage zou vertonen opnieuw TiO_2 blootgesteld wordt en de reactie kan blijven gebeuren. Bovendien heeft de combinatie met cement als voordeel dat omwille van de alkaliniteit van het beton de gevormde producten zoals NO_3^- zullen geadsorbeerd worden op het oppervlak en vervolgens weggespoeld kunnen worden door de regen.

Een overzicht van de toepassing van fotokatalytische materialen in cementgebonden materialen is weergegeven in (ref.4).

3. Laboratoriumonderzoek: bepaling van de parameters

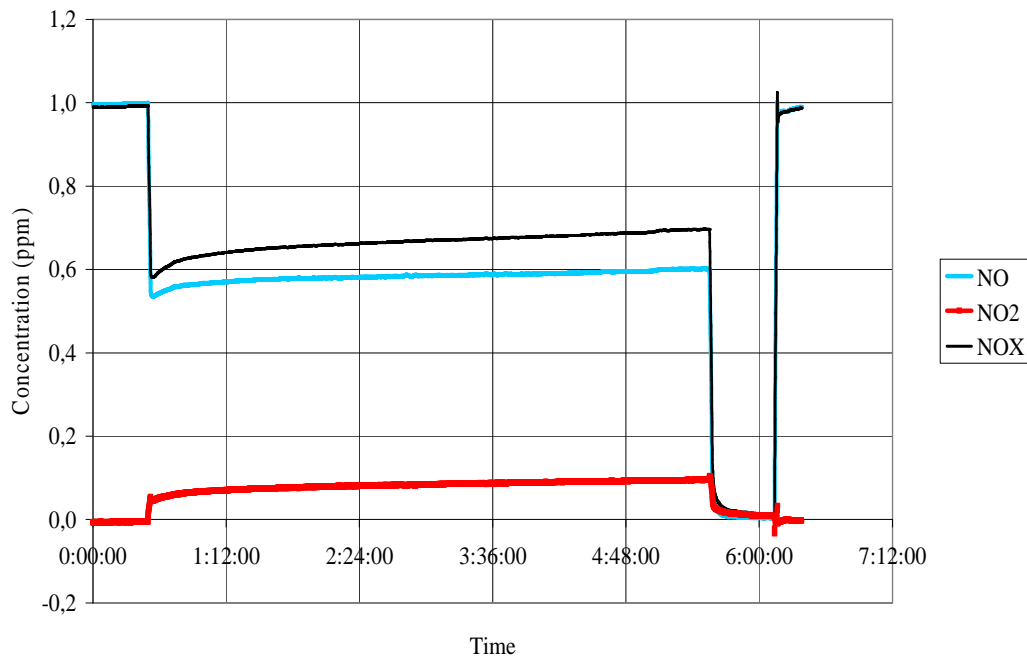
De ontwikkeling van de testmethodes is de laatste jaren sterk toegenomen. Waar aanvankelijk enkel de proefmethode ter bepaling van de fotokatalytische efficiëntie voor keramische materialen in een norm vastgelegd was (JIS TR Z 0018 / ISO TC 206/SC N), worden momenteel op Europees vlak verschillende normen ontwikkeld.

Voor de bepaling van de mogelijkheid voor NO_x reductie zijn twee mogelijke testmethodes voorzien. Een eerste methode, die ook door het OCW aangenomen is, bestaat erin lucht met een bepaalde NO-concentratie (1 ppmV), éénmalig in contact te brengen met een bepaald oppervlak en dit bij een bepaalde temperatuur, relatieve vochtigheid, stroomsnelheid en lichtintensiteit. Vervolgens wordt na het contact met het oppervlak de concentratie in de lucht aan NO en NO₂ opnieuw opgemeten en de reductie bepaald.

Bij de tweede 'statische' methode wordt de lucht in een box, waarin een zeker oppervlak fotokatalytisch materiaal is aangebracht, ingebracht en wordt vervolgens op bepaalde tijdstippen de NO_x-concentratie in de lucht opgemeten. Deze methode is meer representatief voor de canyon straat waar de lucht tussen de huizen blijft circuleren.

De voorbereiding van de proefstukken is zeer belangrijk. Ten gevolge van de fotokatalytische reactie zal NO₃⁻ zich neerzetten op het oppervlak van het materiaal en zo het titaandioxide afschermen van het licht en de poluenten, waardoor de efficiëntie afneemt. Door het oppervlak af te spoelen met water zal de oorspronkelijke efficiëntie opnieuw bekomen worden. In het geval van reële toepassingen wordt dit effect bereikt door een regenbui.

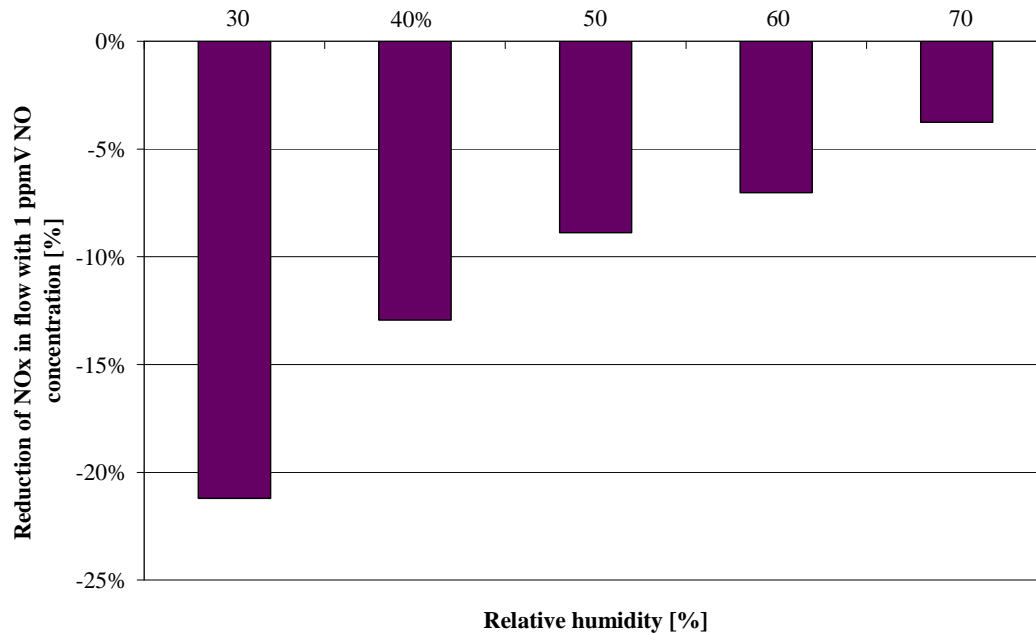
Het effect van NO₃⁻ afzetting aan het oppervlak is zichtbaar op figuur 1, waar een typisch verloop van de doorstroomproef zoals aangegeven in de norm, is weergegeven: 0.5 uur bij 1 ppm NO-concentratie zonder licht, 5 uur bij 1 ppm concentratie met UV-licht en vervolgens 0.5 uur met licht maar zonder NO in de instromende lucht. Een lichte stijging in functie van de tijd is zichtbaar op figuur 1.



Figuur 1: Verloop van de proef volgens de standaard test procedure

Tijdens het onderzoeksprogramma in het laboratorium zijn verschillende parameters onderzocht, zoals de invloed van de temperatuur, de relatieve vochtigheid, de contacttijd (oppervlakte, stroomsnelheid, dikte van de luchtlaag boven het oppervlak,...). Algemeen kan gesteld worden dat de efficiëntie van het fotokatalytische materiaal naar NO_x -reductie toeneemt met een langere contacttijd (groter oppervlak, lagere stroomsnelheid, dunnere luchtlaag, grotere turbulentie) en bij een lagere relatieve vochtigheid. Dit zijn ook de condities waarbij het risico op ozon-vorming het grootst zijn: hoge temperatuur, geen wind en geen regen.

Figuur 2 geeft een beeld van de invloed van de relatieve vochtigheid op de efficiëntie van fotokatalytische straatstenen naar NO_x -reductie. Hoewel deze stenen reeds van in het begin een beperkte efficiëntie hebben, ook bij lagere relatieve vochtigheid, is de invloed van de relatieve vochtigheid duidelijk zichtbaar. Het water neemt als het ware de plaats van de pollutanten in, waardoor de omzetting veel beperkter is. Dit effect verdwijnt indien de relatieve vochtigheid opnieuw afneemt.



Figuur 2: Invloed van de relatieve vochtigheid op de efficiëntie van fotokatalytische betonstraatstenen

4. Toepassing in situ op de Ventwegen in Antwerpen

Een belangrijk aspect is de omzetting van in het laboratorium verkregen resultaten in reële, in situ meetbare effecten. Proefprojecten moeten antwoord geven op belangrijke vragen zoals het werkelijke effect in situ, de duurzaamheid van fotokatalytische eigenschappen en de benodigde oppervlakte om van het verkeer afkomstige NO_x-concentraties terug te dringen.

Een eerste proefproject is aangelegd in België op de Ventwegen (parkeerwegen) van de Leien van Antwerpen. Een overzicht is gegeven in figuur 3, evenals een beeld van het fotokatalytisch gedeelte van de Leien.

Het pilootproject op de Leien bestond uit de aanleg van 10.000 m² fotokatalytische straatstenen in 2004-2005. Het TiO₂ is enkel toegevoegd in de slijtlaag van de betonstraatstenen. Een belangrijk punt was wel dat de donkere kleur van het originele ontwerp behouden bleef, wat de toevoeging beperkte, gezien het TiO₂ ook als wit pigment werkt.

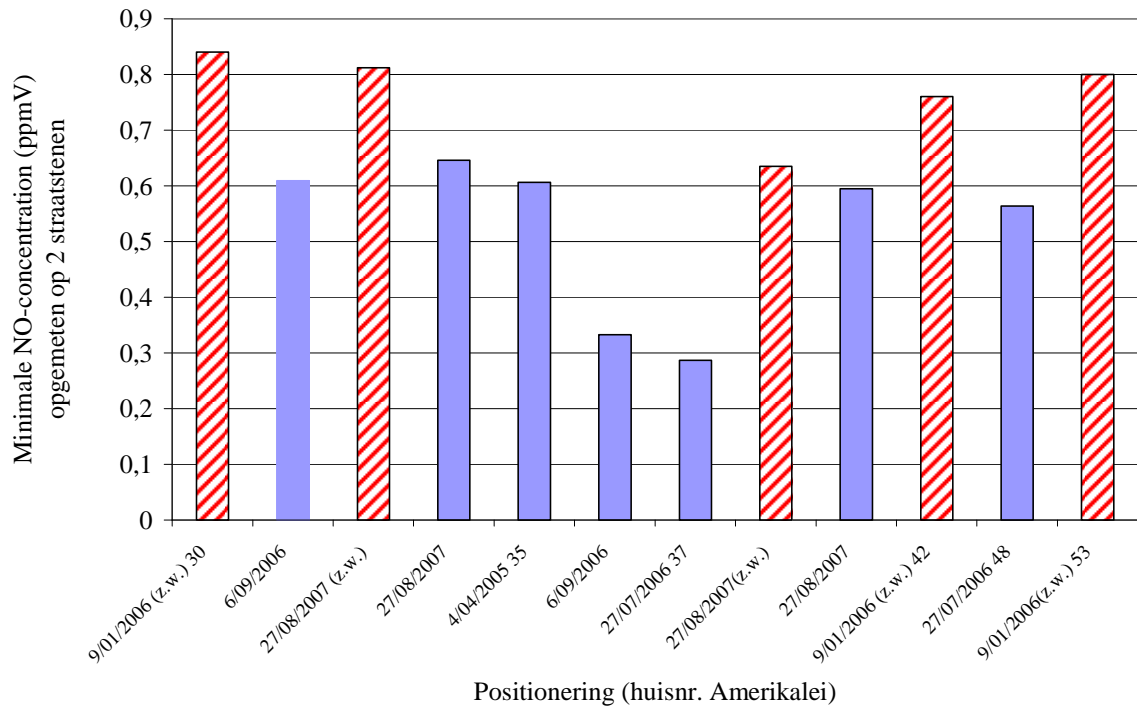
Een bijkomende beperking is de beperkte breedte van de weg: op de totale breedte van 60 m is enkel 2*4.5 m aangelegd met fotokatalytische straatstenen. Dit heeft tot gevolg dat de lucht slechts zeer beperkt in contact komt met het oppervlak.



Figuur 3: Ligging van het fotokatalytisch gedeelte op de Leien en zicht op de Ventweg van de Amerikalei

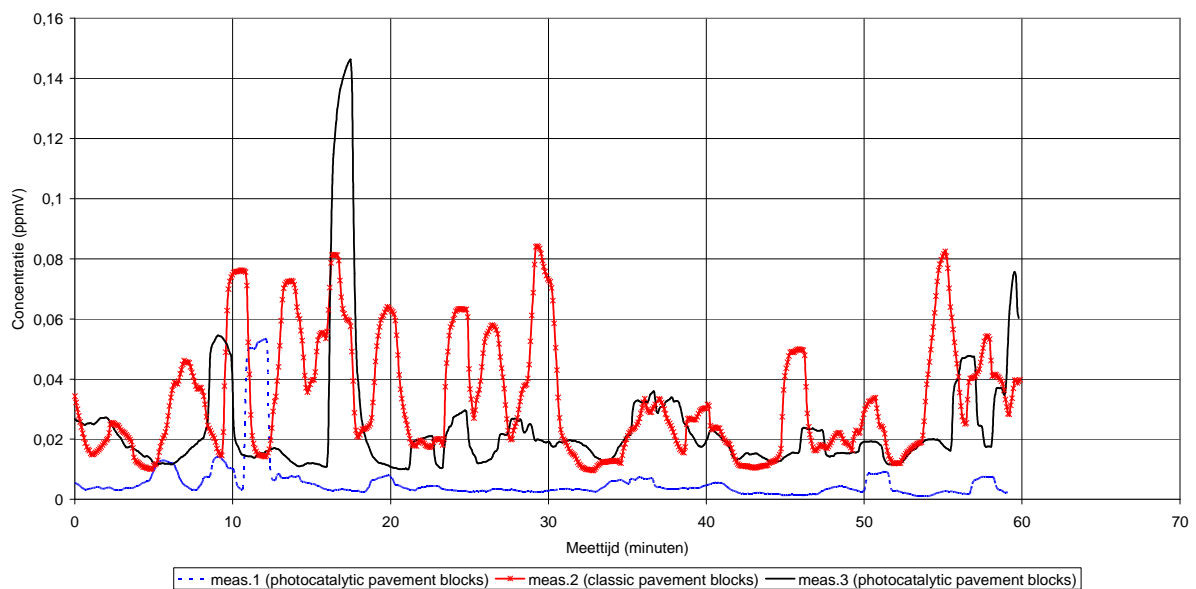
Ter evaluatie van de fotokatalytische werking zijn twee soorten metingen uitgevoerd. Ter bepaling van de duurzaamheid van de efficiëntie zijn straatstenen uit het oppervlak ontnomen en in gecontroleerde omstandigheden in het laboratorium getest. Hierbij werden de stenen wel op laboratoriumomstandigheden geconditioneerd, maar werd het oppervlak pas in tweede instantie gewassen. De resultaten zijn weergegeven in figuur 4. Enerzijds tonen deze resultaten aan dat de duurzaamheid van de fotokatalytische activiteit behouden blijft in de tijd. Anderzijds is duidelijk het effect van afzetting van elementen op het oppervlak zichtbaar. De efficiëntie verhoogt in de meeste gevallen sterk na het afspoelen van het oppervlak.

Aanvullend bij de metingen in het laboratorium zijn ook metingen in situ uitgevoerd. Aangezien geen vergelijking kon gemaakt worden met metingen zonder fotokatalytische stenen is de evaluatie van de resultaten niet eenvoudig. Parameters zoals verkeersintensiteit, wind snelheid, lichtsterkte en relatieve vochtigheid zijn zeer belangrijk.



Figuur 4: NO_x-concentratie opgemeten in het laboratorium na overgang over 2 straatstenen, voorafgaandelijk en na het wassen van het oppervlak

Figuur 5 geeft een overzicht van de metingen uitgevoerd op 3 verschillende plaatsen op de Leien op 9 juni 2006. Opeenvolgende metingen zijn uitgevoerd ter hoogte van huisnummer 50, 108 en 38. Op de eerste twee plaatsen waren fotokatalytische stenen aanwezig, in het laatste geval waren klassieke straatstenen geplaatst. De parameters opgemeten tijdens de



metingen zijn weergegeven in tabel 1.

Figuur 5: Metingen uitgevoerd op de Leien van Antwerpen

Tabel 1 Parameters van de metingen uitgevoerd op de Ventwegen van de Leien van Antwerpen

	Tijd	Auto's/uur	R.V.	Temperatuur	Licht intensiteit
1	10:32–11:32	1332	33 %	25°C	12 W/m ²
2	11:41-12:41	1494	30 %	26,6°C	17 W/m ²
3	14:10-15:10	1620	25 %	32,4°C	25 W/m ²

De metingen zijn uitgevoerd 5 cm boven het oppervlak van de fotokatalytische stenen, aan de kant van de huizen. De lichtintensiteit was evenwijdig aan het oppervlak opgemeten. Het verkeer duidt op het verkeer op de hoofdweg van de Leien en is handmatig bepaald gedurende 10 minuten.

De resultaten tonen een lichte daling in NO_x-concentratie op de plaatsen waar fotokatalytisch materiaal aanwezig is. Deze daling is vooral merkbaar in de minder hoge pieken die daar aanwezig zijn.

5. Reële toepassingen

Meer en meer proefvakken met fotokatalytische materialen worden aangelegd en dit om de relatie tussen de resultaten bekomen in het laboratorium te koppelen aan de werkelijke luchtzuivering die in situ opgemeten wordt. Hier wordt een kort overzicht gegeven.

Een eerste grote toepassing is uitgevoerd tijdens het PICADA project (ref.5). In mei tot september 2004 is een veldstudie uitgevoerd waarbij een artificiële canyon straat is opgebouwd in Guervill, Parijs volgens de schaal 1:5. Hierbij is de nadruk gelegd op de numerieke simulatie van de processen. De statistische verwerking duidde vooral op het positieve effect van de behandeling van de verticale oppervlakken.

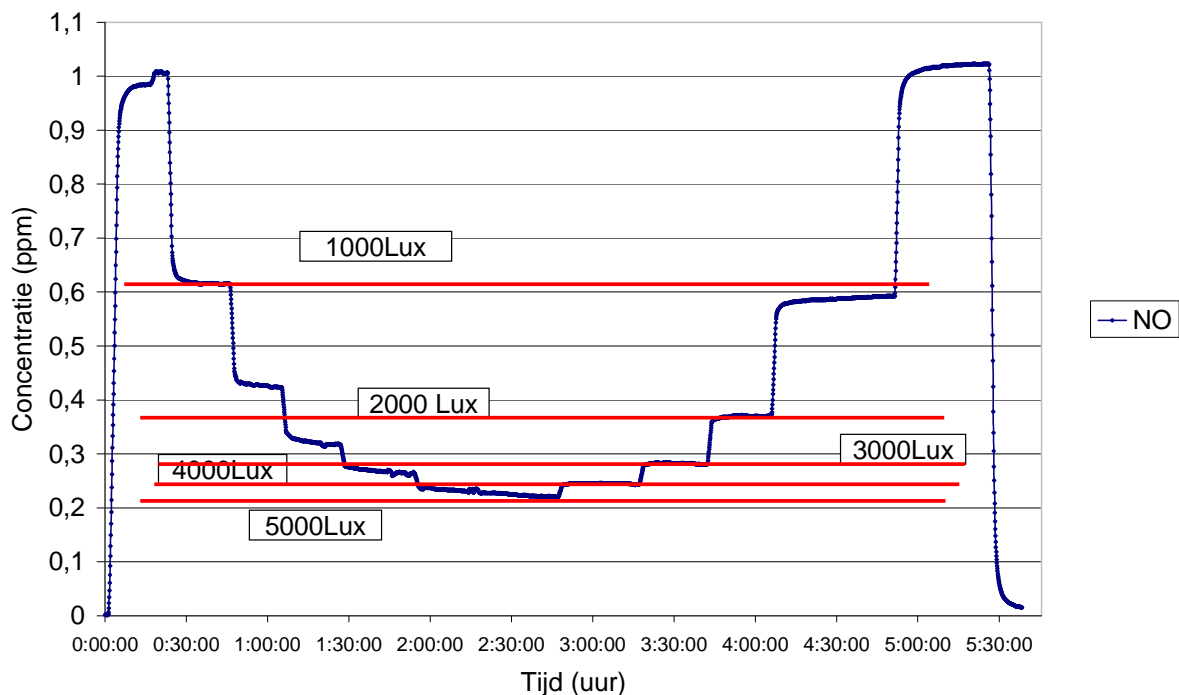
Bij de horizontale toepassingen kunnen twee types onderscheiden worden: fotokatalytische straatstenen zoals toegepast als eerste in Japan, op de Leien van Antwerpen en in Bergamo, Italië (ref.6). Een andere toepassing is de combinatie van een zeer open asfalt toplaag en een fotokatalytische cementmortel aangebracht in de poriën (ref.7). Tenslotte zijn ook dunne fotokatalytische betonoverlagen aangebracht zoals bij de Portes de Vanves in Parijs, Frankrijk.

Verticale toepassingen zijn voornamelijk terug te vinden op geluidreducerende schermen en coatings voor gevelementen. In Nederland is een onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van fotokatalytische materialen langs autosnelwegen (ref.8) en ook in Frankrijk is onderzoek gedaan naar de luchtzuiverende werking van fotokatalytische materialen toegepast op geluidsschermen (ref.9).

Meer recent zijn toepassingen in Londen gerealiseerd (ref.10), waar een schoolmuur behandeld is met een fotokatalytische coating om zo de kwaliteit van de lucht op de speelplaats te verbeteren. Nieuwe toepassingen zijn te vinden in tunnels en in parkeergarages. Deze laatste toepassingen vragen evenwel een aanpassing van de belichting in deze ruimtes, maar evolutie in fotokatalytische materialen naar toepassing in zichtbaar licht en verhoging van de efficiëntie kan hier tot zeer positieve resultaten leiden. Het aanbrengen van fotokatalytisch materiaal in tunnels en parkeergarages zal immers leiden tot een betere luchtkwaliteit, wat een sterke vermindering van nood aan ventilatie kan betekenen.

Algemeen kan gesteld worden dat er nog steeds nood is aan projecten waarbij de vertaling van de laboratoriumresultaten naar de werkelijke luchtzuivering vastgelegd wordt. Meer en meer toepassingen zijn gekend, waarbij gestart wordt met een modellering van de situatie (hoeveel lucht wordt over het oppervlak gestuurd) en vervolgens een optimalisatie van de materialen (wat is de grootste efficiëntie in functie van de omgevingscondities). Een voorbeeld hiervan is terug te vinden in NR2C, waar de vermindering van pollutanten in de lucht door middel van fotokatalytische materialen in de afzuigsystemen van de tunnel beoogd is (ref.11).

Naar fotokatalytische materialen toe is reeds een grote vooruitgang gemaakt in efficiëntie en toepassingswijze. De grootste doorbraak zal komen wanneer eenzelfde of zelfs grotere efficiëntie bereikt wordt met zichtbaar licht in vergelijking met de huidige efficiëntie bij UV-licht. Een voorbeeld van een dergelijk materiaal is weergegeven in figuur 6.



Figuur 6: NO-reductie bij zichtbaar licht in functie van verschillende intensiteiten (ref.12)

6. Besluit

Het onderzoek ter bepaling van de luchtzuiverende werking van fotokatalytische materialen heeft aangetoond dat deze materialen inderdaad de concentratie aan pollutanten kunnen laten verminderen. De duurzaamheid van deze efficiëntie is ook aangetoond, zij het wel dat een regelmatige reiniging (door middel van regen) noodzakelijk is. De grootste beïnvloedende factor is de relatieve vochtigheid: bij hoge relatieve vochtigheid wordt het water aan het oppervlak geadsorbeerd en vermindert de efficiëntie op significante wijze. Bij een verlaging van de relatieve vochtigheid in de lucht wordt de efficiëntie opnieuw bereikt.

Opmetingen in situ duiden op een vermindering in piekconcentraties aan NO_x bij contact van de lucht met fotokatalytische materialen. Ook de duurzaamheid van de efficiëntie van de straatstenen toegepast op de Leien in Antwerpen is aangetoond door middel van metingen in het laboratorium.

Meer en meer toepassingen hebben plaats waar de efficiëntie van fotokatalytische materialen bepaald wordt op de reële luchtkwaliteit. De resultaten wijzen op een positieve werking van deze materialen, vooral tijdens piekpolluties. De ontwikkeling van nieuwe materialen, die efficiënt zijn bij zichtbaar licht zal de toepassing verder ten goede komen.

7. Referenties

1. Goossens Y., Meneghini GP., European Parliament Fact Sheets – 4.9.6. Air Pollution – (internet) http://www.europarl.europa.eu/facts/4_9_6_en.htm, 07/2006.
2. The council of the European Union, 'Council Directive 1999/30/EC (1999) – relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air', 1999.
3. Beeldens A., '*Bestratingen met fotokatalytische werking*', Belgisch Wegencongres, Brussel, 2005.
4. Cassar L., Beeldens A., Pimpinelli N, Guerrini L., 'Photocatalysis of cementitious materials', *Proceedings of the International RILEM symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 8-9 October 2007, Florence, Italy, pp. 131-145.
5. Maggos T., Plassais A., Bartzis J., Vasilakos C., Moussiopoulos N., Bonafous L. (2005), 'Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels', *5th International conference on urban air quality in Valencia*, Spain, 29-31 March 2005, Picada section.
6. Guerrini G., Peccati E., 'Photocatalytic cementitious roads for depollution', *International RILEM symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 8-9 October 2007, Florence, Italy, pp. 179-186.

7. Crispino M., Lambrugo S, 'An experimental characterizatio of a photocatalytic mortar for road bituminous pavements', *International RILEM symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 8-9 October 2007, Florence, Italy, pp. 211-218.
8. <http://www.ipl-airquality.nl/>.
9. [http://www.vinci.com/appli/vnc/vncprs.nsf/980FBF362B56CA43C1256E9800321E6E/\\$File/eurovia140504us.pdf](http://www.vinci.com/appli/vnc/vncprs.nsf/980FBF362B56CA43C1256E9800321E6E/$File/eurovia140504us.pdf).
10. Bygott C., Maltby J., Stratton J., McIntyre R., 'Photocatalytic coatings for the construction industry', *International RILEM symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials*, 8-9 October 2007, Florence, Italy, pp. 251-266.
11. Luminari M., *NR2C final workshop*, Brussels, 16th November 2007.
12. Intern rapport OCW, ref. PV 805701-1448 (confidential)

Dankbetuiging

De auteur wenst het IWT-Vlaanderen te danken voor de steun die zij aan dit project verschaft (VIS-CO project 020790)