

Photokatalyse – eine Maßnahme zur Verbesserung der Luftqualität?

Ergebnisse aus Feldstudien

Jörg Kleffmann

(kleffman@uni-wuppertal.de)



Bergische Universität Wuppertal, Germany

- Die Photokatalyse ist schon seit ~100 Jahren bekannt
(*Carl Renz, 1921*)
- In Anwesenheit von UV-Licht können Schadstoffe an Photokatalysatoren (z.B. TiO_2) abgebaut werden
- Beispiele:
 - VOCs \rightarrow CO_2
 - NO_x \rightarrow HNO_3 /Nitrat
$$\text{NO}_x + \text{VOC} + h\nu \rightarrow \text{O}_3, \text{ "Sommer Smog"}$$
- Speziell die Reduktion von Stickoxiden ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) wäre von hoher Bedeutung für die städtische Luftqualität (s. Grenzwertüberschreitungen NO_2 !)

- Verschiedene Maßnahmen zur Verbesserung der Luftqualität (Euro-Standards, Umweltzonen) waren bisher beim NO_2 nur bedingt erfolgreich (\Leftrightarrow PM, VOCs).
- Kann die Photokatalyse hier helfen?**

- Die Photokatalyse von Stickoxiden wurde schon in einigen Pilotstudien untersucht
 - Anwendungen an Straßen/Modellcanyons
 - Anwendungen in Verkehrstunneln
- Es wurden teilweise sehr positive Ergebnisse erzielt:

○ **PICADA** Studie: Modell-Canyon

NO_x Reduktion 40-80 %

Abbildung PICADA-Canyon:

PICADA (2006) European PICADA Project, GROWTH Project GRD1-2001-40449. [http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf?OpenData Base](http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf?OpenDataBase). Accessed 11 May 2015.

○ **FCN/Fraunhofer (DBU) Studie: Modell-Canyon**

NO₂ Reduktion 18 %

Abbildung Canyon Fulda:

*Fraunhofer (2010) Clean Air by Airclean®.
http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AOe/2009_2010_Saubere%20Luft%20durch%20Pflastersteine_s.pdf. Accessed 11 May 2015.*

- **Bergamo:** reale Straße (*Guerrini and Peccati, 2007*)

NO_x Reduktion 26-66 %

Abbildung Canyon Bergamo:

*Guerrini G.L, Peccati E (2007) Photocatalytic
Cementitious Roads for Depollution. In: International
RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment
and Construction Materials, Florence, Italy, 179-186.*

- **Hengelo:** reale Straße (*Ballari and Brouwers, 2013*)

NO_x Reduktion 19 %

Abbildung Canyon Hengelo:

Ballari MM, Brouwers HJH (2013) Full scale demonstration of air-purifying pavement. J. Hazard Mat., 254-255, 406-414.

⇔ Aber auch negative Ergebnisse: **Putten/Niederlande**

Dutch Air Quality Innovation Programme concluded (2010): **Improved Air Quality with Coating of Titanium Dioxide not (...) Demonstrated**

Abbildung Lärmschutzwand Putten:

*IPL (2010) Dutch Air Quality Innovation Programme concluded: Improved Air Quality with Coating of Titanium Dioxide not Demonstrated.
http://laqm.defra.gov.uk/documents/Dutch_Air_Quality_Innovation_Programme.pdf. Accessed 11 May 2015*

○ Weiteres negatives Beispiel: **Grenoble/Frankreich**

Abbildung Lärmschutzwand Grenoble:

Tera (2009) In situ study of the air pollution mitigating properties of photocatalytic coating, Tera Environnement, (Contract number 0941C0978), Report for ADEME and Rhone-Alpe region, France. <http://www.air-rhonealpes.fr/site/media/telecharger/651413>. Accessed 11 May 2015.

○ Weiteres negatives Beispiel: **Grenoble/Frankreich**

NO₂: Steigung
1.01

NO: Steigung
1.00

Abbildung Korrelation Aktiv gegen Referenz Grenoble:

Tera (2009) In situ study of the air pollution mitigating properties of photocatalytic coating, Tera Environnement, (Contract number 0941C0978), Report for ADEME and Rhone-Alpe region, France. <http://www.air-rhonealpes.fr/site/media/telecharger/651413>. Accessed 11 May 2015.

keine messbare Reduktion...

○ Weiteres negatives Beispiel: ***Fulda/Deutschland***

Abbildung Strasse Fulda:

Jacobi S (2012) NO₂-Reduzierung durch photocatalytisch wirksame Oberflächen? Modellversuch Fulda. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.

http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/das_hlug/jahresbericht/2012/jb2012_059-066_I2_Jacobi_final.pdf . Accessed 11 May 2015.

Photokatalytische Pflastersteine auf beiden Fußgängerwegen einer Hauptstraße in Fulda (800 m)

○ Weiteres negatives Beispiel: ***Fulda/Deutschland***

photokatalytischer NO₂-Abbau:
ΔNO₂ (3 m) = -0,3 % (±...)
ΔNO₂ (10 cm) = -3,5 % (±...)
statistisch nicht signifikant

Abbildung Differenz NO₂ Aktiv/Referenz vorher/nachher:

Jacobi S (2012) NO₂-Reduzierung durch photocatalytisch wirksame Oberflächen? Modellversuch Fulda. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie.

http://www.hlug.de/fileadmin/dokumente/das_hlug/jahresbericht/2012/jb2012_059-066_l2_Jacobi_final.pdf . Accessed 11 May 2015.

- Weiteres negatives Beispiel: **Bergamo (PhotoPAQ)**



○ Weiteres negatives Beispiel: **Bergamo (PhotoPAQ)**

Gallus et al., ESPR, 2015)

NO_x Reduktion ≤2 %

Abbildung Canyon Bergamo:

M. Gallus, V. Akylas, F. Barmpas, A. Beeldens, E. Boonen, A. Boréave, M. Cazaunau, H. Chen, V. Daële, J. F. Doussin, Y. Dupart, C. Gaimoz, C. George, B. Grosselin, H. Herrmann, S. Ifang, R. Kurtenbach, M. Maille, A. Mellouki, K. Miet, F. Mothes, N. Moussiopoulos, L. Poulain, R. Rabe, P. Zapf, J. Kleffmann: Photocatalytic NO_x Abatement Results from a Model Street Canyon, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2015, DOI: 10.1007/s11356-015-4926-4, accepted

- Photokatalyse wird auch für Tunnelanwendungen diskutiert/getestet
- UV-Lampen notwendig
- Mögliche Vorteile:
 - Geringere Schadstoffbelastung im Tunnel
 - Mögliche Einsparungen bei der Lüftung
 - Geringere Schadstoffbelastung am Ausgang

○ Tunnel in Rom (*Guerrini, 2012*)

NO_x-Reduktion: -20 %

Abbildung Tunnel Rom:

Guerrini, G.L., 2012. Photocatalytic Performance in a City Tunnel in Rome: NO_x Monitoring Results. Construction and Building Materials, 27, 165-175.

- Tunnel in Brüssel (PhotoPAQ: *Gallus et al.*, Build. Environ., 2015, 84, 125-133, 2015)



NO_x-Reduktion: ≤2 %

- Deutliche Unterschiede im NO_x -Abbau!?
 - Straßen/Canyons: $\leq 2\%$ - 80 %
 - Tunneln: $\leq 2\%$ - 20 %

1) Ursachen Straßencanyons:

a) *Verschiedene Geometrien*

- Wichtige Größe Oberflächen/Volumenverhältnis S_{aktiv}/V
 - S_{aktiv} : photokatalytische Oberfläche
 - V: Volumen des Canyons
- Geschwindigkeitskonstante (heterogen) $\sim S_{\text{aktiv}}/V!$

○ ***PICADA***-Studie:

Abbildung PICADA-Canyon:

*PICADA (2006) European PICADA Project,
GROWTH Project GRD1-2001-40449.*

*[http://www.picada-
project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf?OpenDat
aBase](http://www.picada-project.com/domino/SitePicada/Picada.nsf?OpenDataBase). Accessed 11 May 2015.*

- **PICADA-Studie:** NO_x -Reduktion = 40-80 %
 - Unrealistische Geometrie: $S_{\text{aktiv}}/V = 1 \text{ m}^{-1}$;

 - Typischer Canyon (20×20 m): $S_{\text{aktiv}}/V = 0.1 \text{ m}^{-1}$
 - Umwandlungseffizienz $\propto S_{\text{aktiv}}/V$
- **Zu erwartende NO_x -Reduktion ca. 6 %**
(4-8 %; nur grober Schätzwert...)

○ **FCN/Fraunhofer (DBU) Studie:**

$$S_{\text{aktiv}}/V = 0.33 \text{ m}^{-1}$$

Abbildung Canyon Fulda:

Fraunhofer (2010) Clean Air by Airclean®.
http://www.ime.fraunhofer.de/content/dam/ime/de/documents/AOe/2009_2010_Saubere%20Luft%20durch%20Pflastersteine_s.pdf. Accessed 11 May 2015.

↔ Realer Canyon (20×20 m):

$$S_{\text{aktiv}}/V = 0.05 \text{ m}^{-1}$$

○ Beobachtete NO₂ Reduktion:

18 %

○ Zu erwartende Reduktion:
(nur grobe Abschätzung...)

3 %

Zu erwartende Reduktion Canyon 20×20 m

- Extrapoliert aus PICADA: ca. -6 % (S/V: 0.1 m⁻¹)
- Extrapoliert aus FCN: ca. -3 % (S/V: 0.05 m⁻¹)
- ➔ Beide Studien passen perfekt...
- ➔ **Realistische NO_x Reduktion: paar % (max. ~10 %)**
- ➔ Für noch offenere Geometrien (s. Lärmschutzwand oder Bürgersteig: S/V < 0.05 m⁻¹) eher weniger...

Ursachen für die verschiedenen Ergebnisse:

b) Verwendete Daten

- Bei allen Feldkampagnen mit hohen Reduktionen:
nur Tageswerte berücksichtigt
- ⇔ Bei den “negativen” Studien:
alle Daten (Tag/Nacht) verwendet (Äpfel ⇔ Birnen)
- ➔ Für die NO₂-Grenzwertdiskussion stellen die positiven Studien (ein paar %, s.o.) Obergrenzen dar
- ➔ Zu erwartende mittlere Reduktion: $\sim \frac{1}{2} \times$ paar %...
- ➔ Hauptstraße mit aktiver Straßenoberfläche: **-1.5 %**

Ursachen für die verschiedenen Ergebnisse:

c) Messhöhe

- Die NO₂-Konzentrationen werden in der Stadt in 3 m Höhe gemessen
- In allen positiven Studien lag die Messhöhe <3 m:
 - PICADA: paar cm...
 - FCN: 0.5-3 m
 - Bergamo: 0.3-1 m
 - Hengelo: 0.05-1.5 m
- Gradienten im Abbau (Hengelo, evt. Fulda)
- ➔ Die angegebene Werte stellen wieder Obergrenzen dar!

Ursachen für die verschiedenen Ergebnisse:

d) Vergleichbarkeit der Standorte (Aktiv/Referenz)

- Es wurde in allen Studien Gleichheit der Messstandorte vorausgesetzt.
- Nicht immer gegeben, z.B.:
 - großer Abstand der Standorte,
 - verschiedene Geometrien, ...

- Beispiel: ***Bergamo*** (*Guerrini and Peccati, 2007*)

Abbildung Karte Bergamo:

*Guerrini G.L, Peccati E (2007) Photocatalytic
Cementitious Roads for Depollution. In: International
RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment
and Construction Materials, Florence, Italy, 179-186*

*Flassak und Bolte
(2012):*

Standorte unterscheiden sich deutlich in
Emissionen und
Geometrie!

- Beispiel: **Bergamo**
- $\Delta\text{NO}_x(\text{exp.})$: 26-66 % (*Guerrini and Peccati, 2007*)
- $\Delta\text{NO}_x(\text{mod.})$: 4-14 % (*Flassak und Bolte, 2012*)
- Bei realistischer Reaktivität ($v_{\text{photo}} = 0.3 \text{ cm/s}$) und Windgeschwindigkeit ($WS = 1 \text{ m/s}$):
 - ➔ 4 % Abbau modelliert...
- Stellt noch Obergrenze dar:
 - Abbau am Tag modelliert (\Leftrightarrow nachts: $v_{\text{photo}} = 0 \text{ cm/s}$)
 - Transportlimitierung vernachlässigt im Modell
- ➔ **Realistischer mittlerer Abbau: $\leq 2 \%$**

NO₂-Fluss durch Photokatalyse in einem Canyon:

$$F = v(\text{NO}_2) \times c(\text{NO}_2) \times S_{\text{aktiv}} \quad [\text{g s}^{-1}]$$

$[\text{m/s}] \quad [\text{g/m}^3] \quad [\text{m}^2]$

NO₂-Fluss durch Photokatalyse in einem Canyon:

$$F = v(\text{NO}_2) \times c(\text{NO}_2) \times S_{\text{aktiv}}$$

$$v_{\text{photo}} = 0.005 \text{ m/s} \quad \rightarrow \text{reaktiv; } R_a/R_b = 0 \rightarrow v_{\text{photo}} = v$$

$$c(\text{NO}_2) = 60 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \quad \rightarrow \text{hoch belastet}$$

$$S_{\text{aktiv}} = 1000 \text{ m} \times 20 \text{ m} \quad \rightarrow \text{Abbau in 1 km Straße}$$

$$F(\text{NO}_2) = 6 \text{ mg/s} = \mathbf{21.6 \text{ g/h}} \quad \rightarrow \text{Obergrenze...}$$

○ ***Fahrzeugemissionen im Canyon:***

$$E = EF \times L_{\text{Canyon}} \times N/t = \mathbf{570 \text{ g/h}}$$

$$0.57 \text{ g/km} \times 1 \text{ km} \times 1000 \text{ Fahrz./h (ehr 2000-3000...)}$$

NO₂-Fluss durch Photokatalyse in einem Canyon:

$$F = v(\text{NO}_2) \times c(\text{NO}_2) \times S_{\text{aktiv}}$$

$$v_{\text{photo}} = 0.005 \text{ m/s} \quad \rightarrow \text{reaktiv; } R_a/R_b = 0 \rightarrow v_{\text{photo}} = v$$

$$c(\text{NO}_2) = 60 \text{ } \mu\text{g/m}^3 \quad \rightarrow \text{hoch belastet}$$

$$S_{\text{aktiv}} = 1000 \text{ m} \times 20 \text{ m} \quad \rightarrow \text{Abbau in 1 km Straße}$$

$$F(\text{NO}_2) = 6 \text{ mg/s} = 21.6 \text{ g/h} \quad \rightarrow \text{Obergrenze...}$$

○ ***Fahrzeugemissionen im Canyon:***

$$E = EF \times L_{\text{Canyon}} \times N/t = 570 \text{ g/h} \quad \rightarrow \text{Untergrenze...}$$

- Annahme: NO₂ resultiert nur aus der lokalen Flotte...

→ **Photokatalytischer NO₂-Abbau am Tag: ≤3,8 %**

→ **Mittlerer Abbau (Tag/Nacht): ~2 % ...**

2) Ursachen für verschiedene Ergebnisse in Tunneln:

(Rom: 20 % ⇔ Brüssel: ≤2 %)

○ Strömungsgeschwindigkeiten im Tunnel

Rom: 0,6 m/s ⇔ Brüssel: 3-5 m/s

○ UV-Intensitäten:

Rom: ~10 W/m² ⇔ Brüssel: 1,6 W/m²

○ Längen der Teststrecken:

Rom: 300 m ⇔ Brüssel: 160 m

○ Deaktivierung der Oberflächen in Brüssel!

- Reaktivität (NO) nur 1/10 im Tunnel...

➔ Theoretischer NO_x-Abbau: **0.4 %** ...

- **Vor größeren (teueren...) Anwendungen, immer die mögliche Deaktivierung in kleinen (günstigen...) Messungen ausschließen!**



- **Vor größeren (teueren...) Anwendungen, immer die mögliche Deaktivierung in kleinen (günstigen...) Messungen ausschließen!**

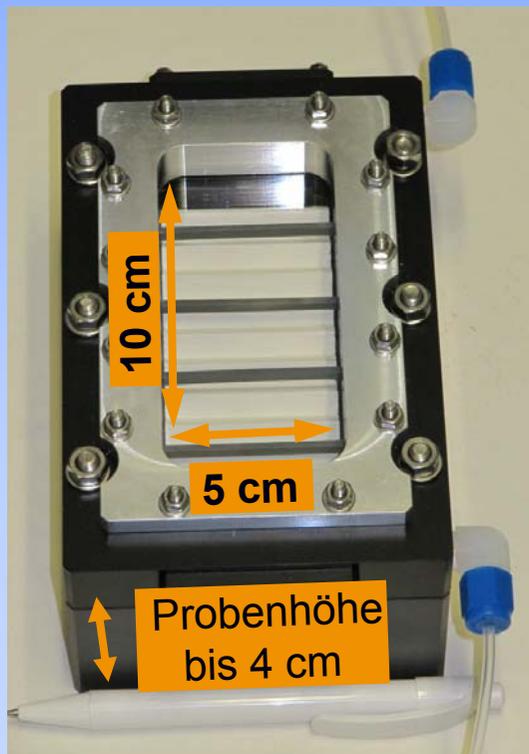


- **Vor größeren (teueren...) Anwendungen, immer die mögliche Deaktivierung in kleinen (günstigen...) Messungen ausschließen!**



→ Vor größeren (teueren...) Anwendungen, immer die mögliche Deaktivierung in kleinen (günstigen...) Messungen ausschließen!

Einsatz im Labor:



Außeneinsatz:

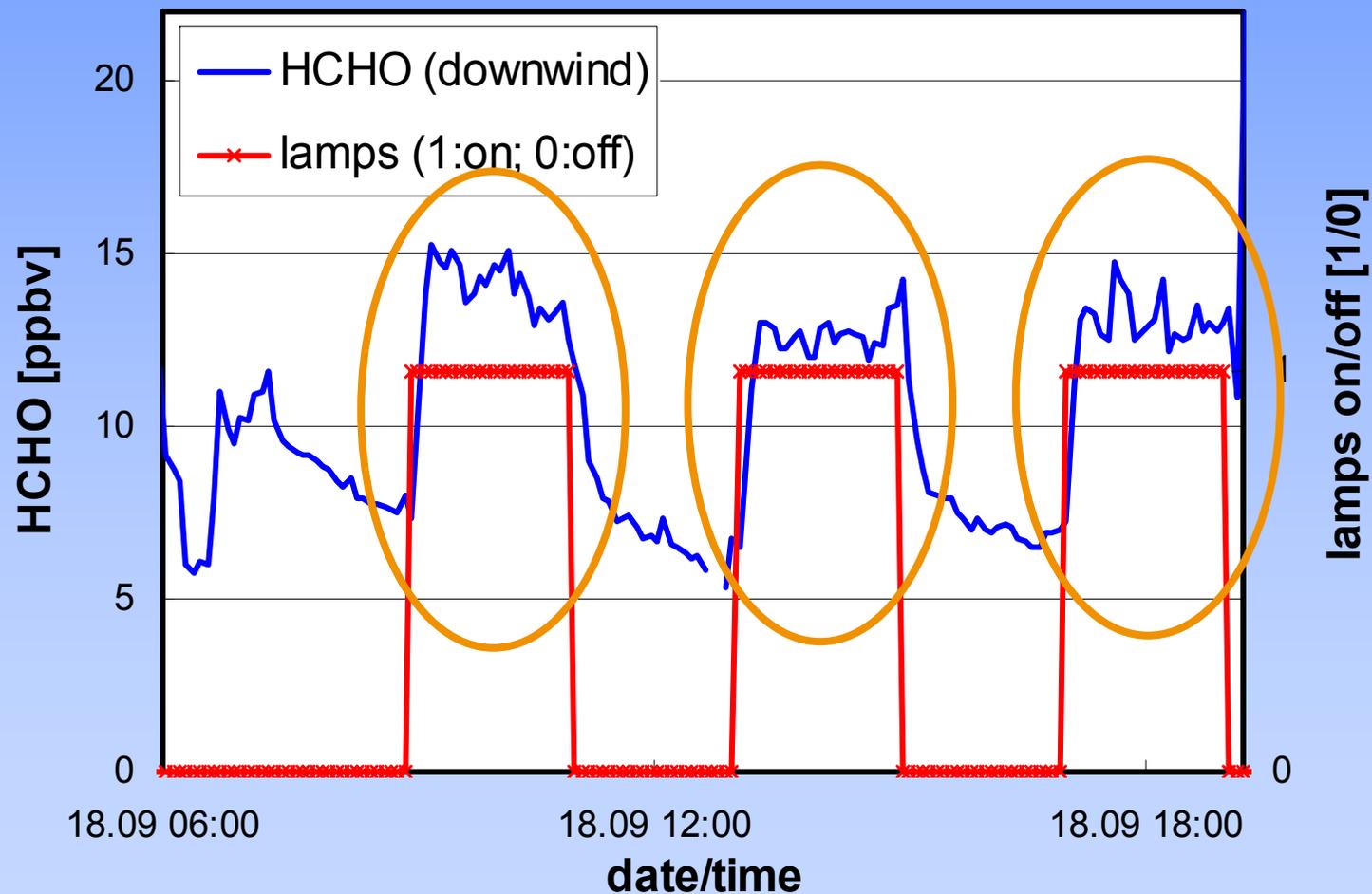


Bildung schädlicher Reaktionsprodukte

- Als unerwünschte Nebenprodukte, z.B.:
 - $\text{NO}_x \rightarrow \text{HONO}$ (salpetrige Säure) \Leftrightarrow gewünscht: Nitrat
 - $\text{VOCs} \rightarrow \text{HCHO}$ (Formaldehyd) \Leftrightarrow gewünscht: CO_2
- Durch Wechselwirkung TiO_2 mit Binder/Additive/etc.

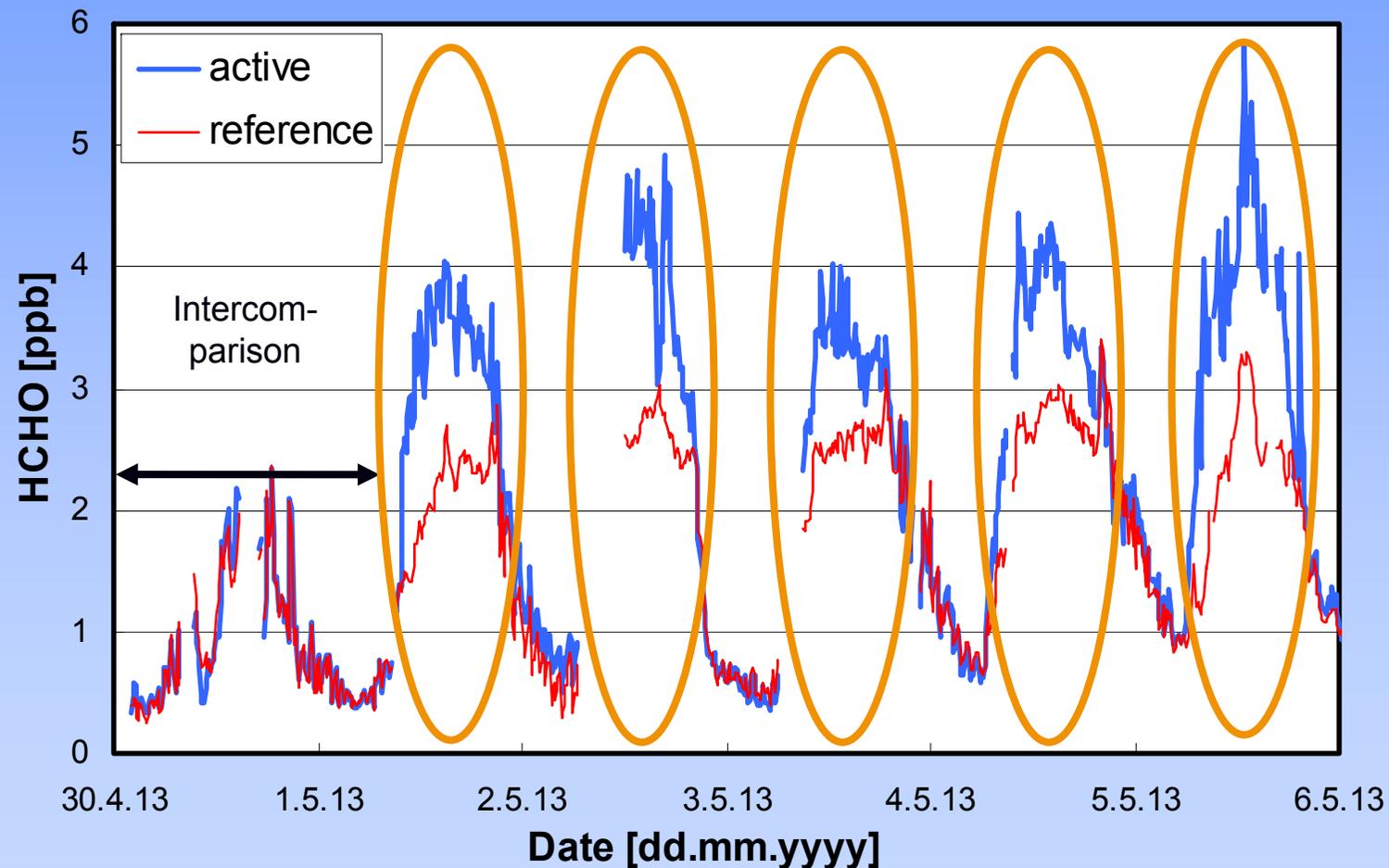
PhotoPAQ: Formaldehyd (HCHO)

- Im Brüsseler Tunnel: photokatalytische HCHO-Bildung



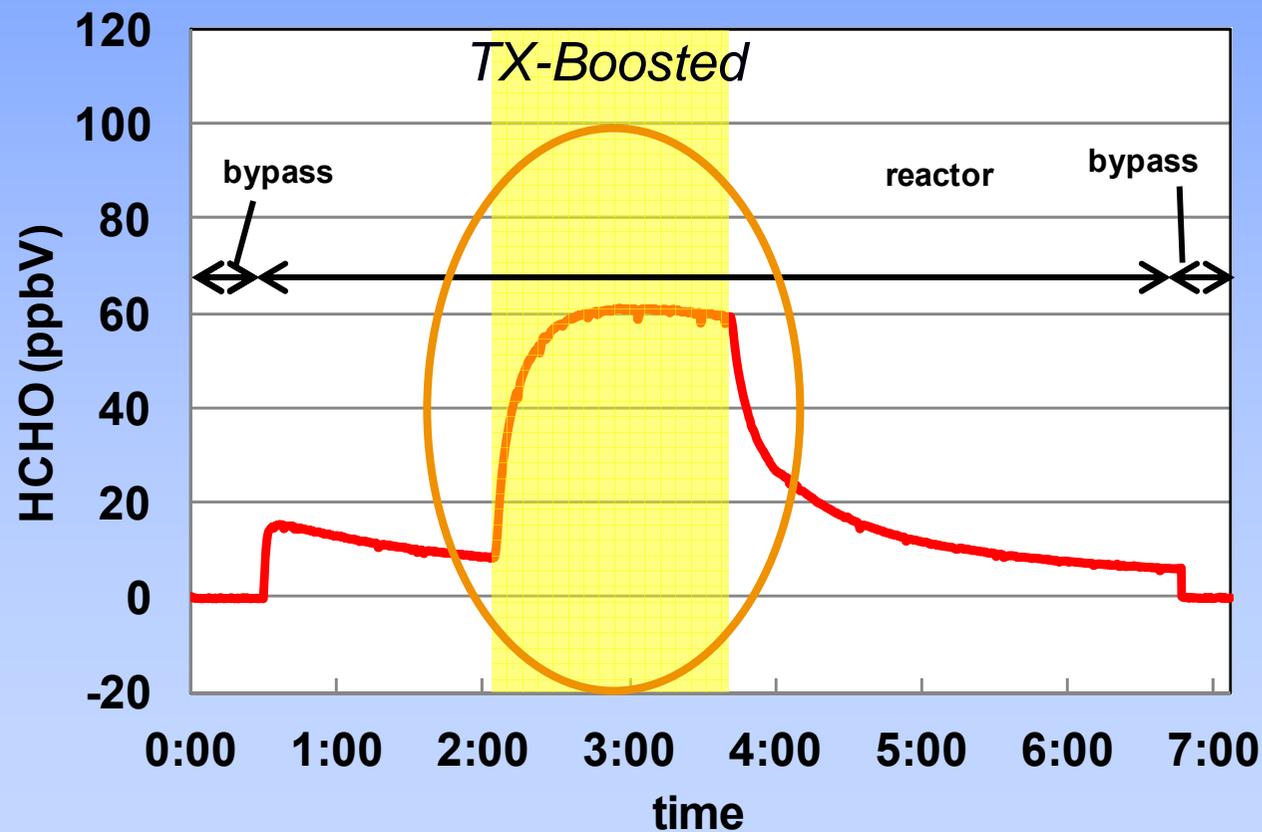
PhotoPAQ: Formaldehyd (HCHO)

- Photokatalytische HCHO-Bildung auch im Canyon



PhotoPAQ: Formaldehyd (HCHO)

- Photokatalytische HCHO-Bildung auch im Labor
- ➔ Ursache: Wechselwirkung TiO_2 mit organischem Additiv



- Bei der Photokatalyse können schädliche Reaktionsprodukte entstehen (z.B. $\text{NO}_x \rightarrow \text{HONO}$; $\text{VOC} \rightarrow \text{HCHO}$)
 - ➔ Das muss getestet und ausgeschlossen werden!
 - ↔ bestehenden Standardtestverfahren: ISO, JIS, UNI,...
 - ➔ *Ifang et al.*, Atmos. Environ., **2014**, 91, 154-161
- Es reicht nicht, einfach aktives TiO_2 in ein bestehendes Produkt zu mischen! Binder/ TiO_2 müssen sorgfältig aufeinander abgestimmt sein!
 - 👍 **Aber:** Es gibt auch kommerzielle Materialien, bei denen schädliche Reaktionsprodukte kein Problem darstellen
 - ➔ Für den Einsatz in der Atmosphäre zu empfehlen

- Für ***photokatalytisch aktive*** Oberflächen:
 - bauen nicht nur NO ab (s. ISO 22197-1...), sondern auch NO₂ und VOCs
 - bilden keine schädlichen Reaktionsprodukte (HONO/HCHO)
 - keine Deaktivierung in der Atmosphäre

- Für **photokatalytisch aktive** Oberflächen:
- Zu erwartender Abbau am Tag in einem Canyon
(20×20 m, Wände + Straße aktiv): max. 10 %
- Mittlere Reduktion (Tag/Nacht): max. 5 %
- Wegen möglicher Gradienten: ≤5 %
- Für offenere Geometrien/weniger aktive Oberfläche
eher weniger...
- Z.B. nur aktive Straßenoberfläche: **~2 %** (s.o.)

Enttäuschend?

- Man muss diesen wenigen % Reduktion im Vergleich zu anderen Maßnahmen sehen!
 - **Optimierung der Emissionsquellen (EURO I-VI...):**
London (Carslaw and Rhys-Tyler, 2013):
NO₂-Flottenemissionen EURO I/II ≈ EURO IV/V !
 - **Umweltzonen:**
Auch hier nur max. einige % NO₂ Reduktionen. Z.B.
Köln: -1.5 % (±...), LANUV (2009).
- Hier muss eine Kosten/Nutzenanalyse gemacht werden.
 - ➔ Photokatalyse immer noch attraktiv!
 - ➔ Eine Maßnahme neben anderen...

- Generell kann die Photokatalyse zur Verbesserung der Luftqualität empfohlen werden
- ➔ Primäre Schadstoffe werden abgebaut ➔ geringere Bildung von sekundären Schadstoffen (PAN, O₃,...)
- Aber: Bildung von schädlichen Reaktionsprodukten (HONO, HCHO, O₃,...) möglich
- ➔ Untersuchung diese Reaktionsprodukte in neuen Standardtestverfahren (↔ ISO, JIS, UNI,...)
- Deaktivierung bei hoher Schadstoffbelastung möglich
- ➔ Tests der Aktivität sollten auch in der realen Atmosphäre durchgeführt werden

- Basierend auf bekannten Feldmessungen ist eine mittlere NO_x -Reduktion von nur wenigen % zu erwarten
- Das muss mit anderen Maßnahmen (z.B. Umweltzonen) verglichen werden (die bringen für NO_2 auch weniger als versprochen...)
- Hier muss eine Kosten/Nutzenanalyse gemacht werden
 - ➔ Photokatalyse einsetzen, wenn Oberflächen sowieso erneuert werden
 - ➔ Mehrkosten photokat. Oberflächen reduzieren
- ➔ Photokatalyse ist als eine Maßnahme neben anderen klar zu empfehlen

Photokatalyse – eine Maßnahme zur Verbesserung der Luftqualität?

Ja! Wenn man es ordentlich macht...

*Aber: Damit alleine löst man nicht das
innerstädtische NO₂-Problem...*



Danke für Ihre Aufmerksamkeit