

Umweltfreundlicher Straßenbelag – photokatalytischer Stickstoffdioxidabbau unter Nutzung der Nanotechnologie

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Verkehrstechnik Heft V 310

bast

Umweltfreundlicher Straßenbelag – photokatalytischer Stickstoffdioxidabbau unter Nutzung der Nanotechnologie

von

Dawei Wang
Markus Oeser
Bernhard Steinauer

RWTH Aachen
Institut für Straßenwesen
Lehrstuhl für Straßenwesen, Erd- und Tunnelbau

Michael Hüben

Fraunhofer IME
Schmallenberg

**Berichte der
Bundesanstalt für Straßenwesen**

Verkehrstechnik Heft V 310

bast

Die Bundesanstalt für Straßenwesen veröffentlicht ihre Arbeits- und Forschungsergebnisse in der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen**. Die Reihe besteht aus folgenden Unterreihen:

A - Allgemeines
B - Brücken- und Ingenieurbau
F - Fahrzeugtechnik
M - Mensch und Sicherheit
S - Straßenbau
V - Verkehrstechnik

Es wird darauf hingewiesen, dass die unter dem Namen der Verfasser veröffentlichten Berichte nicht in jedem Fall die Ansicht des Herausgebers wiedergeben.

Nachdruck und photomechanische Wiedergabe, auch auszugsweise, nur mit Genehmigung der Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Die Hefte der Schriftenreihe **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen** können direkt bei der Carl Ed. Schünemann KG, Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen, Telefon: (04 21) 3 69 03 - 53, bezogen werden.

Über die Forschungsergebnisse und ihre Veröffentlichungen wird in der Regel in Kurzform im Informationsdienst **Forschung kompakt** berichtet. Dieser Dienst wird kostenlos angeboten; Interessenten wenden sich bitte an die Bundesanstalt für Straßenwesen, Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit.

Ab dem Jahrgang 2003 stehen die **Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt)** zum Teil als kostenfreier Download im elektronischen BASt-Archiv ELBA zur Verfügung.
<http://bast.opus.hbz-nrw.de>

Impressum

Bericht zum Forschungsprojekt: FE 09.0146/2010/HRB:
Umweltfreundlicher Straßenbelag – photokatalytischer Stickstoffdioxidabbau unter Nutzung der Nanotechnologie

Fachbetreuung:
Jan Sauer

Herausgeber
Bundesanstalt für Straßenwesen
Brüderstraße 53, D-51427 Bergisch Gladbach
Telefon: (0 22 04) 43 - 0

Redaktion
Stabsstelle Presse und Öffentlichkeitsarbeit

Druck und Verlag
Fachverlag NW in der
Carl Ed. Schünemann KG
Zweite Schlachtpforte 7, D-28195 Bremen
Telefon: (04 21) 3 69 03 – 53
Telefax: (04 21) 3 69 03 – 48
www.schuenemann-verlag.de

ISSN 0943-9331
ISBN 978-3-95606-412-8

Bergisch Gladbach, Oktober 2018

Kurzfassung – Abstract

Umweltfreundlicher Straßenbelag – photokatalytischer Stickstoffdioxidabbau unter Nutzung der Nanotechnologie

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem Titandioxid-Partikel im Abstreumaterial vermischt und auf die Fahrbahnoberfläche aufgebracht werden, um das durch die Abgase des Kraftfahrzeugs emittierte NO_x möglichst schnell und effektiv abzubauen.

Bei Voruntersuchungen wurden insgesamt acht TiO_2 -Produkte auf ihre photokatalytische Aktivität bezüglich des NO -Abbaus untersucht. Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde die TiO_2 -Variante, die die besten Ergebnisse hinsichtlich der NO -Eliminierung lieferte, für die Hauptuntersuchungen ausgewählt.

Mit dieser TiO_2 -Variante wurden verschiedene TiO_2 -haltigen Gesteinskörnungen im Rahmen der Hauptuntersuchungen hergestellt und hinsichtlich der Festigkeit, des Polier- und Verschleißwiderstands sowie der Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Eigenschaften durch systematische Untersuchungen optimiert.

Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass mit dem erarbeiteten Verfahren und für die hier untersuchten Abstreumaterialien ein langfristiger NO -Abbau auf Asphaltstraßen durch den Einsatz des TiO_2 mit photokatalytischen Eigenschaften erzielbar ist. Damit ist ein wichtiger Schritt hin zur Herstellung des umweltfreundlichen Straßenbelags mit photokatalytischem Stickstoffdioxidabbau genommen.

Environment-friendly road surface – photocatalytic decomposition of nitrogen dioxide using nanotechnology

In the scope of this research project, a procedure was developed, in which titanium dioxide particles was mixed with chippings and spread on the road surface in order to decompose the emitted NO_x in the exhaust gas of the vehicles as quickly and effectively as possible.

In the preliminary investigation, totally eight TiO_2 products were tested with respect to its photocatalytic activity of decomposing NO . Based on the results, the TiO_2 variant providing the best results of NO reduction was chosen for the major investigations.

In the scope of the major investigations, various aggregates containing this TiO_2 variant were produced and were optimized through systematic tests on their strength, polishing resistance, wearing resistance and the durability of the photocatalytic performance.

From the results, it can be ascertained that a durable NO degradation is achievable by using the TiO_2 in the spreading materials on asphalt road surface following the developed procedure. Through this, an important step of building environment-friendly road surface with NO_x elimination is taken.

Inhalt

| | | | | |
|---|----|--|--------------------------|----|
| Glossar | 7 | 4.2 | Varianzanalyse | 24 |
| 1 Problemstellung und Zielsetzung | 9 | 4.3 | Regressionsanalyse | 25 |
| 2 Stand der Technik | 9 | 5 Untersuchungsmethodik | | 26 |
| 2.1 Stickoxidbelastung | 9 | 5.1 Allgemeines | | 26 |
| 2.2 Einsatz von Titandioxid zum Stickoxidabbau | 13 | 5.1.1 Auswahl der TiO ₂ -Produktvarianten | | 26 |
| 2.2.1 Funktionsweise von Titandioxid zur Entstickung | 13 | 5.1.2 Herstellung von Mustern zur Überprüfung der photokatalytischen Eigenschaften | | 27 |
| 2.2.2 Anwendung von Titandioxid im Straßenbau (Ergebnisse aus Literatur) | 15 | 5.2 Hauptuntersuchungen mit TiO ₂ -haltigem Abstreumaterial | | 28 |
| 3 Untersuchungsmethoden | 16 | 5.2.1 Herstellung und Untersuchung von TiO ₂ -haltigem Abstreumaterial | | 28 |
| 3.1 Messung der NO _x -Eliminierung nach ISO 22197-1 | 16 | 5.2.2 Überprüfung der Wirksamkeit auf abgestreuten Asphaltplatten im Labor | | 28 |
| 3.1.1 Messprinzip | 16 | 5.2.3 Überprüfung der Wirksamkeit auf abgestreuten Asphaltplatten aus Einbaustrecke | | 30 |
| 3.1.2 Analytische Methoden | 18 | 6 Ergebnisse der Voruntersuchungen mit verschiedenen TiO₂-Produkten | | 31 |
| 3.1.3 Versuchsdurchführung | 18 | 6.1 Differenzierung verschiedener TiO ₂ -Varianten hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität | | 31 |
| 3.2 Bestimmung der Stickstoffbilanz aus den Messungen der photokatalytischen Aktivität | 19 | 6.2 Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die photokatalytische Aktivität des TiO ₂ | | 35 |
| 3.3 Prüfverfahren zur Beschreibung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Probekörper | 19 | 6.2.1 Titandioxidgehalt | | 35 |
| 3.3.1 Kornformkennzahl | 19 | 6.2.2 Herstellungsprozess | | 35 |
| 3.3.2 Micro-Deval-Versuch | 20 | 6.3 Einfluss des Messzeitpunktes bzw. der Aushärtungsdauer | | 37 |
| 3.3.3 Schlagzertrümmerungsversuch | 20 | 7 Ergebnisse der Hauptuntersuchungen: Beurteilung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von TiO₂-haltigem Abstreumaterial | | 40 |
| 3.3.4 Polierwiderstand (Polished Stone Value) | 20 | 7.1 Umhüllte Gesteinskörner mit TiO ₂ (Alternative 1) | | 40 |
| 3.3.5 Frost-Tau-Wechsel | 21 | | | |
| 3.4 Polier-/Verschleißverfahren | 22 | | | |
| 3.5 Griffigkeitsuntersuchungen | 22 | | | |
| 3.6 Texturmessungen | 23 | | | |
| 4 Statistische Verfahren | 24 | | | |
| 4.1 Prüfung auf Ausreißer | 24 | | | |

| | | | | | |
|----------|--|----|-------|--|----|
| 7.2 | Verfüllte, poröse Gesteinskörner mit TiO ₂ (Alternative 2) | 40 | 9.2.2 | Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Asphaltplatten aus Einbaustrecke | 56 |
| 7.3 | Granulierte, TiO ₂ -haltige Mörtelkörner (Alternative 3) | 42 | 9.3 | Schlussfolgerung | 57 |
| 7.3.1 | Optimierung der Zusammensetzung hinsichtlich der Festigkeit | 42 | 9.4 | Ausblick | 57 |
| 7.3.2 | Optimierung der Zusammensetzung hinsichtlich der Rauheit und des Verschleißwiderstands | 44 | | Literatur | 58 |
| 8 | Ergebnisse der Hauptuntersuchungen: Beurteilung der photokatalytischen und mechanischen Eigenschaften abgestreuter Asphaltplatten | 45 | | Bilder | 61 |
| 8.1 | Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Walzsektor-Asphaltplatten | 46 | | Tabellen | 64 |
| 8.1.1 | Umhüllung von Gesteinskörnern mit TiO ₂ (Alternative 1) | 46 | | Anlagen | 65 |
| 8.1.2 | Verfüllung poröser Gesteinskörner mit TiO ₂ (Alternative 2) | 48 | | | |
| 8.1.3 | Herstellung TiO ₂ -haltiger Mörtelkörner (Alternative 3) | 48 | | | |
| 8.2 | Dauerhaftigkeit der Mikro- und Makrotextur abgestreuter Asphaltplatten im Labor | 49 | | | |
| 8.3 | Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Ausbaustücke | 50 | | | |
| 8.4 | Bilanzierung des Stickstoffs aus den Messungen der photokatalytischen Aktivität | 51 | | | |
| 9 | Zusammenfassung | 53 | | | |
| 9.1 | Voruntersuchungen | 53 | | | |
| 9.1.1 | Differenzierung verschiedener TiO ₂ -Produkte | 54 | | | |
| 9.1.2 | Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die photokatalytische Aktivität des TiO ₂ | 54 | | | |
| 9.2 | Hauptuntersuchungen | 54 | | | |
| 9.2.1 | Herstellung und Untersuchungen abgestreuter Asphaltplatten im Labor | 54 | | | |

Glossar

| | | | |
|-------------------|--|------------|------------------------------|
| ANOVA | Analysis Of Variance | UHQ Wasser | Ultra-high-quality Wasser |
| ARTe | Aachener-Rafeling-Tester | UV | Ultraviolett |
| BAST | Bundesanstalt für Straßenwesen | w/z-Wert | Wasser-Zement-Wert |
| BImSchV | Bundes-Immissionsschutzverordnung | WSV | Walzsektor-Verdichtungsgerät |
| FTW | Frost-Tau-Wechsel | | |
| HBEFA | Handbuch für Emissionsfaktoren des Straßenverkehrs | | |
| IME | Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie | | |
| ISO | Internationale Organisation für Normung, engl.: International Organization for Standardization | | |
| M _{DE} | Micro-Deval-Koeffizient | | |
| M _{DS} | Micro-Deval-Koeffizient (ohne Wasserzugabe) | | |
| NO | Stickstoffmonoxid | | |
| NO ₂ | Stickstoffdioxid | | |
| NO _x | Stickoxide | | |
| O ₃ | Ozon | | |
| ÖPNV | Öffentlicher Personennahverkehr | | |
| PM | Particulate Matter (Feinstaub) | | |
| PSV | Polished Stone Value | | |
| PWS | Prüfstand nach Wehner/Schulze | | |
| SCR | Selektive katalytische Reduktion, engl.: selective catalytic reduction | | |
| SKM | Seitenkraft-Messverfahren | | |
| SRT | engl.: Skid Resistance Tester | | |
| SZ-Wert | Schlagzertrümmerungswert | | |
| TiO ₂ | Titandioxid | | |
| TiO ³⁺ | dreiwertiges Titan | | |

1 Problemstellung und Zielsetzung

Die weltweit zunehmende Industrialisierung und die damit häufig verbundene Belastung der Umwelt führt dazu, dass die Atmosphäre in immer stärkerem Ausmaß mit Schadstoffen belastet wird [GÖRGEN, 2008; RABL, 2003]. Dabei steht die Emission des Stickoxids NO_x im Vordergrund. Stickoxide, die vor allem aus Abgasen von Industrieanlagen, Feuerungsanlagen und Verkehr stammen, sind Sammelbezeichnungen für Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO_2). Stickstoffmonoxid (NO) ist instabil und reagiert mit Luftsauerstoff und Ozon zu NO_2 . Da NO_2 besonders schädlich für Mensch und Umwelt ist, sind gemäß der 39. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) zwei Luftqualitätsgrenzwerte für NO_2 seit 2010 in Deutschland einzuhalten [BImSchV, 2010]:

- Der Jahresmittelwert ist auf $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ begrenzt und
- der maximale Ein-Stunden-Mittelwert von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ darf maximal an 18 Tagen im Kalenderjahr überschritten werden.

Allerdings zeigen aktuelle Untersuchungen des Umweltbundesamts [UBA, 2012], dass von 2000 bis 2011 das emittierte NO_2 trotz Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bei Kraftfahrzeugen (durch Euro 3 bis 5 für Pkw und Euro III bis V für Lkw) nahezu unverändert geblieben ist. Dies trägt dazu bei, dass eine Einhaltung der vorgesehenen NO_2 -Grenzwerte in vielen Kommunen ohne weitere wirksame Maßnahmen kaum möglich ist [DIEGMANN, 2006; GÖRGEN 2008].

Zur Reinhaltung der Luft ist es daher erforderlich, durch die Entwicklung geeigneter Umweltschutztechnologien der Bedrohung unseres Lebensraums entgegenzutreten. Eine Möglichkeit zur Stickoxidreduktion bietet der Einsatz von Titandioxid (TiO_2). In Gegenwart von UV-A-Licht katalysiert Titandioxid die Zersetzung von NO_x durch Oxidation. Bei vollständiger Reaktion bilden sich aus Stickoxiden wasserlösliche Nitrate [JUSCHKUS, 2008].

Über 40 % der gesamten Emissionen von Stickoxiden stammen aus dem Straßenverkehr [GAIL, 2008; SCHOLZ, 2011; UBA, 2009]. Primäres Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es daher, TiO_2 -Partikel auf die Straßenoberfläche aufzubringen, wo das aus den Abgasen der Kraftfahrzeuge stammende NO_x in hohen Konzentrationen vorliegt.

Deshalb können die NO_x an dieser Stelle durch die photokatalytische Aktivität von TiO_2 besonderes schnell und effektiv abgebaut werden. Aus wissenschaftlicher, technischer und auch insbesondere wirtschaftlicher Sicht ergibt sich durch den Einsatz von TiO_2 -Partikeln im Straßenbelag erstmals die Möglichkeit, die NO_2 -Belastungen der Umwelt sowie der Menschen in deutlichem Maße zu reduzieren. Die angestrebte Reduktion der NO_2 -Belastungen tritt bereits kurz nach dem Bau ein.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens sind vor diesem Hintergrund die beiden folgenden Hauptziele zu verfolgen:

- Optimierung des NO_x -Abbaupotenzials photokatalytisch wirksamer Fahrbahnoberflächen sowohl unter UV-Strahlung als auch bei sichtbarem Licht.
- Sicherstellung einer dauerhaften Wirksamkeit von TiO_2 -Partikeln auf der Fahrbahn hinsichtlich der Beanspruchung durch Verkehr und Witterung.

Dabei sind sowohl straßenbautechnische als auch wirtschaftliche Gesichtspunkte zu berücksichtigen, indem

- einerseits keine Beeinträchtigung der Gebrauchseigenschaften des Straßenbelags infolge der photokatalytischen Zersetzung durch die Titandioxidpartikel auftritt, sowie
- andererseits der sehr kostenintensive Rohstoff TiO_2 möglichst effektiv und wirtschaftlich eingesetzt wird.

2 Stand der Technik

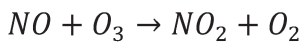
In diesem Kapitel werden die wesentlichen wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Belastung der Umgebungsluft durch Stickoxid und den Stickoxidabbau durch die photokatalytischen Eigenschaften von Titandioxid dargestellt.

2.1 Stickoxidbelastung

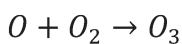
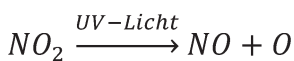
Unter dem Begriff Stickoxide werden Stickstoffdioxid (NO_2) und Stickstoffmonoxid (NO) zusammengefasst [UBA, 2009]. Stickstoffmonoxid (NO) ist ein farbloses, mindergiftiges, nicht brennbares Gas. NO ist instabil und reagiert mit Ozon (O_3) zu NO_2 .

NO₂ ist ein braunrotes Gas und für die Bildung von saurem Regen sowie für Smogbildung verantwortlich [GÖRGEN, 2008; WALZ, 2000]. Unter Einfluss von UV-Strahlung bildet sich aus einer Reaktion zwischen NO₂ und Sauerstoff bodennahes O₃, welches ab bestimmten Konzentrationen die Leistungsfähigkeit vieler Menschen beeinträchtigen und auch mittelbar die Vegetation sowie den Boden schädigen kann. Zwischen den drei Gasen NO, NO₂ und O₃ besteht also ein komplexes, UV-Licht abhängiges Gleichgewicht, das durch die folgenden Reaktionen zurückgeführt werden kann:

Bildung von NO₂ aus NO und O₃



Bildung von NO und O₃ aus NO₂ unter Lichteinwirkung



Des Weiteren ist NO₂ stark giftig und aufgrund der unmittelbaren Schädigung der Gesundheit von Mensch, Tier und Vegetation toxikologisch von Bedeutung [WHO, 2003]. Als Reizstoff kann NO₂ die Schleimhäute in den Atmungsorganen angreifen, da er mit Wasser salpetrige Säure bildet. Eingeatmetes Stickstoffdioxid wird in geringen Konzentrationen kaum wahrgenommen und löst Hustenreiz, Atembeschwerden, Kopfschmerzen und Schwindel aus [WHO, 2003]. Wird NO₂ in höheren Konzentrationen (wie z. B. 40 – 100 µg/m³) über längere Zeit eingeatmet, erhöht sich das Risiko für Herz- und Kreislauferkrankungen sowie die Infektionsanfälligkeit.

Zum Schutz der Gesundheit des Menschen sind verschiedene Luftqualitätsgrenzwerte für NO₂ einzuhalten. Gemäß 39. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) ist der Jahresmittelwert seit 2010 in Deutschland auf 40 µg/m³ begrenzt [BImSchV, 2010], während in der Schweiz und in Österreich sogar ein noch strengerer Grenzwert von 30 µg/m³ vorgesehen wird. Der Ein-Stunden-Mittelwert von 200 µg/m³, d. h. die maximale, über eine Stunde an einer Messstelle gemittelte Schadstoffkonzentration, darf an nicht mehr als 18 Tagen im Kalenderjahr überschritten werden [BImSchV, 2010].

Zusätzlich wurde eine Alarmschwelle von 400 µg/m³ (als Ein-Stunden-Mittelwert, gemessen in drei aufei-

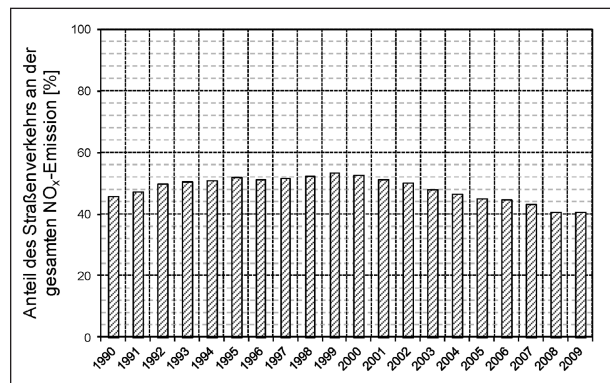


Bild 1: Anteil des Straßenverkehrs an den gesamten NO_x-Emissionen in Deutschland 1990 – 2009 (Datenquelle: [UBA, 2011])

inanderfolgenden Stunden) für NO₂ festgelegt. Wenn sie überschritten wird, müssen entsprechende Maßnahmen unverzüglich ergriffen werden.

Stickoxide in der Luft stammen insbesondere aus Abgasen von Industrieanlagen, Feuerungsanlagen und Verkehr. Über 40 % der gesamten Emissionen von Stickoxiden, die bei der Verbrennung von Treibstoff mit hohen Temperaturen entstehen, stammen aus dem Straßenverkehr [GAIL, 2008; SCHOLZ, 2011; UBA, 2009] (siehe Bild 1).

Seit 1990 sind die Gesamtstickoxidemissionen aus Kraftfahrzeugen und Industrieanlagen in Deutschland durch gezielte Maßnahmen gegen Abgasemissionen in den Kraftwerken [vgl. WALZ, 2000; de BUHR, 2005; KLARE, 1999] um ca. 50 % zurückgegangen [GÖRGEN, 2008]. Hier sind grundsätzlich zu unterscheiden:

- Die Primärmaßnahmen (motortechnische Maßnahmen) betreffen den Feuerungsprozess und verhindern die Entstehung. Dazu zählt beispielsweise der 3-Wege-Katalysator bei Otto-Pkw.
- Die Sekundärmaßnahmen (auch Abgasnachbehandlung genannt) mindern das NO_x im Abgas (Rauchgasentstickung).

In Bild 2 und Bild 3 ist gut ersichtlich, dass die NO- und NO_x-Jahresmittelwertkonzentrationen im Zeitraum von 1995 bis 2007 im städtisch verkehrsgeprägten Belastungsgebiet und im städtischen Hintergrund abgenommen haben (im Deutschland-mittel!).

Der Abwärtstrend der Gesamtstickstoffemissionen spiegelt sich jedoch nicht in den aktuellen NO₂ wider: Es ist zu erkennen, dass sich – abgesehen von witterungsbedingten zwischenjährlichen

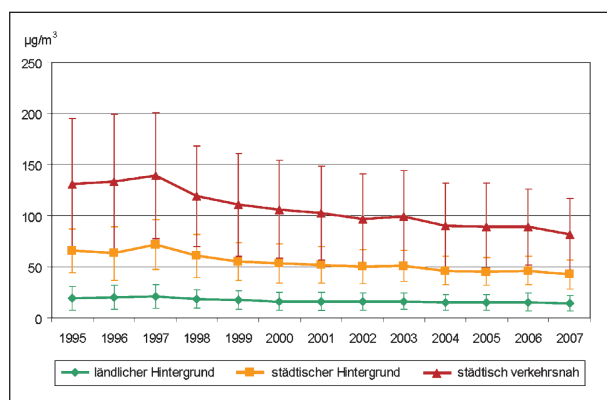


Bild 2: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO_x -Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

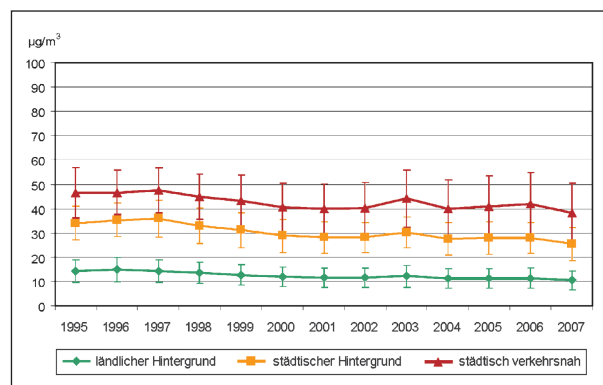


Bild 4: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO_2 -Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

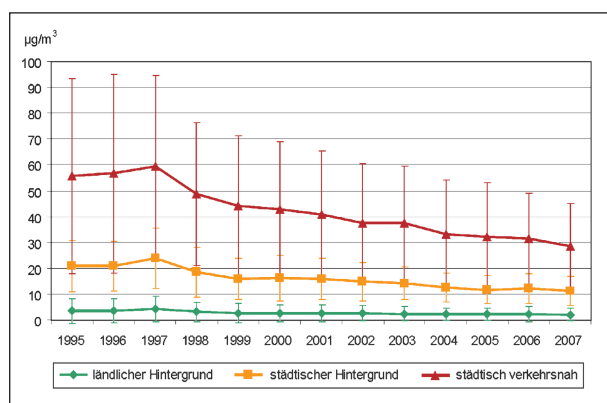


Bild 3: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO -Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

Schwankungen – die NO_2 -Jahresmittelwerte in städtisch verkehrsnahen Gebieten und im städtischen Hintergrund seit 2000 kaum verändert haben (siehe Bild 4) [DÜRING, 2010; KESSLER, 2007; UBA, 2009]. Im städtisch verkehrsnahen Belastungsgebiet treten Jahresmittelwerte auf, die deutlich über dem seit 2010 einzuhaltenden Grenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegen (siehe Bild 4). Die Untersuchungen in Deutschland (siehe [KESSLER, 2007; GÖRGEN, 2008; LAHL, 2008]) zeigen jedoch, dass das emittierte NO_2 trotz moderner Abgasbehandlungstechniken bei Kraftfahrzeugen an vielen Verkehrsstationen kaum zurückgegangen ist, an einigen Stellen in den letzten Jahren sogar zugenommen hat. Da die NO_2 -Konzentration im Betrachtungszeitraum seit 1995 keine Abnahme zeigt, muss der Rückgang der NO_x -Konzentration auf eine abnehmende NO -Konzentration zurückzuführen sein.

Diese Entwicklung ist grundsätzlich auf die Emission von NO_2 und die Generierung aus NO zurückzuführen. Die Emission beschreibt NO_2 , das direkt aus dem Auspuff des motorisierten Straßenverkehrs emittiert. In den letzten zehn Jahren ist der Anteil der Diesel-Pkw aufgrund des günstigen Kraftstoffverbrauchs bei den Neuzulassungen stark angestiegen. Da der NO_x -Grenzwert für Diesel-Pkw nahezu dreimal so hoch ist wie der für Benziner, führt der hohe Anteil von Diesel-Pkw zu einer unmittelbaren Erhöhung der NO_x -Emissionen und somit auch der NO_2 -Emissionen [BAUM, 2010]. Mit einem Anteil von über 75 % sind die Diesel-Pkw die Hauptverursacher der NO_2 -Belastung. Darüber hinaus hat der Anteil von NO_2 in den NO_x -Emissionen von Diesel-Pkw durch den Einsatz von Oxidationskatalysatoren mit Partikelfilter zur Minderung der Entstehung von Feinstaub (Particulate Matter, PM) stark zugenommen. Hierbei werden die angesammelten Partikel bei hohen Temperaturen verbrannt. Dies hat jedoch eine erhöhte NO_2 -Emission zur Folge. Die Generierung von NO_2 erfolgt durch Oxidation von NO mit O_3 (siehe Bild 5) [BAUM, 2010; LAHL, 2008; UBA, 2009]. Da die Konzentration von O_3 ebenfalls seit 1990 kontinuierlich ansteigt (siehe Bild 5), führt dies zu einer zunehmenden Bildung von NO_2 . Dabei ergibt sich eine starke Abhängigkeit der NO_2 -Konzentrationen in der Außenluft von der Höhe der NO und O_3 Emissionen [BAUM, 2010; LAHL, 2008].

Die NO - und NO_2 -Konzentration durch Abgas des Straßenverkehrs weisen neben dem Einfluss durch meteorologische Parameter eine starke Abhängigkeit von den Verkehrsmengen und der Fahrgeschwindigkeit auf. Hohes Verkehrsaufkommen führt

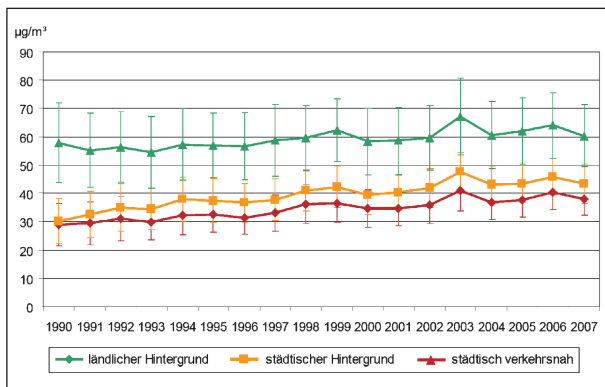


Bild 5: Entwicklung der Ozon-Jahresmittelwerte (O_3) im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1990 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

im Allgemeinen zu höheren NO_2 -Konzentrationen [BAUM, 2010; SCHOLZ, 2010].

Aber auch außergewöhnliche Ereignisse wie Straßenteil- oder -vollsperrungen, Staus sowie Arbeitsstellen wirken sich auf die NO_2 -Konzentrationen aus [BAUM, 2010]. Im Rahmen einer Untersuchung der Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) zu den Stickoxidbelastungen an der A 4 und A 61 in Deutschland wurde festgestellt, dass die NO_x -Konzentration durch Stau bzw. Stop&Go-Situationen oder durch die Annäherung des Verkehrsstroms an Messstellen bedingt durch Umleitungen aufgrund von Arbeitsstellen zunimmt [BAUM, 2010]. Darüber hinaus können sich an einigen Messstellen, wie beispielsweise in Tiefgaragen oder Parkhäusern, die Schadstoffe CO, NO_2 , Benzol und Ruß in der Innenraumluft, begünstigt durch die Emissionen der ein- und ausfahrenden Fahrzeuge, stark anreichern [ZENGER, 2010].

In China [WANG, 2010] wurden die Konzentrationen von NO_2 in Tunneln langfristig erfasst. Die Ergebnisse zeigen, dass durch lange Stausituationen eine rapide Erhöhung des NO_2 zu verzeichnen ist. In Abhängigkeit von der Verkehrsstärke und der Außenluft, welche wiederum durch die Witterung, den Lkw-Anteil, die Fahrgeschwindigkeit, sowie die Lage und Länge des Tunnels beeinflusst wird, war der jahresdurchschnittliche NO_2 in der Luft 3,1- bis 47-fach so hoch wie der erlaubte Grenzwert für die NO_2 -Emission gemäß chinesischen Regelwerken ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), obwohl Be- und Entlüftungsanlagen in ausreichender Anzahl installiert wurden und deren Funktionsfähigkeit jederzeit gewährleistet war.

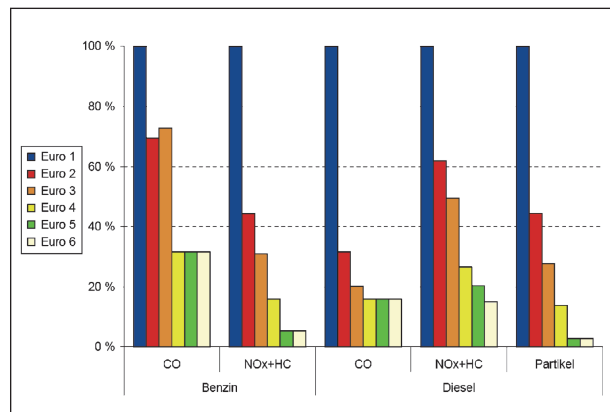


Bild 6: Entwicklung der EU-Abgasgrenzwerte für Pkw und leichte Nutzfahrzeuge [SCHOLZ, 2010]

Zusammenfassend reflektiert die Minderung der NO_x -Emissionen die Entwicklung der NO_2 -Konzentrationen nicht. Die NO_2 -Konzentrationen sind seit 2000 nahezu unverändert und weisen lediglich zwischenjährliche Schwankungen auf, sodass sich die Luftqualität in Bezug auf NO_2 nicht in dem Maße verbessert hat, wie dies die NO_x -Emissionsentwicklung erwarten ließ [UBA, 2009; UBA, 2012]. Zu Überschreitungen der NO_2 -Stundenmittelwerte über $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ an mehr als 18 Tagen kam es im Jahr 2011 an ca. 5 % aller verkehrsnahen Stationen [UBA, 2012]. Zusätzlich überschritten im Jahr 2011 ca. 57 % der verkehrsnahen Messstationen den ab 2010 einzuhaltenden Grenzwert von $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [UBA, 2012]. Dies trägt dazu bei, dass trotz des weiteren Rückgangs der Gesamtstickstoffemissionen des Straßenverkehrs in Deutschland die Einhaltung des NO_2 -Grenzwertes in vielen Kommunen (insbesondere in Ballungsräumen und im verkehrsnahen Belastungsgebieten sowie in einigen kritischen Bereichen) nur mit erheblichen Anstrengungen sowie durch Maßnahmen auf allen Ebenen möglich sein wird [DIEGMANN, 2006; GÖRGEN 2008].

Erst mit der Einführung der Abgasgrenzwertstufe Euro 5 ab 2009 und der kommenden Einführung von Euro 6 (ab 2014) bei Pkw werden die NO_x -Emissionsgrenzwerte weiter verschärft (siehe Bild 6), sodass eine deutliche Reduktion der NO_2 -Emissionen erwartet werden kann (siehe Bild 7).

Ab der Abgasgrenzwertstufe Euro 6 wird die SCR-Technik (Selektive katalytische Reduktion, engl. selective catalytic reduction) standardmäßig in Nutzfahrzeugen eingesetzt. Bei Temperaturen ab $250 \text{ }^\circ\text{C}$ wird dem Abgas Ammoniak zur NO_x -Abscheidung im SCR-Katalysator zugemischt

[STEIN, 2005]. Die Endprodukte sind im idealen Fall harmloser Stickstoff sowie Wasserdampf [KRUTZSCH, 2006; WALZ, 2000; WEISWEILER, 2002]. Allerdings ist auch die Bildung von N_2O , einem sehr gefährlichen Treibhausgas, möglich. Durch die Einführung von Euro V (ab 2008) und Euro VI (ab 2013) bei Lkw können die NO_x -Emissionen ab 2014 weiter reduziert werden.

Allerdings sind die Grenzwertstufen Euro 6 bei Pkw erst ab 2014 und die Euro VI bei Lkw erst ab 2013 verpflichtend und haben erst große Auswirkungen auf die Emissionen, wenn der Großteil der Fahrzeuge erneuert wurde [BAUM, 2010; LAHL, 2008]. Das bedeutet, dass die NO_2 -Luftqualitätsgrenzwerte mindestens bis zum Jahr 2015 in vielen Kommunen nicht eingehalten werden können [LAHL, 2008]. Eine Erreichung der NO_2 -Luftqualitätsgrenzwerte ist nur möglich, wenn neben der weiteren Verschärfung der Emissionsgrenzwerte bei Kraftfahrzeugen wirksame Maßnahmen zur Reduktion der NO_2 -Belastung ergriffen werden [LAHL, 2008].

Als Maßnahmen zur Verringerung der primären Emissionen sind z. B. die Nachrüstung bestehender Fahrzeuge mit einem NO_x -Minderungssystem sowie die lokale Einführung von emissionsfreien oder emissionsarmen Fahrzeugen (Elektro, Hybrid etc.) zu nennen [UBA, 2009; LAHL, 2008]. Die verkehrlichen Maßnahmen sind z. B. Verkehrsverstärkung, Geschwindigkeitsbegrenzung, Förderung des ÖPNV und eine City-Maut. Des Weiteren wird über eine Einfahrt in die Umweltzonen nur für Fahrzeuge mit geringen NO_x -/ NO_2 -Emissionen etc. diskutiert [UBA, 2009; RICHARD, 2011].

2.2 Einsatz von Titandioxid zum Stickoxidabbau

Eine Möglichkeit zur Stickoxidreduktion bietet der Einsatz von Titandioxid (TiO_2). Titandioxid in der Rutil-Modifikation besitzt ein großes Färbe- und Deckvermögen und wird seit Jahrzehnten in verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt. Zu den bekanntesten zählt die Verwendung als Weißpigment in Lacken, Farben und Anstrichstoffen, aber auch in Kunststoffen, Papier und in Kosmetika. Titandioxid ist chemisch sowie thermisch stabil und nicht toxisch. Durch Titandioxid können Schadstoffe wie NO_x durch Oxidation zersetzt und wasseranhaftender Schmutz wie z. B. Staub von den vertikalen Oberflächen abgelöst und weggeschwemmt werden [de BUHR, 2005].

2.2.1 Funktionsweise von Titandioxid zur Entstickung

Titandioxid kommt in der Natur in drei unterschiedlichen Kristallstrukturen vor [de BUHR, 2005] (siehe Bild 8):

- Tetragonales Rutil (Dichte: $4,21 \text{ g/cm}^3$; Härte: 6 – 6,5),

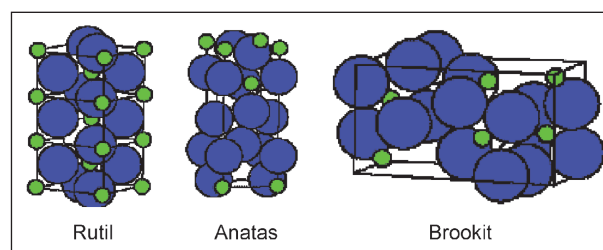


Bild 8: Vorkommende Kristallstrukturen von Titandioxid [GROSS, 2006]

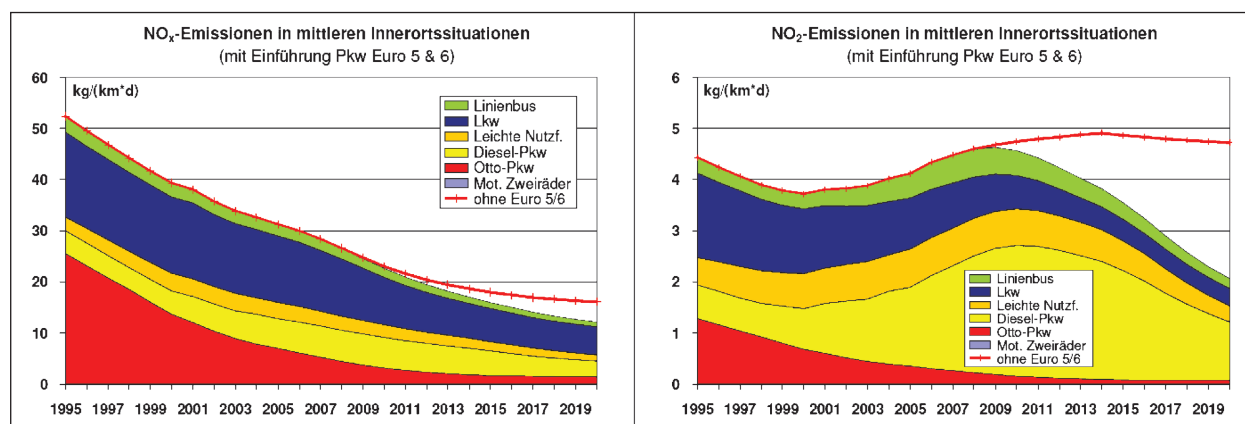


Bild 7: Zeitliche Entwicklung der NO_x - und NO_2 -Emissionen für eine mittlere Innerortssituation in Deutschland (HBEFA 2.1) [IFEU, 2007]

- Tetragonales Anatas (Dichte: 4,06 g/cm³; Härte: 5,5 – 6) und
- Orthorhombischer Brookit (Dichte: 4,13 g/cm³; Härte: 5,5 – 6).

Alle drei Varianten bzw. Modifikationen zeigen eine sog. photokatalytische Aktivität. Der Unterschied liegt nur darin, dass Rutil und Brookit wegen einer geringeren Photoaktivität in der Regel nicht als Photokatalysator industriell eingesetzt werden [de BUHR, 2005].

Durch Lichteinwirkung (UV-A) kann das Titandioxid aktiviert werden. Hierbei wird ein Elektron (e⁻) vom Valenzband in das Leitungsband angeregt, wobei gleichzeitig eine Elektronenlücke (oder Elektronenloch h⁺) entsteht (siehe Bild 9). Das Elektronenloch h⁺ ist ein starkes Oxidationsmittel und wirkt sich als hochreaktiver Aktivsauerstoff aus, welcher den chemischen Oxidationsprozess beschleunigt und die schnellere Zersetzung von Schadstoffen, wie

Stickoxiden (NO_x), aber auch organischen Verbindungen fördert [BREDEMEYER, 2001; de BUHR, 2005; GROSS, 2006; MITORAJ, 2008].

Bei vollständiger Reaktion bilden sich aus Stickoxiden wasserlösliche Nitratsalze und aus organischen Schadstoffen Kohlendioxid und Wasser [JUSCHKUS, 2008] (siehe Bild 10). Der Photokatalysator selbst wird während der Reaktion nicht verbraucht und bleibt somit in unveränderter Menge enthalten, sodass die Oxidationsprozesse beliebig oft wiederholbar sind. Der photokatalytische Effekt ist von der Korngröße des Titandioxids abhängig und verstärkt sich insbesondere durch nanoskaliges TiO₂ (Durchmesser ≤ 100 nm) [JUSCHKUS, 2008; RKW, 2010].

Da die Aktivierung des Anatas mittels Licht wegen seiner großen Bandlücke nur im UV-Bereich der Wellenlänge von 320 bis 400 nm erfolgt, hat dies den Nachteil, dass nur der kleine UV-Anteil des Sonnenlichts (etwa 3 – 4 %) genutzt werden kann [WILHELM, 2005]. Das bedeutet, dass ca. 96 bis 97 % der gesamten Sonnenstrahlung beim photokatalytischen Vorgang nicht ausgenutzt werden können. In [YE, 2009; ZHAO, 2003; SUN, 2009; ZHOU, 2004] wurde die photokatalytische Wirkung von TiO₂-Nanopartikeln unter Einwirkung von sichtbarem Licht und von reiner UV-Strahlung mit gleicher Stärke untersucht und verglichen. Anhand der Ergebnisse konnte festgestellt werden, dass die NO₂-Eliminierungsrate unter sichtbarem Licht wesentlich geringer als unter UV-Strahlung ist.

Um die photokatalytische Aktivität in das sichtbare Spektralgebiet zu verschieben, muss der Bandabstand durch Variationen der Synthesebedingungen und/oder durch die kontrollierte Störung des

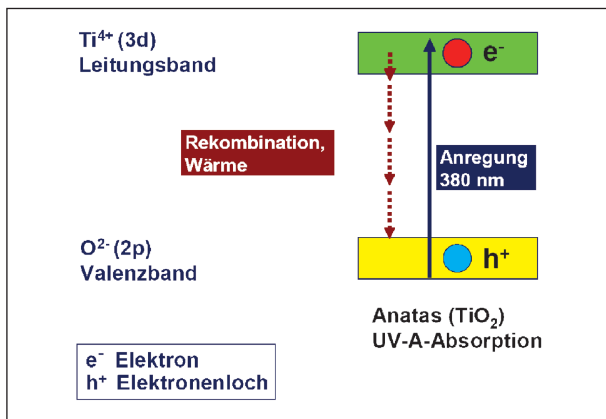


Bild 9: Prinzip der Photokatalyse [GROSS, 2006]

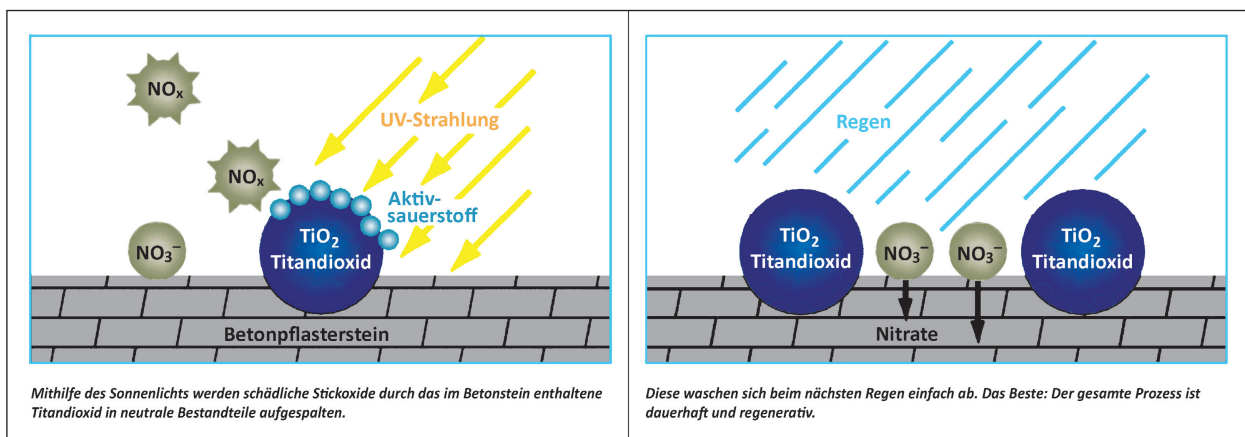


Bild 10: Funktionsweise TiO₂-haltiger Oberflächen. Mithilfe von Sonnenlicht werden schädliche Stickoxide zu wasserlöslichen Nitraten umgewandelt und vom Regenwasser abgespült. Der Photokatalysator TiO₂ wird dabei nicht verbraucht [JUSCHKUS, 2010; EUROVIA, 2005]

Kristallgitters mittels Modifizierungen verkleinert werden [WILHELM, 2005]. In [BEISTER, 2004; SUN, 2006; SUN, 2009; MITORAJ, 2008; WILHELM, 2005; YE, 2009; ZHAO, 2003; ZHOU, 2004] wurden die TiO_2 -Nanopartikel unter Zugabe von Stickstoff, dreiwertigem Titan (TiO^{3+}), V^{3+} , Fe oder Cr^{3+} hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften modifiziert. Daraus ergaben sich modifizierte TiO_2 -Nanopartikel und die NO_2 -Eliminierungsrate konnte deutlich gesteigert werden.

2.2.2 Anwendung von Titandioxid im Straßenbau (Ergebnisse aus Literatur)

Seit japanische Wissenschaftler Anfang der 70er Jahre die photokatalytische Wirkungsweise von Titandioxid unter Einfluss von UV-Strahlung entdeckten, wurden auf internationaler Ebene zahlreiche Untersuchungen zur Eignung von TiO_2 zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen durchgeführt [BRUSE, 2011; JUENGSUWATTANANON, 2008; SAKAMAKI, 2006; SUN, 2006; SUN, 2009; TioCem[®], 2010; YE, 2009; ZHAO, 2003; ZHOU, 2004]. Demnach bietet sich der Einsatz von TiO_2 für die Fertigung von Straßenbelägen, von Schallschutzwänden oder auch Gebäudeoberflächen mit TiO_2 -haltigen Baustoffen an. Insbesondere die Tauglichkeit von TiO_2 für den Einsatz im Straßenbau wurde intensiv erforscht. Beispielsweise wurde TiO_2 in Zement stabil eingebunden und bei der Herstellung von Betonfahrbahnen oder Betonschutzplanken verwendet [JUSCHKUS, 2008; TioCem[®], 2010]. Je höher der Titandioxidgehalt im Zement ist, desto stärker können NO und NO_2 abgebaut werden [HÜSKEN, 2008; HÜSKEN, 2009]. Die Gebrauchseigenschaften des Zements und des hiermit hergestellten Betons wie Druck- und Zugfestigkeit werden durch die Zugabe von Titandioxid nicht negativ beeinflusst [BOLTE, 2009].

In den Niederlanden, Japan, Italien und China wurde bereits in situ nachgewiesen, dass durch Einsatz von nanoskaligem TiO_2 in Betonsteinen und -oberflächen die Konzentration an Stickoxiden in Autoabgasen um 30 bis 45 % reduziert werden kann [JUSCHKUS, 2010; ZHAO, 2003]. In Bergamo (Italien) wurden im Jahre 2006 zwei 500 m lange Teststrecken jeweils mit und ohne photokatalytisch aktiven Pflastersteinen angelegt. Vergleichende Messungen in beiden Abschnitten ergaben, dass die Stickoxid-Belastung in Bodennähe vom TiO_2 -haltigen Pflaster im Schnitt um 45 % geringer war als ohne TiO_2 [JUSCHKUS, 2010]. In den Nieder-

landen wurde im Jahre 2009 ein Teil des Castorwegs mit TiO_2 -haltigen Steinen gepflastert [JUSCHKUS, 2010]. Auch in Deutschland wurden erste Produkte aus TiO_2 -haltigem Zement kommerziell angeboten und für den Einbau im Rahmen von Pilotprojekten (u. a. Bietigheim-Bissingen) vorgesehen [JUSCHKUS, 2010; EUROVIA, 2005; TioCem[®], 2010; F. C. Nüdling Betonelemente GmbH, 2010].

Im Vergleich zur Laboruntersuchung wird die NO_x -Eliminierung von TiO_2 -haltigen Pflastersteinen in situ in sehr starkem Maße von den herrschenden Witterungsbedingungen (UV-Strahlungsintensität, Feuchtigkeit, Windstärke etc.) und der Oberflächenrauheit beeinflusst [EUROVIA, 2005; TISCHER, 2008] (siehe Bild 11 und Bild 12).

Der Einsatz eines solchen innovativen und umweltfreundlichen Baustoffes im Straßenbau ist jedoch bislang nicht sehr effektiv, was damit zusammenhängt, dass immer ausreichend viel TiO_2 an der Oberfläche anstehen muss, um den photokatalytischen Effekt schnell und dauerhaft sicherzustellen [SUN, 2009]. Ursache hierfür ist einerseits die Tatsache, dass TiO_2 ein sehr kostenintensiver Rohstoff

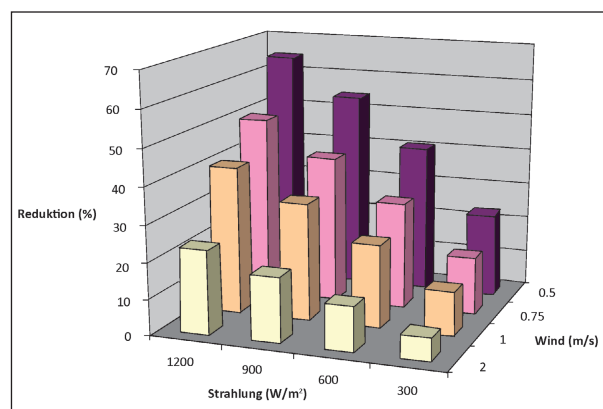


Bild 11: NO_x -Eliminierungsgrad von titandioxidhaltigen Pflastersteinen in Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit und UV-Strahlungsintensität [TISCHER, 2008]

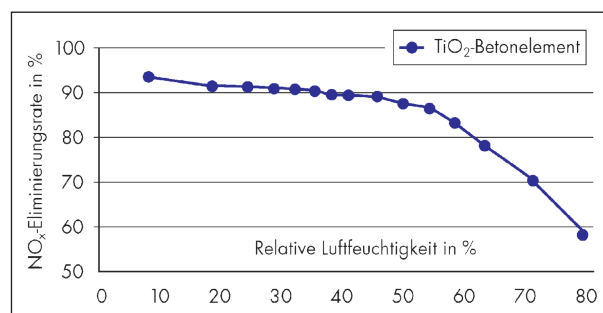


Bild 12: NO_x -Eliminierungsgrad von TiO_2 -haltigen Betonelementen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit [EUROVIA, 2005]

ist [JUSCHKUS, 2010; TioCem[®], 2010] und nicht in beliebiger Menge eingesetzt werden kann. Andererseits wird das TiO₂ durch die kontinuierliche Polierbeanspruchung der Reifen relativ schnell vom jeweiligen Trägermedium (Zement oder Gestein) abgetragen [TITAN-SHIELD, 2010].

Im Gegensatz zum Einsatz im Zement und in Pflastersteinen wird TiO₂ bis dato noch nicht in Asphaltbefestigungen verwendet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass TiO₂-Partikel infolge des photokatalytischen Zersetzungsprozesses die Alterung des Bitumens beschleunigen und somit die Dauerhaftigkeit des Asphalts negativ beeinflussen [WANG, 2010]. Hier besteht noch erheblicher Forschungsbedarf, um TiO₂ in Zukunft auch auf einer Asphaltdeckschicht ohne substanzgefährdende Wirkung einsetzen zu können.

3 Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieses Forschungsprojekts angewendeten Prüfverfahren vorgestellt. Die Auswertung der Ergebnisse der durchgeführten Prüfungen und deren Bedeutung sind in Kapitel 6 aufgeführt.

3.1 Messung der NO_x-Eliminierung nach ISO 22197-1

3.1.1 Messprinzip

Zur Messung der NO_x-Eliminierung wurde eine in Anlehnung an die Richtlinie ISO 22197-1 [ISO 22197-1, 2008] aufgebaute Testapparatur eingesetzt. Ein Gemisch aus synthetischer Luft und NO wurde durch eine Messzelle mit dem Prüfgegenstand geleitet. Die Messzelle wurde bestrahlt und die NO-Gehalte im austretenden Gasgemisch bestimmt.

Zu einem Strom aus synthetischer Luft wurde über eine Restriktionskapillare NO (in N₂ der Prüfgas-Klasse 1 mit einer NO-Konzentration von 121 mg/m³ ppm von der Firma Linde) zugemischt und das Gasgemisch anschließend befeuchtet. Die Menge an zugesetztem NO wurde analysiert und so geregelt, dass ein konstanter Gehalt von 1 ppm NO in dem Gasgemisch vorhanden war. Der Volumenstrom wurde auf 1 L/min eingestellt und kontinuierlich durch ein Fisher+Porter Präzisions-Messrohr kontrolliert. Die Luftfeuchtigkeit des Gasgemisches wur-

de auf 50 – 60 % relativer Feuchte eingestellt, indem das Gasgemisch durch eine gesättigte Magnesiumchlorid-Lösung geleitet wurde. Zur Kontrolle wurde hinter das Befeuchtungsgefäß eine weitere Gaswaschflasche angeschlossen in der ein USB-Datalogger der Firma Lascar untergebracht war, mit dem der Verlauf der Luftfeuchtigkeit aufgezeichnet wurde. Eine exemplarische Messung über 5 h wird in Bild 13 gezeigt.

Die Messzelle bestand aus einem Aluminiumrahmen und besaß einen Gaseinlass und einen Gasauslass (siehe Bild 14). Innerhalb der Zelle konnte ein Prüfgegenstand mit den Ausmaßen 10 cm × 5 cm × 1 cm arretiert werden. Die Zelle wurde gasdicht verschlossen, wobei die Abdeckung aus Borsilikatglas bestand, damit auch die UV-Anteile des Lichtes im Bereich von 300 – 400 nm transmittiert wurden. Während der Messung wurde das NO-haltige Gasgemisch gleichmäßig über den Prüfgegenstand in die Messzelle geleitet, an dessen Oberfläche die Photokatalyse stattfinden konnte. Ein Messzyklus dauerte normalerweise 60 min.

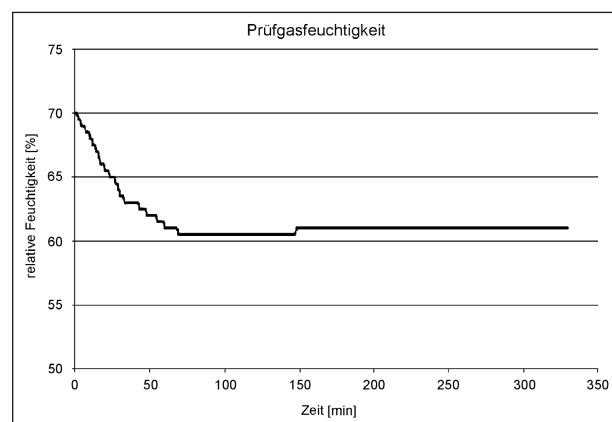


Bild 13: Einstellung der Feuchtigkeit des Prüfgases

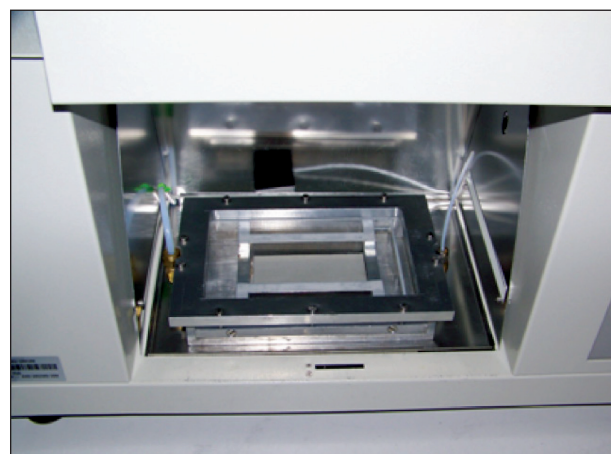


Bild 14: Messzelle nach ISO 22197-1

Die Messzelle wurde in einer Bestrahlungsapparatur positioniert (siehe Bild 15, links). Bis auf wenige Ausnahmen wurde für die Bestrahlung eine Sun-test-Bestrahlungskammer der Firma Heraeus verwendet (siehe Bild 15, links). Die Lichtquelle bildete eine Xenon-Lampe, die ein sonnenähnliches Strahlungsspektrum besitzt. Das Spektrum wurde durch Cut-Off-Filter auf einen Spektralbereich von 290 – 800 nm begrenzt. Während der Bestrahlung wurde die Bestrahlungskammer gekühlt und die Temperatur im Bereich von 25 – 30 °C durch ein SUN-

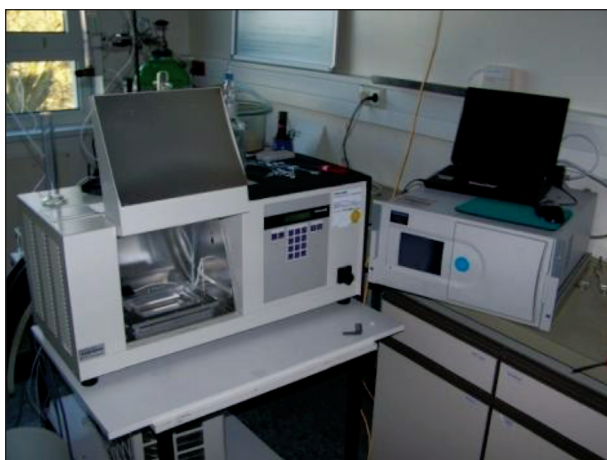


Bild 15: SUNTEST-Bestrahlungsapparatur (links) und HORIBA-NO_x-Analyzer (rechts)

COOL-Kühlaggregat gehalten. Die spektrale Energieverteilung der verwendeten Xenon-Lampe wurde mit einem Spektralphotometer bestimmt und ist in Bild 16 dargestellt.

Die Strahlungsenergie der Xenon-Lampe in dem Wellenlängenbereich 290 – 800 nm betrug 300 W/m². In dem für die Photokatalyse relevanten Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm betrug die eingestrahelte Energie 46 W/m². Das ist vergleichbar mit der Strahlungsstärke der Sonne in den mittleren Breiten. Diese beträgt beim Höchststand der Sonne im Juni im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm etwa 60 W/m². In Bezug auf die eingesetzte Bestrahlungsenergie weichen die durchgeführten Messungen von der ISO 22197 Richtlinie ab, die in diesem Wellenlängenbereich eine maximale Energie von 10 W/m² vorschreibt. Die Abweichung von der Richtlinie hatte allerdings keine Auswirkung auf die Vergleichbarkeit der Messwerte untereinander, was der eigentliche Zweck der Messungen war. Vielmehr hatte die höhere Strahlungsintensität den Vergleich aller Proben untereinander erst ermöglicht, da bei einer Strahlungsenergie von 10 W/m² für die schwächer aktiven Proben keine messbaren Photokatalyseaktivitäten zu ermitteln gewesen wären. Diese Einschätzung beruht auf Erfahrungswerten, es wurden also nicht für alle Proben verglei-

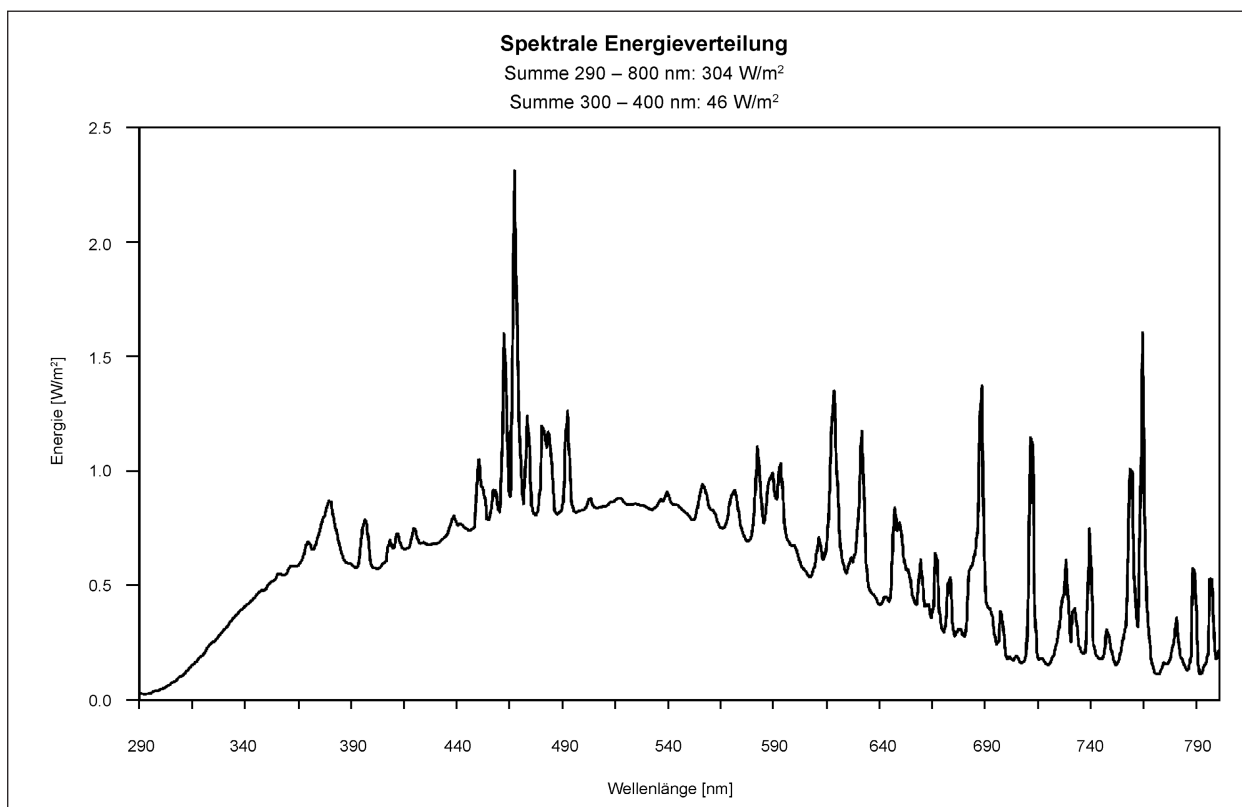


Bild 16: Strahlungsintensität der verwendeten Lichtquelle

chende Messungen bei Strahlungsenergien von 46 W/m^2 und 10 W/m^2 durchgeführt

Einzelne Messungen der photokatalytischen Aktivitäten wurden in einer anderen Bestrahlungskammer durchgeführt. Diese war mit UV-A Leuchtstoffröhren als Lichtquelle ausgestattet. Die UV-A Leuchtstoffröhren strahlen nur in dem für die Photokatalyse relevanten Wellenlängenbereich $300 - 400 \text{ nm}$. Die Strahlungsenergie betrug bei den Messungen 10 W/m^2 . Durch Messungen mit geringeren Strahlungsenergien, die mit der Xenon-Lampe nicht realisierbar waren, konnten Unterschiede in photokatalytischen Aktivitäten unterschiedlicher Proben etwas besser bestimmt werden.

3.1.2 Analytische Methoden

Das aus der Messzelle austretende Gasgemisch wurde in ein NO_x -Analysegerät geleitet und die Gehalte an NO und NO_2 kontinuierlich bestimmt. Es handelte sich um den APNA-370 Stickoxid Analyser der Firma HORIBA (siehe Bild 15, rechts). Das Gerät wurde mittels der Software Horiba AP-370 remote (v. 5.0) gesteuert. Die Messung erfolgte nach dem Prinzip der Chemilumineszenz.

Die Intensität des eingestrahlten Lichtes wird bereits durch die SUNTEST-Bestrahlungsapparatur mittels eines internen Sensors bestimmt. Zusätzlich wurde diese extern durch das Glasfaser-Spektralphotometer EPP-2000-50 von der Firma Stellar Net vermessen. Die Messung mit dem Spektralphotometer lieferte eine nach den Wellenlängen aufgelöste Energieverteilung des eingestrahlten Lichtes. Das ermöglichte die Bestimmung der Lichtenergie innerhalb bestimmter Wellenlängenbereiche. Für die photokatalytische Aktivität von Titandioxid-Nanopartikeln ist der Wellenlängenbereich von $300 - 400 \text{ nm}$ besonders wichtig.

Wassermoleküle beteiligen sich an der katalytischen Oxidation von NO_x an Titandioxidpartikeln. Daher war für eine reproduzierbare Messung die Einstellung einer konstanten Luftfeuchtigkeit notwendig. Die Kontrolle der Feuchtigkeit in dem verwendeten Gasgemisch erfolgte durch einen USB-Datalogger. Dazu wurde das Prüfgasgemisch nach der Befeuchtung durch ein weiteres Glasgefäß (Gaswaschflasche) geleitet, in dem der Datalogger positioniert war.

3.1.3 Versuchsdurchführung

Die Oberfläche der zu vermessenden Proben wurde mit einer Bürste und Wasser gesäubert. Anschließend wurde die Probe 1 h lang bei 700 W/m^2 bestrahlt und 1 h in UHQ Wasser langsam geschüttelt. Nach einer Trocknungszeit von 1 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Probe bis zur Messung im Exsikkator gelagert. Durch die Vorbehandlung sollten sowohl mikroskopische als auch makroskopische Oberflächenanhaftungen beseitigt werden und die Oberfläche in einen definierten Ausgangszustand überführt werden. Um maximale Wirkung zu erzielen wurde dabei die Xenon-Lampe mit der maximalen Strahlungsenergie betrieben.

Als erstes wurden das benötigte Gasgemisch und der Volumenstrom eingestellt. Der Gasstrom wurde mittels eines Fisher-Porter-Rohres gemessen und auf eine Flussrate von 1 L/min eingestellt. Die Zudosierung des NO erfolgte über eine Restriktionskapillare und wurde anhand der durch den Stickoxid-Analyser ermittelten Werte auf 1 ppm eingestellt. Die Stabilität des Gasflusses wurde überprüft, indem 1 h eine Bestrahlung ohne Probe durchgeführt wurde.

Anschließend wurde die Probe in der Messzelle positioniert, die Lichtquelle eingeschaltet und es erfolgte die Messung der photokatalytischen Aktivität. Es wurde 1 h lang bei einem Volumenstrom von 1 L/min und 1 ppm NO sowie einer Bestrahlungsstärke von 300 W/m^2 gemessen.

Nach der Messung wurde die Probe 1 h lang mit 50 mL UHQ Wasser langsam geschüttelt.

Von jedem Muster standen jeweils vier Proben zur Verfügung. Aus diesen wurden jeweils zwei zufällig ausgewählt. Diese zwei Proben wurden jeweils in Doppelbestimmung vermessen. Vor der zweiten Messung wurden die Proben zwischenkonditioniert. Dazu wurden diese zunächst bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wurde die Probe 1 h lang bei 700 W/m^2 bestrahlt und 1 h in destilliertem Wasser langsam geschüttelt. Nach einer Trocknungszeit von 1 h bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Probe bis zur Messung im Exsikkator gelagert.

3.2 Bestimmung der Stickstoffbilanz aus den Messungen der photokatalytischen Aktivität

Messungen der photokatalytischen Aktivität, die nach ISO 22197-1 durchgeführt werden erlauben die Aufstellung einer Stickstoffbilanz. Der Bezugswert für die Stickstoffbilanz ergibt sich aus dem während der Messdauer eingeleitetem NO. Unter Berücksichtigung der NO-Konzentration von 1 ppm, des Volumenflusses von 1 l/min und der Messdauer von 60 min ergab sich eine Gesamtmenge an eingeleitetem NO von 80,4 µg, was anteilig an der Masse des Stickstoffs in NO einer Stickstoffmenge von 37,5 µg entsprach. Die dafür notwendige Umrechnung von ppm auf µg/L erfolgte mit der Formel:

$$c = \left(\frac{M \times P}{10 \times R \times T} \right) \times X \quad (\text{Gl. 1})$$

mit

c Konzentration der Komponente µg/L

M molare Masse der Komponente in g/mol

P Druck in mbar (1013 mbar)

R Universelle Gaskonstante (8.31447 J/mol×K)

T Temperatur in K (298,15 K = 25 °C)

X Konzentration der Komponente in ppm

Gegenüber der in die Messzelle eingeleiteten NO-Gesamtmenge standen einerseits die austretenden Gase NO und NO₂, deren Konzentrationen in ppm während der Messung kontinuierlich aufgenommen wurde, andererseits die mineralischen NO-Abbauprodukte Nitrit (NO₂⁻) und Nitrat (NO₃⁻).

Die gemessenen NO und NO₂ Konzentrationen in ppm wurden entsprechend der obigen Formel in µg/L umgerechnet und daraus die Massen an NO und NO₂ und die darin jeweils enthaltene Stickstoffmenge bestimmt. Nitrat und Nitrit sind hingegen beide nicht gasförmig und verbleiben nach ihrer Bildung auf der Probenoberfläche. Sie sind normalerweise gut wasserlöslich und werden daher nach der Messung der photokatalytischen Aktivität beim Schütteln der Probe mit Wasser gelöst.

Die Konzentrationen an Nitrit und Nitrat in diesem Spülwasser wurde anschließend mittels Ionenchro-

matografie, unter Verwendung einer Anionentauschersäule bestimmt. Unter Berücksichtigung des Volumens an Spülwasser wurden die enthaltenen Massen an Nitrat und Nitrit bestimmt und daraus wiederum der in diesen Spezies anteilig enthaltene Stickstoff berechnet.

Die Voraussetzung für eine erfolgreiche Stickstoffbilanzierung war allerdings, dass das eingeleitete NO die einzige Stickstoffquelle darstellt. Eine häufige Fehlerquelle bei dieser Messung bildet das Probenmaterial, aus dem sich beim Spülvorgang Nitrat und Nitrit herauslösen.

3.3 Prüfverfahren zur Beschreibung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der Probekörper

Neben dem Nachweis der photokatalytischen Wirksamkeit der verschiedenen Muster sind auch deren straßenbautechnisch relevanten Eigenschaften anhand geeigneter Prüfverfahren zu testen.

Zur Beurteilung der mechanisch-physikalischen Eigenschaften kommen der Micro-Deval-Versuch, der Schlagzertrümmerungsversuch und der Versuch zur Bestimmung des Polierwiderstands zum Einsatz. Zur Ermittlung der Frostempfindlichkeit werden die Gesteine zyklischen Frost-Tau-Wechseln (FTW) nach DIN EN 1367-1 unterzogen.

Die Anforderungen an die zuvor genannten mechanisch-physikalischen sowie thermischen Eigenschaften des Gesteins sind den TL Gestein-StB 04 zu entnehmen. Für den Einsatz in Asphaltdeckschichten werden außerdem in den TL Asphalt-StB 07 mischgutsortenabhängige Anforderungen an den Schlagzertrümmerungswert sowie den PSV-Wert vorgegeben. Unabhängig von der Deckschichtart und der Bauklasse muss der Widerstand gegen Frostbeanspruchung mindestens der Kategorie F₁ (d. h. Massenverlust nach Frostbeanspruchung nicht mehr als 1 M.-%) entsprechen. An den Widerstand gegen Verschleiß wird derzeit noch keine Anforderung gestellt.

3.3.1 Kornformkennzahl

Die Kornformkennzahl gibt Auskunft über die geometrischen Eigenschaften von Gesteinskörnungen. Für das Prüfverfahren zur Bestimmung der Korn-

formkennzahl gelten die Anforderungen der DIN EN 933-4.

Anhand der Kornformkennzahl wird der Anteil an nicht-kubischen Körnern einer Kornklasse dargestellt. Das Prüfverfahren nach DIN EN 933-4 ist für Kornklassen mit einer unteren Siebgröße $d_i > 4$ mm und einer oberen Siebgröße $d_i \leq 63$ mm anwendbar. Um eine vollständige Abtrennung der Körner über 4 mm Korngröße sicherzustellen, ist die Probe mit geeigneten Analysensieben zu sieben. Der Rückstand auf dem 63-mm-Sieb sowie der Durchgang durch das 4-mm-Sieb sind zu vernachlässigen. Proben mit einem Größtkorn, welches mehr als doppelt so groß wie das Kleinstkorn ist, müssen in weitere Kornklassen unterteilt werden. Für die Ermittlung der Kornformkennzahl werden die Körner einer Kornklasse nun nach dem Verhältnis ihrer Kornlänge L zu ihrer Korndicke E eingestuft. Körner mit einem Verhältnis von $L/E > 3$ werden aussortiert und als nicht-kubisch eingestuft. Das Verhältnis ist gegebenenfalls mit einem Kornform-Messschieber zu ermitteln. Die Kornformkennzahl ergibt sich aus der Masse der nicht-kubischen Körner dividiert durch die Masse der gesamten Messprobe multipliziert mit 100.

Weitere Besonderheiten, die sich z. B. durch die Einteilung in mehrere Kornklassen ergeben können, werden gemäß DIN EN 933-4 beachtet.

3.3.2 Micro-Deval-Versuch

Der Micro-Deval-Versuch gemäß DIN EN 1097-1 dient der Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß von groben Gesteinskörnungen. Dieses Verfahren beruht auf der Ermittlung des durch Reibung zwischen den Gesteinskörnungen und einer Reibmittelladung in einer rotierenden Trommel unter festgelegten Bedingungen hervorgerufenen Abriebs.

Das Micro-Deval-Gerät ist mit vier staub- und wasserdicht verschließbaren Trommeln ausgestattet, die während des Versuches in Rotation versetzt werden. Die Prüfung erfolgt an der Prüfkörnung 10/14 mm mit einer Probemenge von mindestens 2 kg. Die Prüfkörnung muss dabei so zusammengesetzt werden, dass der Durchgang durch das 11,2-mm-Sieb 30 bis 40 % oder der Durchgang durch das 12,5-mm-Sieb 60 bis 70 % beträgt. Jede Messprobe (500 g) wird mit einer Reibmittelladung von (5.000 ± 5) g und $(2,5 \pm 0,05)$ l Wasser gesondert in eine Trommel gegeben und für die Dauer

von (12.000 ± 10) Umdrehungen bei einer Geschwindigkeit von 100 Umdrehungen pro Minute beansprucht. Der Trommelinhalt wird im Anschluss durch ein 8-mm-Schutzsieb auf einem 1,6-mm-Sieb nass abgesiebt und anschließend im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz bei (110 ± 5) °C getrocknet. Der Siebrückstand auf dem 1,6-mm-Sieb inkl. Inhalt des Schutzsiebes wird bei erreichter Massenkonstanz gewogen. Der Micro-Deval-Koeffizient M_{DE} wird als Quotient ermittelt, in welchem sich der Dividend als Differenz aus 500 und dem Siebrückstand auf dem 1,6-mm-Sieb einschließlich des Siebrückstandes auf dem 8-mm-Sieb berechnet. Der Divisor wird gleich 5 gesetzt. Zusätzlich zum M_{DE} kann auch ein Micro-Deval-Koeffizient bei trockener Beanspruchung bestimmt werden. Hierbei ist der Versuchsablauf fast identisch, nur auf die Wasserzugabe wird verzichtet und der Micro-Deval-Koeffizient wird mit M_{DS} bezeichnet.

3.3.3 Schlagzertrümmerungsversuch

Um die dynamische Beanspruchung bei der Verdichtung durch die Walzen und unter Verkehr aufnehmen zu können, ist eine Mindestfestigkeit der Gesteine erforderlich. Diese wird über den Schlagzertrümmerungswert (SZ-Wert) angegeben und mit der Schlagzertrümmerungsprüfung bestimmt.

Der Schlagzertrümmerungsversuch stellt somit ein Verfahren zur Beschreibung der Härte und den damit verbundenen Verschleißseigenschaften der Gesteinskörnungen dar [DIN EN 1097-2, 2006]. Dazu werden die Gesteinskörnungen durch 10 Schläge aus einer Höhe von 370 mm mittels eines Fallgewichts von 50 kg beansprucht. Die Durchführung erfolgt im Allgemeinen an der Kornklasse 8/12 mm ($SZ_{8/12}$). Beim Schlagversuch wird die Messprobe volumetrisch über die Rohdichte eingewogen. Hierdurch ergibt sich ein, von den Rohdichten der Gesteinsproben unabhängiger, nahezu gleicher Füllstand des Prüfraumes (Mörser). Nach der Beanspruchung wird die Probe erneut gewogen und über fünf Sieben (0,2 mm, 0,63 mm, 2 mm, 5 mm, 8 mm) abgesiebt. Der Schlagzertrümmerungswert ergibt sich aus der Summe der Siebdurchgänge in Massenprozent dividiert durch fünf.

3.3.4 Polierwiderstand (Polished Stone Value)

Der Polierwert PSV ist eine Maßzahl für die Widerstandsfähigkeit von groben Gesteinskörnungen

gegen die polierende Wirkung von Fahrzeugreifen unter vergleichbaren Rahmenbedingungen, wie man sie auf einer Straßenoberfläche vorfindet. Die Bestimmung des PSV erfolgt auf Basis des europäisch genormten Verfahrens gemäß DIN EN 1097-8.

Die Prüfung besteht aus zwei Teilen: Der erste Prüfteil besteht darin, die entsprechenden Einzelmessproben herzustellen und diese anschließend in einer Schnellpoliermaschine einer Polierwirkung auszusetzen. Der zweite Teil umfasst die Durchführung einer Griffigkeitsmessung. Anhand dieser Messung wird der erreichte Polierzustand jeder Einzelmessprobe ermittelt.

Für die Probekörper werden Gesteinskörner verwendet, die durch ein 10-mm-Analysesieb hindurchgehen und von einem 7,2-mm-Schlitzsieb zurückgehalten werden. Es werden sowohl vier Probekörper vom Prüfgestein als auch vier Referenzkörper vom Kontrollgestein (Quarzdiolerit im Transport Research Laboratory in Großbritannien) hergestellt. Das Kontrollgestein unterliegt einer genauen Überwachung und gewährleistet gleichbleibende Polierkennwerte. Je Probekörper werden 41 ± 5 Gesteinskörner manuell, möglichst dicht und mit der ebensten Fläche des Kornes auf der Prüffläche des Probekörpers angeordnet und anschließend mit einem definierten Verfahren fixiert.

Die Probekörper werden in einer bestimmten Reihenfolge gemäß DIN EN 1097-8 in einer Einspannvorrichtung unter einem Reifen eingespannt und einer Polierbeanspruchung unterzogen. Der Poliervorgang erfolgt unter Zugabe eines Poliermittels. Es wird je nach verwendeter Poliermittelart (grob oder feines Poliermittel) zwischen Grob- und Feinpolierung unterschieden. Die Zufuhr rate des groben Poliermittels beträgt (27 ± 7) g/min, bei etwa gleicher Wassermenge. Die Zufuhr rate des feinen Poliermittels wird in den DIN EN 1097-8 auf (3 ± 1) g/min und eine Wassermenge, deren Zuflussrate etwa dem Doppelten der Zufuhr rate des feinen Naturkorundes entspricht, festgelegt.

Die Griffigkeitsprüfung erfolgt bei der Bestimmung des Polierwiderstandes mittels Pendelgerät. Der PSV wird ganzzahlig gerundet angegeben und berechnet sich aus einem Mittelwert, welcher aus den vier Probekörpern der Gesteinskörnung resultiert, zu welchem man die Differenz aus 52,5 und dem Mittelwert der vier PSV-Kontrollgesteinsprobekörper addiert.

3.3.5 Frost-Tau-Wechsel

Gesteinskörnungen unterliegen neben der mechanischen Beanspruchung durch schlagende und reibende Kräfte in besonders hohem Maße der Witterungsbeanspruchung. Die Einwirkung von Frost hat auf das Gestein selbst grundsätzlich keine Auswirkung. Erst durch die Anwesenheit von Wasser im Porensystem des Gesteins kann es aufgrund der Ausdehnung des gefrierenden Wassers zu Gefügesprengungen und Lockerungen kommen.

Laut TL Gestein-StB sind zwei Verfahren zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit von Gesteinskörnungen gegen Frosteinwirkung geeignet: Zum einen die Bestimmung der Wasseraufnahme sowie des Sättigungswertes (siehe DIN EN 1097-6) und zum anderen der Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel (FTW). Hier kommt das letztgenannte Verfahren zur Anwendung. Die Bestimmung des Widerstandes gegen Frost-Tau-Wechsel erfolgt nach DIN EN 1367-1. Dieses Prüfverfahren ist auf Gesteinskörnungen mit einer Korngröße zwischen 4 mm und 63 mm ausgerichtet. Als Proben dienen in der Regel Körnungen im Bereich 8/16 mm (Einwaage 2.000 g bzw. 1.000 g bei porigem Gefüge).

Das Prüfverfahren besteht aus dem Tränken der Prüfkörnungen bei Atmosphärendruck, der Lagerung unter Wasser zur Wasseraufnahme sowie der Frostbeanspruchung unter Wasser. Als erstes werden die Proben in Dosen gefüllt und 24 Stunden in destilliertem Wasser bei atmosphärischem Druck gelagert, wobei der Wasserstand noch mindestens 10 mm über der Einzelmessprobe liegt. Anschließend wird der Wasserstand kontrolliert und die Dosen werden verschlossen. Die Dosen werden nun in den Kälteschrank gestellt und 10 Frost-Tau-Wechseln unterzogen. Hierbei erfolgt ein definiertes Abkühlen auf $-17,5$ °C und ein Auftauen bei $+20$ °C im Wasserbad. Sind die Frost-Tau-Wechsel abgeschlossen, werden die Gesteinskörnungen in ein Analyse-Sieb mit halber Lochweite der unteren Prüfkorngröße geschüttet und von Hand gewaschen und abgesiebt. Der Siebrückstand ist direkt nach dem Trocknen zu wiegen. Das Ergebnis der Frost-Tau-Wechsel-Prüfung ist als der prozentuale Massenverlust der drei Einzelmessproben nach den Frost-Tau-Wechseln bezogen auf die Ausgangsmasse der drei Einzelmessproben anzugeben.

3.4 Polier-/Verschleißverfahren

Der Verkehr verursacht durch die polierende Wirkung der Reifen eine stetige Abnahme der Griffigkeit. Dabei bewegen sich alle Luftreifen (gezogen, angetrieben oder gebremst) mit Schlupf, d. h. sie gleiten in der Kontaktfläche längs und quer und üben so eine glättende, einebnende Wirkung auf die Unterlage aus.

Die Abbildung der genannten Einflüsse in der Realität wurde innerhalb des Forschungsprojektes auf Laborebene durch den Einsatz der sog. Aachener-Rafeling-Tester (ARTe) (siehe Bild 17) simuliert. Mit diesem, am Institut für Straßenwesen Aachen entwickelten Gerät werden die Probekörper mit einer Schubbeanspruchung aus einer überlagerten Translations- und Rotationsbewegung beansprucht. Die Translationsbewegung wird dabei durch einen horizontal verfahrbaren Schlitten realisiert, während die Rotationsbewegung durch zwei um eine vertikale Achse rotierende Reifen hervorgerufen wird. Als Probekörper werden Platten mit den Abmessungen von $320 \times 260 \times 40 \text{ mm}^3$ verwendet. Die in den Schlitten eingespannt werden.

Die Polierbeanspruchung im Aachener-Rafeling-Tester wurde innerhalb des Projektes mit einem Reifeninnendruck von 2 bar und einer Auflast von 1500 Newton durchgeführt. Der horizontal verfahrende Schlitten besitzt eine Taktung von 9 Translationsbewegungen (Hin & Rück) pro Minute. Die Reifen drehen sich mit 41 Umdrehungen pro Minute um die eigene Achse. Der Abstand der Radmitten zueinander beträgt 55 cm, woraus eine Umlaufgeschwindigkeit der frei rollend gelagerten Räder

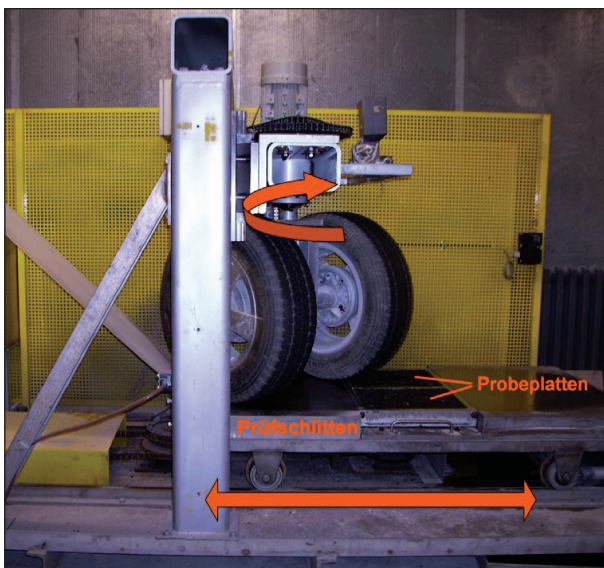


Bild 17: Aachener-Rafeling-Tester (ARTe)

von $\sim 1,2 \text{ m/s}$ resultiert. Um die Polierwirkung zu beschleunigen, werden Poliermittel und Wasser in einer dosierten Menge hinzugegeben. Als Poliermittel wird entweder Quarzmehl oder Quarzsand verwendet. Je nach Art des Poliermittels wird die Zugabe des Poliermittels dosiert. Beim Quarzsand beträgt die Zufuhrate (27 ± 7) g/min bei etwa gleicher Zuflussrate des Wassers. Die Zufuhrate des Quarzmehls beträgt etwa (3 ± 1) g/min bei etwa der doppelten Zuflussrate des Wassers. Die oben genannten Angaben wurden in Anlehnung an die DIN 1097-8 für den PSV-Versuch festgelegt.

Anhand der Forschungsergebnisse in [STEIN-AUER, 2012b] und [WANG, 2011] erreichen die Oberflächen unter dem Aspekt der Griffigkeitsentwicklung bereits nach 300 Minuten ein konstantes Niveau, welches sich durch weitere Polierbeanspruchung nicht ändern kann. Da dieser Vorgang auf Straßen in der Realität etwa 8 bis 15 Jahre dauert, entspricht eine 300-minütige Polierbeanspruchung im ARTe somit einer 8 – 15 Jahre dauernden Beanspruchung in situ und stellt eine beschleunigte Verschleißsimulation dar.

3.5 Griffigkeitsuntersuchungen

Zur Messung der Griffigkeit existiert eine Vielzahl unterschiedlicher Messverfahren. Das SRT-Pendelgerät (engl.: Skid Resistance Tester) ist aufgrund seiner Einsatzmöglichkeiten sowohl als Messgerät für wissenschaftliche Untersuchungen im Labor als auch für Routinemessungen auf der Straße eines der am weitesten verbreiteten Griffigkeitsmessverfahren (siehe Bild 18). Das Messgerät arbeitet nach dem Pendelprinzip, sodass eine kontinuierliche Erfassung des Reibwertes ausgeschlossen ist und die Geschwindigkeit, mit der der Messgummi



Bild 18: SRT-Pendelgerät

über die Oberfläche gleitet (Gleitgeschwindigkeit), physikalisch begrenzt ist. Die Gleitgeschwindigkeit des Gummis beträgt ca. 10 km/h, sodass primär die Mikrotextur der Oberfläche bewertet wird und Einflüsse infolge des Drainagevermögens unberücksichtigt bleiben. Wiederholungen der Griffigkeitsmessung mittels des SRT-Pendelgeräts auf feinkörnigen, ebenen Oberflächen haben zu einer Standardabweichung von 2,6 SRT-Einheiten ohne Temperaturkorrektur geführt [DIN EN 13036-4, 2011]. Grobstrukturierte oder sehr glatte Oberflächen verringern die Genauigkeit der Prüfung.

Die SRT-Messung gibt nur Aussagen über die Mikrotextur einer Oberfläche und wird deshalb zur Beurteilung der Makrotextur immer in Kombination mit dem Ausflussmesser eingesetzt. Der Ausflussmesser nach Moore wird in Kombination mit dem SRT-Pendelgerät verwendet, um die Drainagefähigkeit einer Oberfläche zu beurteilen. Je ausgeprägter die Makrotextur ist, desto kürzer ist die Ausflusszeit [DIN EN 13036-3, 2002].

Griffigkeitsmessungen bei hohen Geschwindigkeiten werden im Labor durch den Prüfstand nach Wehner/Schulze (PWS) ermöglicht. Der Prüfstand nach Wehner/Schulze wurde bereits in den 60er Jahren an der Technischen Universität Berlin entwickelt und besteht im Wesentlichen aus zwei Einheiten (siehe Bild 19): einer Poliereinheit zur zeitraffenden Verkehrssimulation und einer Messeinheit für Griffigkeitsmessungen bei hohen Geschwindigkeiten (bis zu 100 km/h).

Bei der Griffigkeitsmesseinheit werden drei, auf einer Kreisbahn angeordnete Messgummis auf eine



Bild 19: PWS Messgerät des isac

Geschwindigkeit von 100 km/h beschleunigt und anschließend auf die Prüfoberfläche abgelassen und dort infolge der Oberflächenrauheit in kurzer Zeit auf 0 km/h abgebremst. Die Ablesung der Messwerte erfolgt bei einer Geschwindigkeit von 60 km/h. Der Prüfstand nach WEHNER/SCHULZE simuliert die Blockierbremsung eines Kraftfahrzeuges aus 100 km/h bis zum Stillstand. Bei diesem Verfahren ist somit eine gute Transformierbarkeit auf die Praxis gegeben, wie bereits in mehreren Forschungsarbeiten nachgewiesen werden konnte [SCHULZE, 1970; WEHNER, 1968; TU Berlin, 2004]. Der Prüfstand nach Wehner/Schulze ist somit für wissenschaftliche Untersuchungen und Analysen sehr gut geeignet und wird aus diesem Grund für die hier vorliegende Aufgabenstellung eingesetzt.

Die Standardabweichung unter Wiederholbedingungen dieses Messverfahrens für die nach dem Mastix-Eingussverfahren hergestellten Probekörper ist gemäß den TP Gestein StB mit $s_r = 0,016 \pm 0,005$ angegeben und ist für die drei im Rahmen der Präzisionsermittlung untersuchten Gesteinsarten unabhängig von der Gesteinsart.

3.6 Texturmessungen

Die Texturmessungen dienen der Charakterisierung der Oberflächentopografie. Sie stellen die notwendigen Daten zur Darstellung der Textur und Charakterisierung des Abriebes bereit.

Eine in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Möglichkeit zur Texturmessung besteht in dem Einsatz des am Institut für Straßenwesen Aachen vorhandenen optischen Oberflächenmessgeräts der FRT GmbH, das nach dem Prinzip der chromatischen Weißlichtmessung arbeitet (siehe Bild 20).

Die physikalische Auflösung dieses Verfahrens liegt im lateralen Bereich bei 1 bis 2 μm ; vertikal wird eine Auflösung von 6 nm erzielt und damit die Erfassung selbst kleinster Texturelemente bis in den Mikrometerbereich gewährleistet. Das Messgerät wurde speziell auf die Messung von Gesteins- und Straßenoberflächen abgestimmt, sodass auch Proben mit im Vergleich zum Messbereich sehr großen Abmessungen und hohem Gewicht vermessen werden können. Weiterhin wurde das Messfeld des Messgerätes auf eine Fläche von insgesamt 10 x 10 cm erweitert, wodurch in den Diagonalen eine maximale Profillänge von 141,4 mm erreicht wird.



Bild 20: Texturmessgerät mit Probekörper

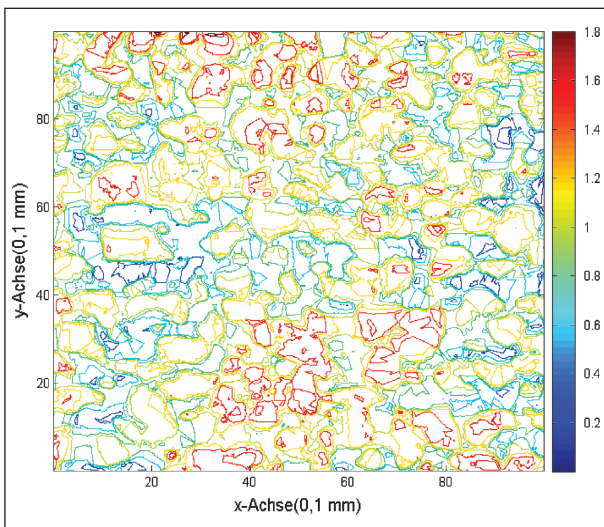


Bild 21: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse der Texturmessung: Höhenlinien zur Berechnung des Verschleißes

Die Texturaufnahmen erfolgten auf jeder Platte nur an zwei charakteristischen Messstellen. Die Größe der Messstellen wurde zu $10 \times 10 \text{ mm}^2$ gewählt. Die Auflösung lag in x-Richtung bei $2 \mu\text{m}$ ($10^\circ\text{mm}/500$ Profile) und in y-Richtung bei $25 \mu\text{m}$ ($10^\circ\text{mm}/40$ Profile), wodurch die Erfassung der Mikrostruktur gewährleistet war. Das heißt, dass jede Messstelle von 100 mm^2 Größe durch insgesamt zwei Millionen Messpunkte charakterisiert wurde. Als Ergebnis der Texturmessung wurden die x- und y-Koordinaten sowie die Höhendaten (z-Koordinaten) jedes einzelnen Messpunkts ausgegeben und in einer txt-Datei abgespeichert (siehe Bild 21).

Für die gemessenen Texturprofile erfolgten zunächst die Beseitigung von Fehlstellen und Ausreißern sowie die Eliminierung eines evtl. vorhandenen Trends mittels geeigneter Algorithmen. Die bereinigten Texturdaten bildeten die Grundlage für weitere Berechnungen der Kenngrößen und Texturindikatoren mit der Software MATLAB®.

4 Statistische Verfahren

In diesem Kapitel werden die eingesetzten statistischen Verfahren kurz vorgestellt. Die Darstellung beschränkt sich hier auf die wesentlichen Aspekte der Analysemethoden. Die Einzelheiten zu den Verfahren sind der einschlägigen Statistikkliteratur wie [FGSV, 2003; MOLT, 2007; BACKHAUS, 2006 und SCHATZ, 2008] zu entnehmen. Auf darüber hinausgehende Besonderheiten wird in den jeweiligen Kapiteln gesondert hingewiesen.

4.1 Prüfung auf Ausreißer

Die Prüfung auf Ausreißer erfolgt nach dem Verfahren von DAVIES/GATHER mit dem Hampel-Identifizierer in 8 Schritten gemäß dem Merkblatt über die statistische Auswertung von Prüfergebnissen, Teil 2: Erkennen und Behandeln von Ausreißern [FGSV, 2003].

Ob ein Messwert als statistischer Ausreißer zu gelten hat, wird mit einem statistischen Ausreißertest nachgewiesen. Mit einem solchen Test wird auf statistische Weise entschieden, ob die Abweichung des ausreißerverdächtigen Wertes von den übrigen Werten der Messreihe im Rahmen der Gegebenheit und Voraussetzungen statistisch signifikant ist. Erweist sich die Abweichung als statistisch signifikant, ist der betreffende Messwert als statistischer Ausreißer identifiziert und daher aus der Messreihe zu eliminieren.

Im Rahmen dieses Projekts werden die jeweils ermittelten statistischen Ausreißer bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Auch die abgebildeten Diagramme sind ausreißerbereinigt.

4.2 Varianzanalyse

Die Varianzanalyse ANOVA (engl.: analysis of variance) ist ein statistisches Verfahren, um zu

entscheiden, ob sich die Werte einer kontinuierlichen Zielvariablen in verschiedenen Subgruppen der Stichprobe signifikant unterscheiden. Die Gruppierung erfolgt auf der Basis der Ausprägungen einer oder mehrerer kategorialer Variablen, die als unabhängige Variablen fungieren und in der Varianzanalyse als Faktoren bezeichnet werden. Man unterscheidet dementsprechend ein-, zwei- und mehrfaktorielle Varianzanalysen, je nachdem, ob eine, zwei oder mehrere unabhängige Variablen betrachtet werden [MOLT, 2007].

Die Grundidee der Varianzanalyse besteht darin, die gesamte Varianz des zu erklärenden Merkmals (der Zielvariablen) in die Varianz zwischen den Gruppen (die Abweichung der Gruppenmittelwerte vom Gesamtmittelwert) und in die Varianz innerhalb der Gruppen (die einzelnen Messwerte innerhalb der Gruppen vom Gruppenmittelwert) aufzuteilen (zu zerlegen) [MOLT, 2007].

Die Null-Hypothese lautet demzufolge: Alle Gruppen besitzen denselben Erwartungswert.

- Nullhypothese: $H_0: \mu_1 = \mu_2$,
- Alternativhypothese: $H_1: \mu_1 \neq \mu_2$.

Sind die Unterschiede zwischen den Gruppen bei gleichzeitig nicht allzu großer Varianz innerhalb der Gruppen relativ groß, so kann man davon ausgehen, dass die Gruppenzugehörigkeit (der Faktor) einen Einfluss auf die abhängige Variable hat. Es handelt sich also dem Grundsatz nach um einen Mittelwertvergleich.

4.3 Regressionsanalyse

Die Regressionsanalyse ist ein statistisches Analyseverfahren. Ziel ist es, einen statistisch abgesicherten Zusammenhang zwischen einer abhängigen und einer oder mehreren unabhängigen Variablen zu finden. In der einfachen linearen Regression wird der Einfluss einer unabhängigen Variablen X (erklärende Variable) auf eine abhängige Variable Y (erklärte Variable) analysiert. Wird der Zusammenhang zwischen den Variablen durch mehr als eine unabhängige Variable beschrieben, wird nicht eine einfache, sondern eine multiple Regression angewendet.

Innerhalb einer Regressionsanalyse müssen Variablen, die zur weitestgehend vollständigen Beschreibung der Ursache-Wirkungs-Beziehung

des zu bestimmenden Zusammenhanges erforderlich sind, zuerst erfasst werden [BACKHAUS, 2006].

Eine geeignete Regressionsfunktion ist danach abzubilden, dass sie eine Minimierung der Abweichungsquadrate zwischen beobachteten und prognostizierten Werten ermöglichen kann [BACKHAUS, 2006].

$$\sum_{k=1}^K e_k^2 = \sum_{k=1}^K [y_k - \hat{y}_k]^2 \rightarrow \min! \quad (\text{Gl. 2})$$

mit

y_k Beobachtungswert der abhängigen Variablen Y für x_k

\hat{y}_k Ermittelte Schätzwert von Y für x_k

e_k Residualgröße, Abweichung des Schätzwertes vom Beobachtungswert

K Zahl der Beobachtungen

Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist ein Maß der Statistik für den erklärten Anteil der Variabilität (Varianz) einer abhängigen Variablen Y durch ein statistisches Modell. Indirekt wird damit auch der Zusammenhang zwischen der abhängigen und der/den unabhängigen Variablen gemessen. Das Bestimmtheitsmaß ist der Prozentanteil der Variation von Y, der durch die lineare Regression erklärt wird. Es ist eine normierte Größe, deren Wertebereich zwischen Null und Eins liegt. Je höher das Bestimmtheitsmaß ist, desto vollständiger lässt sich die Variable Y durch das lineare Regressionsmodell erklären [BACKHAUS, 2006].

$$R^2 = \frac{\sum_{k=1}^K (\hat{y}_k - \bar{y})^2}{\sum_{k=1}^K (y_k - \bar{y})^2} \quad (\text{Gl. 3})$$

mit

y_k Beobachtungswert der abhängigen Variablen Y für x_k

\hat{y}_k Ermittelte Schätzwert von Y für x_k

Im Bild 22 ist eine schematisch einfache lineare Regression abgebildet.

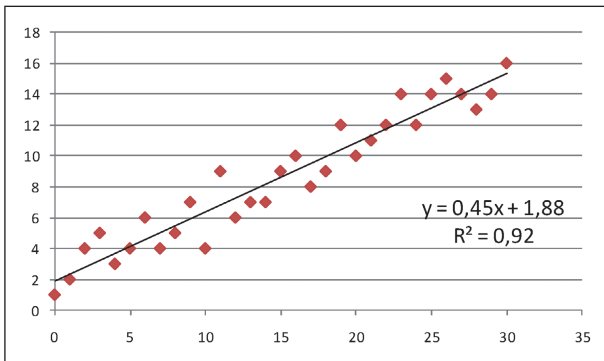


Bild 22: Regressionsgerade mit hohem Bestimmtheitsmaß

5 Untersuchungsmethodik

5.1 Allgemeines

Aufgrund seiner photokatalytischen Eigenschaften darf Titandioxid nicht dem Bitumen zugegeben werden. Eine Verträglichkeit von Bitumen und Titandioxid ist nach gegenwärtigem Kenntnisstand ausgeschlossen, da das Titandioxid unter UV-Licht durch Oxidation das Bitumen angreift und zersetzt.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sollte ein Verfahren entwickelt werden, bei dem Titandioxid mit Abstreumaterial vermischt und auf die Fahrbahnoberfläche aufgebracht wird, so wie es beispielsweise bei Maßnahmen der Kaltbauweise bereits gängige Praxis ist (siehe Bild 23). Unter Berücksichtigung der Unverträglichkeit zwischen TiO_2 und Bitumen konnte zur Sicherstellung eines dauerhaften Haftverbundes zwischen Abstreumaterial und Unterlage (Deckschicht) Epoxidharz verwendet werden.

In diesem Fall müssten die TiO_2 -Partikel nicht in der gesamten Deckschicht, sondern lediglich an der Oberfläche eingesetzt werden, woraus sich folgende Vorteile ergeben:

- Da die Menge an Abstreukorn gemäß ZTV Asphalt-StB 07 nur bei etwa 10 – 15 kg/m^2 liegt, wird der teure Rohstoff TiO_2 effektiv und wirtschaftlich eingesetzt.
- Das TiO_2 im Abstreumaterial steht im direkten Kontakt mit dem NO_x aus den Abgasen und kann somit die volle Wirksamkeit entfalten. Selbst bei Materialverlust infolge von Polierprozessen würde immer wieder neues TiO_2 anstehen, sodass ein kontinuierlicher photokatalytischer Prozess sichergestellt ist.

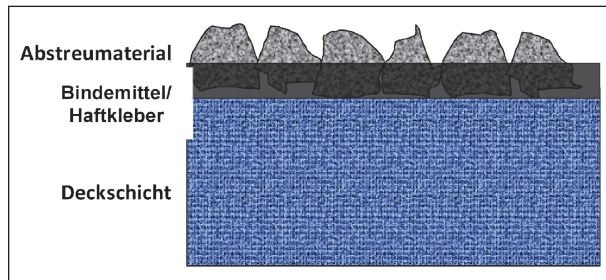


Bild 23: Asphaltbefestigung mit TiO_2 -haltigem Abstreumaterial

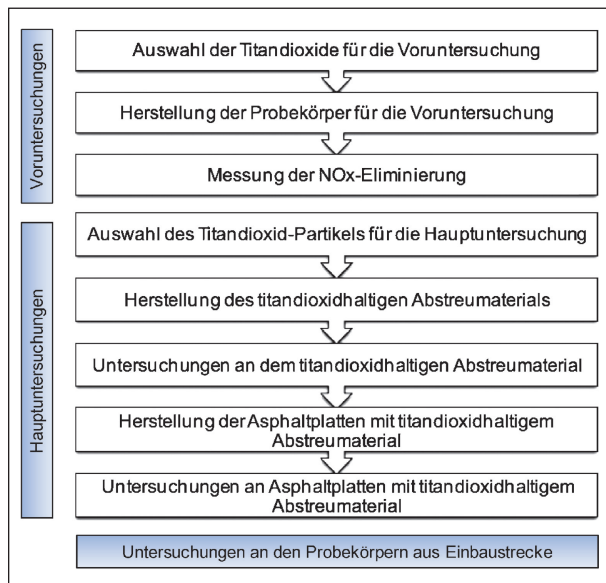


Bild 24: Vorgehensweise für die geplanten Untersuchungen

Im Ablaufdiagramm (siehe Bild 24) ist die generelle Vorgehensweise der Untersuchungen im Rahmen dieses Projektes dargestellt. Voruntersuchungen mit verschiedenen TiO_2 -Produkten

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden verschiedene TiO_2 -Produkte hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften analysiert, um das effektivste Produkt auszuwählen, welches später für die Herstellung von TiO_2 -haltigem Abstreumaterial im Rahmen der Hauptuntersuchungen eingesetzt werden soll.

5.1.1 Auswahl der TiO_2 -Produktvarianten

Die Auswahl der zu untersuchenden TiO_2 -Produkte erfolgte anhand der Kriterien

- photokatalytische Wirksamkeit,
- Marktrelevanz und
- Spreizung in den Charakteristika (Korngröße, Modifikation, Zusammensetzung etc.).

Hierzu wurden Gespräche mit verschiedenen Herstellern von TiO₂-Produkten geführt und letztlich sieben verschiedene TiO₂-Partikelvarianten ausgewählt. Die Spezifikationen der Produktvarianten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

5.1.2 Herstellung von Mustern zur Überprüfung der photokatalytischen Eigenschaften

Mit den ausgewählten TiO₂-Produkten wurden Probekörper mit den Abmessungen 100 x 50 x 10 mm³ in Anlehnung an DIN EN 196-1 hergestellt. Von jeder Variante wurden vier Probekörper in einer speziellen Schalung unter Verwendung eines Außenrüttlers angefertigt. Die Mischung der Komponenten erfolgte unter Verwendung eines Rührwerks (siehe Kapitel 6.2.2). Um den Einfluss der Oberflächenrauheit auf das NO_x-Messergebnis auszuschließen, wurden die Oberflächen der Probekörper noch in der Schalung mit einem Spachtel geglättet. Drei Tage später wurden die Probekörper ausgeschalt, gesäubert und für weitere 25 Tage ins Wasserbad gelegt. Bild 25 zeigt einen fertigen Probekörper.



Bild 25: Probekörper (100 x 50 x 10 mm³) zur Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit

Der Titandioxidgehalt im Zement wurde zu 4 % festgelegt. Da die spezifische Oberfläche von Titandioxid mehr als 400-mal so groß wie die von Zement ist, entsteht durch den teilweisen Ersatz des Zements durch Titandioxid ein erhöhter Wasseranspruch. Zur Bestimmung des optimalen Wassergehalts wurden verschiedene Mörtelmischungen mit unterschiedlichen Wasser-Zement-Werten (w/z-Wert) hergestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften bewertet. Hierbei waren in erster Linie die Verarbeitbarkeit, die Erhärtungsdauer, die Festigkeit beim Ausschalen und die Ebenheit der Oberfläche von Bedeutung.

Der optimale w/z-Wert konnte zu 0,5 bestimmt werden. Bei diesem Wert war eine ausreichende Verdichtung aller Proben gewährleistet. Bei einem höheren Wassergehalt wurden einige Mörtelmischungen zu flüssig, um sie zielsicher verarbeiten zu können. Bei einem w/z-Wert kleiner als 0,5 ließen sich Varianten mit sehr feinem Titandioxid (VU1 und VU2) kaum noch verarbeiten. Die Rezeptur der letztlich gewählten Mischung ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Anschließend wurden die Probekörper nach einer ausreichenden Trocknungszeit hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften überprüft. Dies

| Komponente | Menge |
|----------------------|---------|
| Zugabewasser | 216 ml |
| Zement CEM II 42,5 R | 432 g |
| Titandioxid | 18 g |
| Sand (D < 2 mm) | 1.350 g |
| w/z-Wert | 0,5 |

Tab. 2: Rezeptur der optimalen Mörtelmischung

| Variante | Kristall-modifikation | Kristallitgröße [nm]* | Spezifische Oberfläche (BET) [m ² /g] | TiO ₂ -Gehalt [M.-%] | Sonst. Bestandteil |
|----------|-----------------------|-----------------------|--|---------------------------------|---|
| VU1 | Anatas | ca. 15 | > 225 | 87,5 | unbekannt |
| VU2 | Anatas | ca. 15 | > 225 | 85 | unbekannt |
| VU3 | Rutil/Anatas | ca. 120 | 10 | 65 | Fe ₂ O ₃ + SiO ₂ |
| VU4 | Rutil/Anatas | ca. 150 | 10 | 59 | Fe ₂ O ₃ + SiO ₂ |
| VU5 | Anatas | ca. 150 | 10 | ca. 100 | - |
| VU6 | Anatas | ca. 15 | 90 | 90 | WO ₃ + SO ₄ |
| VU7 | Anatas | ca. 15 | 90 | 99 | SO ₄ |

* Die Titandioxidpartikel treten in aller Regel in Form von Agglomeraten mit einer Größe von 800 bis 1.200 nm auf. In diesen Größenordnungen sind die Partikel weder lungengängig noch in sonstiger Weise gesundheitsgefährdend

Tab. 1: Übersicht der in die Untersuchungen einbezogenen TiO₂-Partikel

erfolgte mittels der Testapparatur des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME). Die Versuchsdurchführung wurde in Kapitel 3.1 bereits ausführlich beschrieben. Die Ergebnisse der Messungen werden in Kapitel 6.1 dargestellt.

Ausgehend von den gewonnenen Messergebnissen musste entschieden werden, welche der zur Verfügung stehenden Photokatalysatoren im weiteren Projektverlauf eingesetzt werden und ob für ein gegebenes photokatalytisches Material eine weitere Optimierung der Photokatalyseaktivität, z. B. durch Modifikation des Mörtel-Herstellungsprozesses, aussichtsreich erschien.

5.2 Hauptuntersuchungen mit TiO₂-haltigem Abstreumaterial

Im Rahmen der Hauptuntersuchungen wurden verschiedene TiO₂-haltige Gesteinskörnungen hergestellt und hinsichtlich der Festigkeit, des Polier- und Verschleißwiderstands sowie der Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Eigenschaften durch systematische Untersuchungen optimiert.

5.2.1 Herstellung und Untersuchung von TiO₂-haltigem Abstreumaterial

Zentrales Forschungsziel war die Entwicklung einer TiO₂-haltigen Gesteinskörnung, die als Abstreumaterial auf Asphaltdeckschichten verwendet werden kann und hier eine dauerhaft NO_x-reduzierende Wirkung entfalten sollte. Zur Realisierung dieses Ziels wurden die folgenden drei Konzepte hinsichtlich ihrer praktischen Umsetzbarkeit näher untersucht:

- Alternative 1: Ummantelung/Beschichtung von Gesteinskörnern mit TiO₂,
- Alternative 2: Verfüllung poröser Gesteinskörner (z. B. Hochofenschlacke, Basaltlava) mit TiO₂ und
- Alternative 3: Herstellung TiO₂-haltiger Mörtelkörner.

Zur Herstellung der Abstreukörnungen wurde diejenige TiO₂-Variante gewählt, die im Rahmen der Voruntersuchungen die besten Ergebnisse hinsichtlich der NO_x-Eliminierung lieferte.

An den verschiedenen Abstreukörnungen wurden folgende mechanische und thermische Untersuchungen zur Beurteilung der straßenbaulichen Gebrauchstauglichkeit durchgeführt. Anhand der Ergebnisse war zu überprüfen, ob die gemäß den Regelwerken an Abstreumaterial gestellten Anforderungen erfüllt wurden:

- Schlagzertrümmerungsprüfung nach DIN EN 1097-2 (Richtwert: SZ₁₈),
- Polierwert (PSV) nach DIN EN 1097-8 (Richtwert: 51) und
- Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel nach DIN EN 1367-1 (Richtwert: F₁).

5.2.2 Überprüfung der Wirksamkeit auf abgestreuten Asphaltplatten im Labor

Zur Analyse der photokatalytischen Eigenschaften der TiO₂-modifizierten Abstreukörner mussten diese auf einer Asphaltunterlage aufgestreut werden. Hierzu wurden Asphaltplatten mit den Abmessungen 320 x 260 mm² sowie einer Höhe von 40 mm im Walzsektor-Verdichtungsgerät nach TP Asphalt-StB Teil 33 hergestellt. Die Herstellung des Asphaltmischgutes erfolgte in einem beheizbaren Laborzwangsmischer nach DIN EN 12697 (siehe Bild 26) und dem Walzsektor-Verdichtungsgerät (siehe Bild 27). Es wurde darauf geachtet, dass alle Platten einheitliche, praxisadäquate Ausgangseigenschaften besaßen.

Das Verdichtungsverfahren hatte erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Asphalts. Die Walzsektor-Verdichtung kommt der Walzverdichtung in der Praxis relativ nahe. Im Vergleich zu anderen Verdichtungsgeräten, wie dem Marshall- oder dem Gyrator- sowie dem Lamellen-Verdichtungsgerät, weisen die mittels Walzsektor-Verdichtungsgerät verdichteten Probekörper eine bessere Vergleichbarkeit hinsichtlich der Gebrauchseigenschaften mit den feldverdichteten Probekörpern auf [RENKEN, 2001]. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieses Forschungsvorhabens die Probekörper im Walzsektor-Verdichtungsgerät hergestellt. Das Asphaltmischgut wurde nach [DIN EN 12697-33, 2007] für jede Platte einzeln eingewogen und in einen beheizbaren Laborzwangsmischer (siehe Bild 26) gefüllt.

Die Mischgutherstellung im Laborzwangsmischer erfolgte in Abhängigkeit von der Mischgutart und



Bild 26: Laborzwangsmischer des isac

des verwendeten Bindemittels bei den vorgesehenen Temperaturen. Gemäß [DIN EN 12697-33, 2007] lagen die Bezugstemperaturen für die Herstellung von Asphaltmischgut mit Straßenbitumen 50/70 bei ca. 150 °C. Der Mischer musste auf die o. g. Temperatur vorgeheizt werden. Nachdem die Mineralstoffe sowie das Bindemittel zugegeben wurden, wurde das Mischgut 2 Minuten bei 45 U/min gemischt. Anschließend wurde das Mischwerkzeug gereinigt und es wurde eine weitere Minute nachgemischt. Das fertig gemischte Mischgut wurde direkt in die vorgeheizte Verdichtungsform des Verdichtungsgerätes eingefüllt. Mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät (siehe Bild 27) im Labor des isac sind die notwendigen Probekörper mit den Abmessungen 320 x 260 x 40 mm³ hergestellt worden.

Die Verdichtung mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät erfolgte gemäß des Verdichtungsprogramms der Technischen Prüfvorschriften für Asphalt Teil 33: Herstellung von Asphalt-Probekörpern im Laboratorium mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät (WSV) [TP Asphalt-StB, 2010]. In Bild 27 wurden die wesentlichen Teile des Walzsektor-Verdichtungsgerätes dargestellt (vgl. Teil 33 in TP Asphalt-StB, 2010).

Der Verdichtungsprozess wurde durch ein Programm gesteuert, das sich aus einer wegeregulierten Vorverdichtung und einer kraftgeregelten Haupt-



- 1 – Stahlbandage des Walzsektors
- 2 – Verdichtungsform
- 3 – Einaxial (horizontal) oszillierender Schlitten
- 4 – Drehmittelpunkt des Walzsektors

Bild 27: Walzsektor-Verdichtungsgerät des isac

verdichtung zusammensetzt. Durch die Vorverdichtungsphase werden erfahrungsgemäß Verdichtungsgrade von bis zu 90 % erreicht, die zur Aufbringung der anschließenden kraftgeregelten Belastung in der Hauptverdichtung ausreichen. Durch die Hauptverdichtung sollte die konstante statische Linienlast einer Glattmantelwalze in der Baupraxis simuliert werden. Mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät war es ermöglicht, einen einheitlichen, anfänglichen Verdichtungsgrad zwischen 99 % und 101 % für alle Asphaltplatten zu schaffen. Ein Verdichtungsgrad größer als 100 % kann zustande kommen, da sich dieser aus dem Quotienten der Raumdichte des Asphaltprobekörpers und der Raumdichte des standardisiert hergestellten Marshall-Probekörpers ergibt.

Die hergestellten Platten wurden mit einem Haftkleber (z. B. Epoxidharz) bestrichen. Als Richtwert für die Bindefilmdicke wurde diese zu 50 % des Größtkorns festgelegt, sodass genau die untere Hälfte der Größtkörner im Bindemittel eingebettet wurden. Nach Auftragen des Bindemittels wurden



Bild 28: Abgestreute Asphaltplatten mit TiO_2 -haltigen Körnern

die TiO_2 -haltigen Gesteinskörnungen der Kornklassen 2/5 mm in Anlehnung an ZTV Asphalt-StB 07 aufgestreut, mittels der Handwalze angedrückt und das überschüssige Abstreumaterial entfernt (siehe Bild 28).

Um die Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Eigenschaften zu beurteilen, wurden die Probestplatten einer polierenden Beanspruchung in der ARTE unterzogen (siehe Kapitel 3.4), da hiermit ein realitätsnaher und gleichmäßiger Verschleiß der Platten simuliert werden konnte. Als Poliermittel wurde Quarzsand WF 31 verwendet.

Aufgrund der für die ARTE benötigten Abmessungen der Probekörper war es nicht möglich, die Messungen der NO-Eliminierung an denselben Proben vor und nach der Polierbeanspruchung durchzuführen. Es wurde daher darauf verzichtet, die NO-Eliminierung kontinuierlich während des Poliervorgangs zu messen. Je Alternative wurden vier Proben im Labor hergestellt oder aus der Einbaustrecke entnommen, wovon zwei im unpolierten Ausgangszustand bleiben und die anderen einer Polierbeanspruchung in der ARTE unterzogen wurden. Die vier Probekörper wurden hinsichtlich der NO-Abbaugeschwindigkeit vom IME gemessen. Durch einen Vergleich der unpolierten und polierten Proben konnte die Auswirkung der Polierbeanspruchung auf die photokatalytische Aktivität ermittelt werden.

Die photokatalytische Aktivität des Abstreumaterials kann auch Auswirkungen auf das verwendete Bindemittel haben. Langfristig kann eine Zersetzung nicht ausgeschlossen werden. Um diese Fragestellung zu adressieren müssten frisch hergestellte Probestplatten einer intensiven Bewitterung ausgesetzt und anschließend einer polierenden Bean-

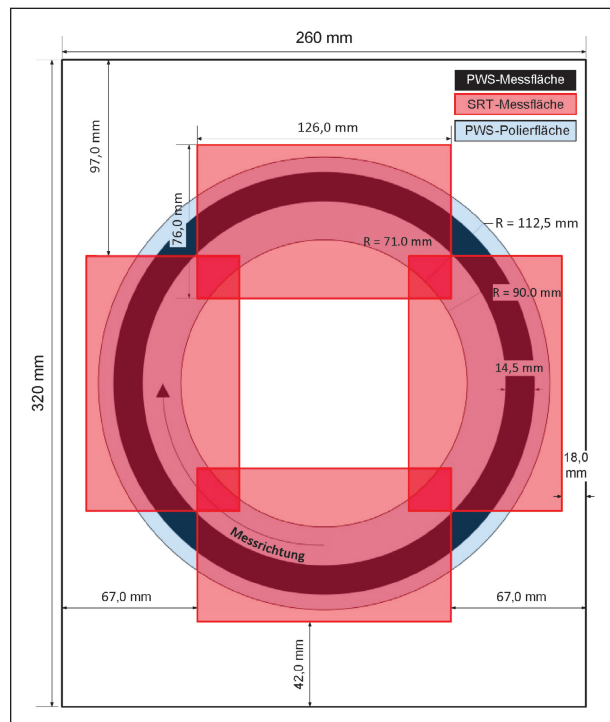


Bild 29: Messflächen für die Griffigkeitsuntersuchung auf der Probestplatte im Rahmen der Hauptuntersuchungen

spruchung in der ARTE unterzogen werden. Ein Vergleich der Ergebnisse der bewitterten und unbewitterten Platten sollte Aufschluss über eine mögliche Zersetzung des Bindemittels durch Photokatalyse geben. Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des aktuellen Forschungsvorhabens nicht durchgeführt. Die kurze UV-Konditionierung vor der Bestimmung der photokatalytischen Aktivitäten diente einzig zur Herstellung möglichst einheitlicher Messbedingungen.

Zusätzlich zur Erfassung der photokatalytischen Eigenschaften war noch zu überprüfen, ob die hergestellten Probekörper auch verkehrssicherheitsrelevante Eigenschaften aufweisen. Die polierten Probekörper wurden daher noch hinsichtlich der Griffigkeit mittels PWS (Prüfstand nach WEHNER/SCHULZE) und dem SRT-Pendel (Skid Resistance Tester) bestimmt (siehe Kapitel 3.5 und Bild 29).

5.2.3 Überprüfung der Wirksamkeit auf abgestreuten Asphaltplatten aus Einbaustrecke

Anhand der Ergebnisse der photokatalytischen und mechanischen Analysen waren drei Alternativen miteinander zu vergleichen. Eine Alternative wurde für die weiteren Untersuchungen auf der Einbaustrecke ausgewählt.

Um die Ergebnisse der Hauptuntersuchungen hinsichtlich ihrer Praxistauglichkeit zu überprüfen, war der Einbau in der institutseigenen Einbaustrecke (25 m lang und 1,2 m breit) geplant. Der Einbau und die Verdichtung des Asphaltes erfolgte nicht im Laboratorium mit dem Walzsektorverdichter oder ähnlichen Verdichtungsgeräten, sondern mit einem Asphaltfertiger und mit einer Walze.

Auf die Einbaustrecke wurde Epoxidharz aufgestrichen und das TiO_2 -haltige Abstreumaterial aufgestreut und mittels der Handwalze angedrückt. Nach dem Aushärten des verwendeten Klebstoffes wurde das überschüssige Abstreumaterial entfernt und dem abgestreuten Streckenabschnitt wurden Bohrerkerne entnommen. Diese wurden einer Polierbeanspruchung in der ARTe unterzogen. An den polierten Probekörper war die photokatalytische Aktivität zu untersuchen.

6 Ergebnisse der Voruntersuchungen mit verschiedenen TiO_2 -Produkten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Voruntersuchungen dargestellt.

6.1 Differenzierung verschiedener TiO_2 -Varianten hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität

Die im Verlauf der Voruntersuchung durchgeführten Messungen der photokatalytischen Aktivitäten wurden allesamt an gegossenen Mörtelplatten (siehe Bild 25) durchgeführt.

Es wurden insgesamt acht Varianten auf ihre photokatalytische Aktivität bezüglich eines NO-Abbaus untersucht. Die Probekörper hatten folgende Bezeichnungen: VU0, VU1, VU2, VU3, VU4, VU5, VU6, VU7. Die Probe VU0 diente als Referenzvariante und wurde aus der kommerziell erhältlichen, photokatalytisch aktiven Zementmischung $\text{TioCem}^{\text{®}}$ (CEM II/A-S 42.5 R) der Firma HeidelbergCement Technology Center GmbH hergestellt. Die übrigen Proben wurden aus dem Zement CEM II/A-S 42.5 R unter Zugabe unterschiedlicher Titandioxid-Partikel hergestellt (siehe Tabelle 1 und Tabelle 2).

Die Messungen wurden in Doppelbestimmung, wie im Kapitel 3.1 beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse des NO-Abbaus wurden in Bild 30 bis Bild 37 dargestellt. Die kontinuierlich aufgenommenen Messwerte wurden durch die Steuersoftware des NO_x -Analysators als Mittelwerte jeweils einer Minute aufgezeichnet. Zur einfacheren Vergleichbarkeit der Abbauraten der Proben untereinander wurden im Bild 38 zusätzlich die gemittelten Abbaurate für alle Proben dargestellt.

Alle Proben zeigten einen NO-Abbau, wobei ein großer Unterschied in den Abbauraten zwischen 13,5 % und 67,2 % beobachtet wurde. Die zeitlichen Kurvenverläufe zeigten alle ein ähnliches Bild. Nach dem Einschalten der Lichtquelle begann eine Anlaufphase von 10 bis 20 Minuten mit steigenden Abbauraten. Erst danach wurde ein Gleichgewichtszustand und damit ein maximaler Abbau erreicht, der für die restliche Messzeit bis 60 Minuten größtenteils konstant blieb. Die beobachteten Kurvenverläufe hängen mit dem Mechanismus der photokatalytischen Reaktion zusammen. Dabei wird an den katalytisch aktiven Titandioxid-Partikeln Sauerstoff photokatalytisch aktiviert, welcher anschließend mit den Stickoxiden reagiert. Es dauert offensichtlich einige Minuten bis alle katalytisch

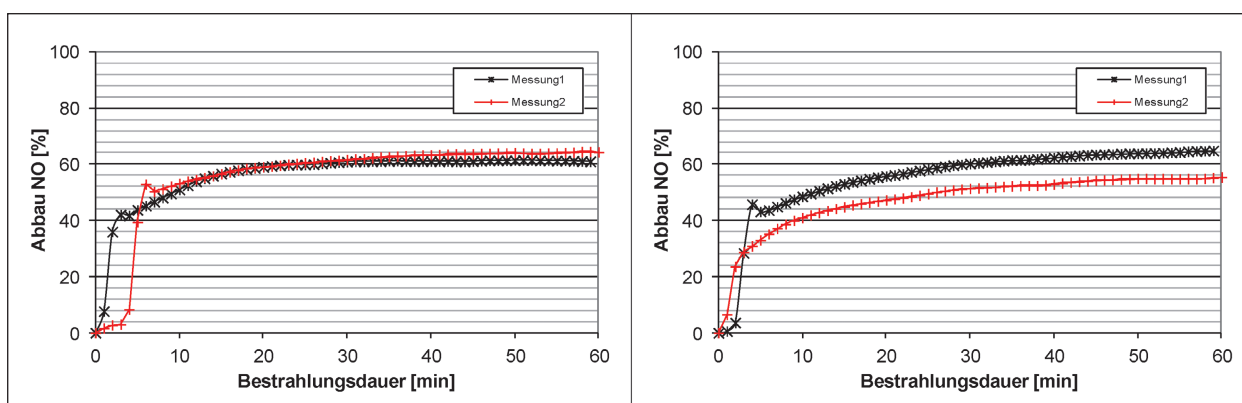


Bild 30: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU0 in Doppelbestimmung

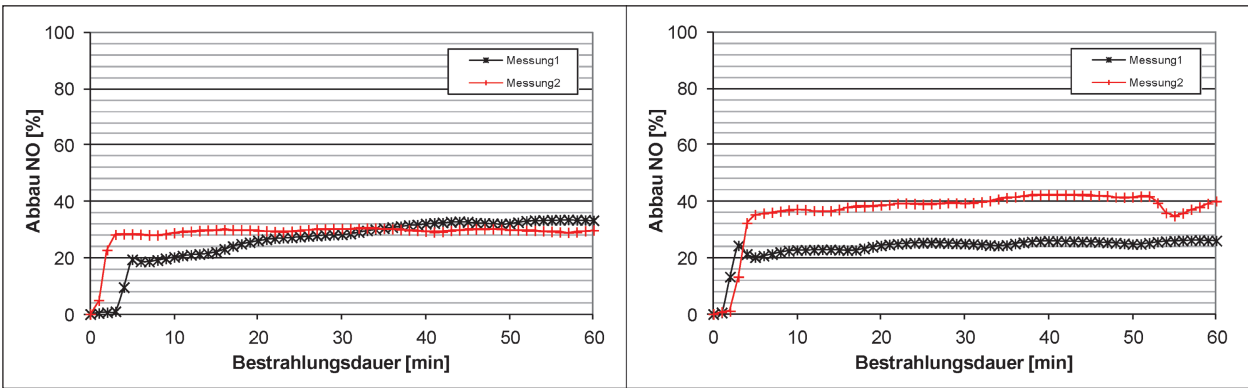


Bild 31: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU1 in Doppelbestimmung

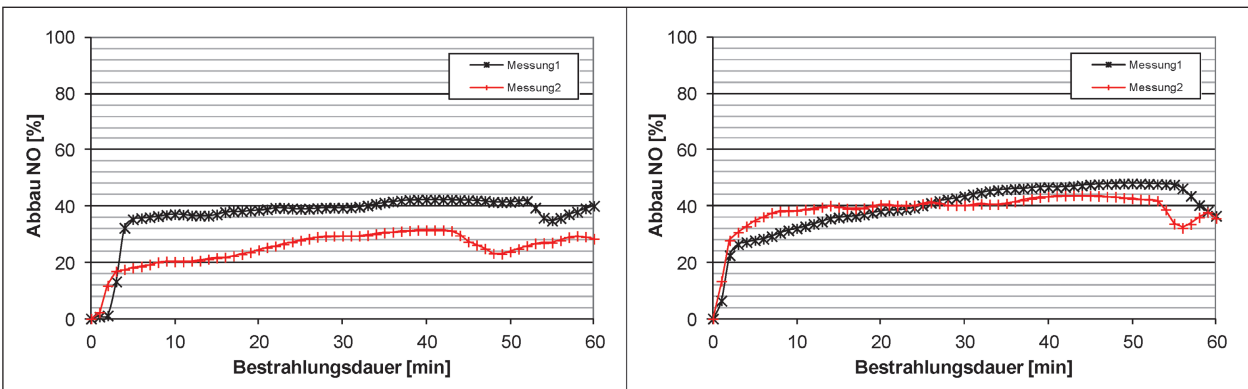


Bild 32: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU2 in Doppelbestimmung

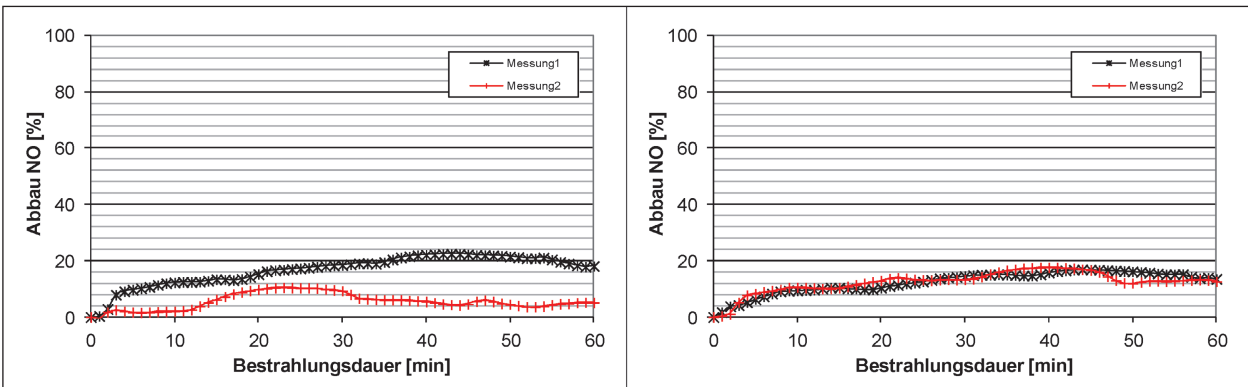


Bild 33: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU3 in Doppelbestimmung

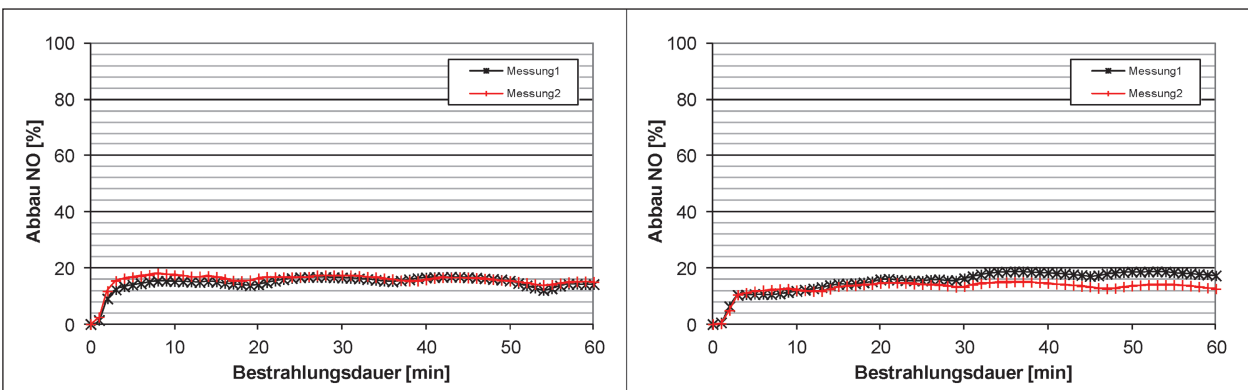


Bild 34: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU4 in Doppelbestimmung

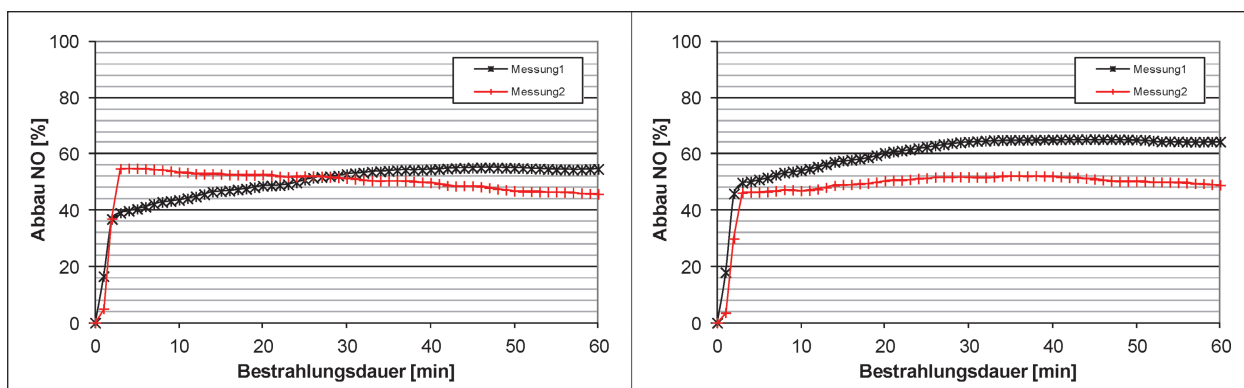


Bild 35: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU5 in Doppelbestimmung

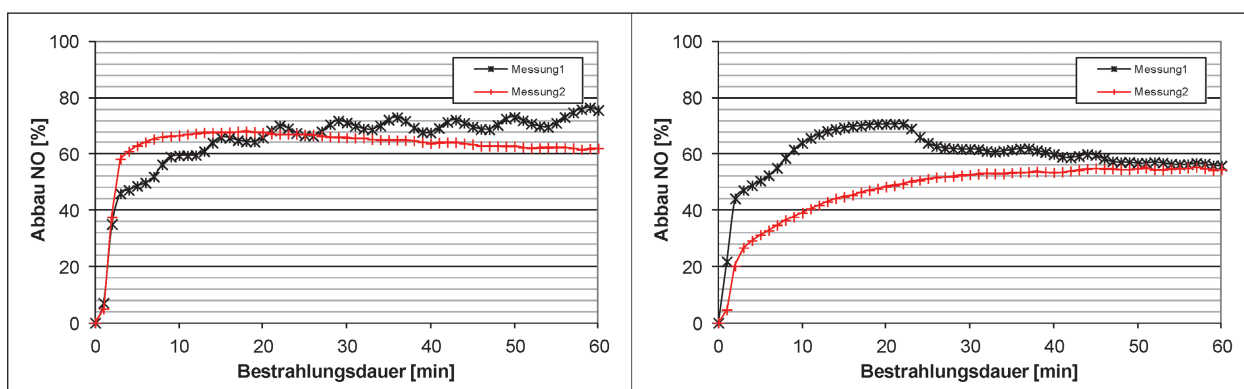


Bild 36: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU6 in Doppelbestimmung

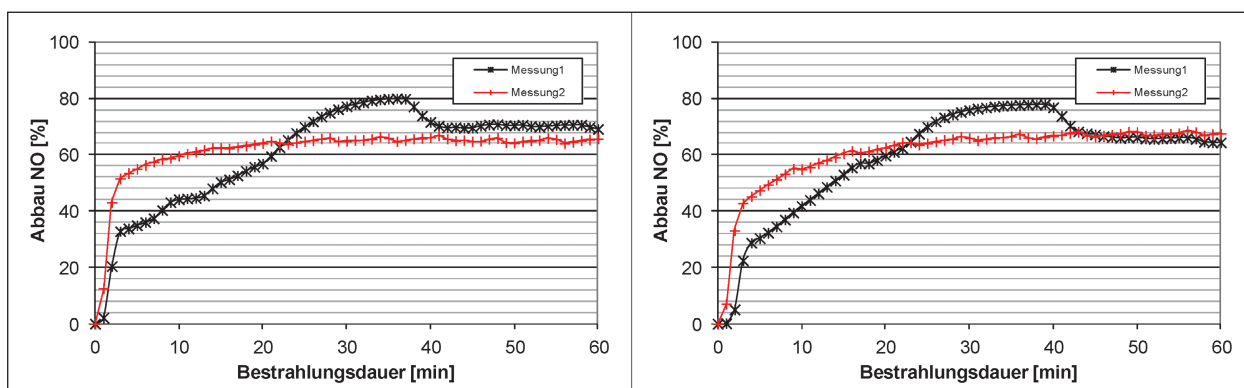


Bild 37: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU7 in Doppelbestimmung

aktiven Zentren an dem Umsatz teilnehmen und damit ein Gleichgewicht erreicht wird.

Die Ergebnisse der Doppelbestimmungen zeigten gute Übereinstimmungen. Innerhalb der vier Messungen der zwei Proben einer Variante traten maximale Unterschiede von 15 % auf. Die beobachteten Unterschiede bewegten sich im üblichen Bereich von etwa 10 % für die durchgeführte Messung. Die photokatalytische Aktivität wurde während der Messung von vielen Faktoren beeinflusst, die diese Unterschiede verursachen konnten und nicht laufend kontrolliert wurden bzw. teilweise nicht kontrol-

lierbar waren. Dazu gehörte zunächst eine mögliche Veränderung der Probe durch die Messung selber bzw. durch die Zwischenkonditionierung. Während der Messung und der Zwischenkonditionierung konnten sich photokatalytische Prozesse auch auf die Oberfläche der Probe auswirken, diese verändern und damit die photokatalytische Aktivität beeinflussen. Die Handhabung der Proben war zwar darauf ausgelegt, solche Effekte zu minimieren, sie können jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Zusätzlich konnten geringe Unterschiede bezüglich der eingestellten Messparameter, wie Strömungsvolumen oder Konzentration des NO

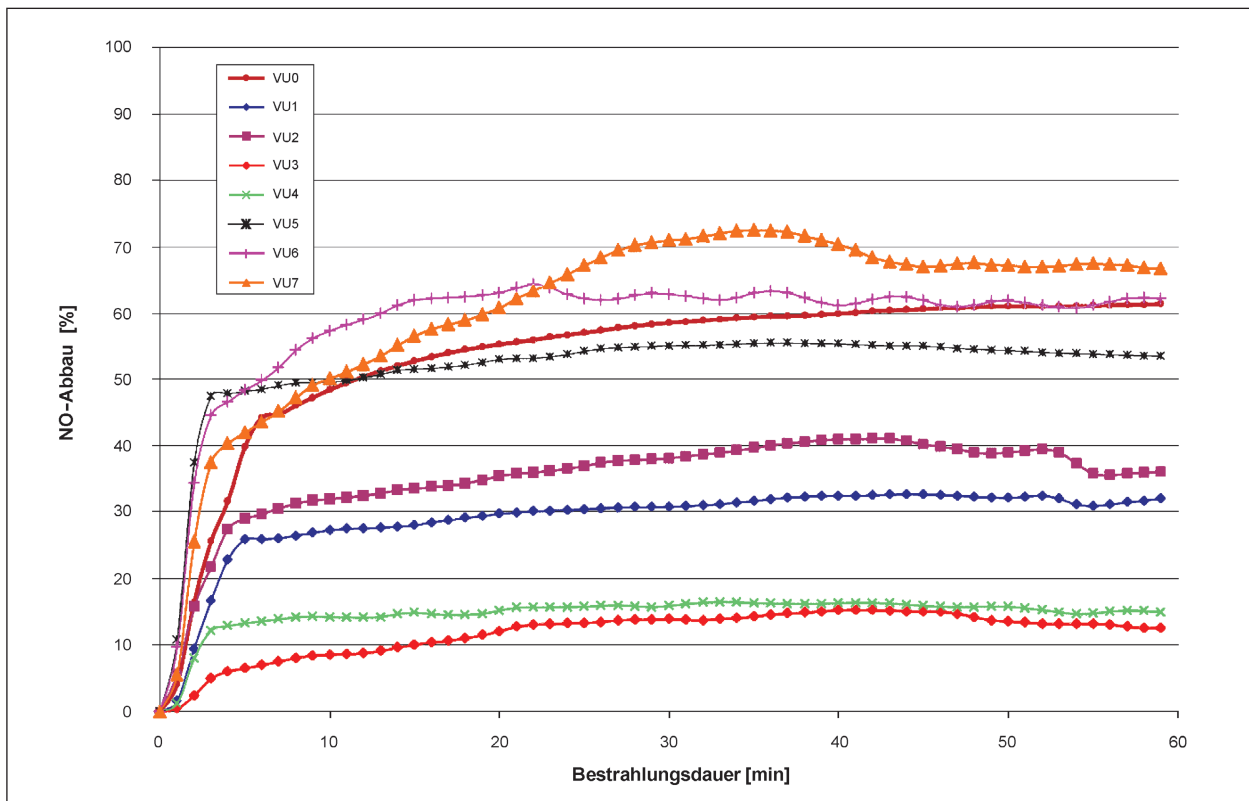


Bild 38: Mittelwerte des NO-Abbaus für alle Proben

oder des eingestrahlten Lichtes, auftreten, die einen unmittelbaren Einfluss auf die gemessene Photokatalyseaktivität hatten. Eine leicht unterschiedliche Position der Probe in der Messzelle, besonders der Abstand zwischen Probenoberfläche und der Abdeckung aus Borsilikatglas, konnte ebenso einen Einfluss auf das Messergebnis haben. Die Proben wurden durch eine Halterung in der Zelle fixiert. Es handelte sich aber um einzeln gegossene Proben aus Beton, bei denen geringe Abweichungen in den Maßen im Millimeterbereich nicht vermeidbar sind. Der Beitrag der Ungenauigkeit von einzelnen Messparametern und der Probenpositionierung auf die gemessene photokatalytische Aktivität kann nicht exakt quantifiziert werden. Allerdings können die Messungen erfahrungsgemäß um bis zu 10 % abweichen. Aufgrund dieser Unsicherheiten führte erst eine Mehrfachbestimmung der Photokatalyseaktivitäten zu aussagekräftigen Ergebnissen.

Bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität konnten die Varianten in drei Gruppen unterteilt werden. Die Proben VU3 und VU4 zeigten die geringste photokatalytische Aktivität. Die NO-Abbauraten bewegten sich bei ca. 15 %. Mit 30 – 40 % NO-Abbau lagen die Proben VU1 und VU2 im mittleren Bereich, beide noch deutlich unter der Referenzprobe VU0 mit einer Abbauraten von ca. 60 %. Die

| Variante | Ø NO-Abbau Zeitraum 15-60 Minuten frische Proben [%] | Standard- abweichung [%] |
|----------|--|--------------------------------|
| VU0 | 59,1 | 4,8 |
| VU1 | 31,2 | 6,2 |
| VU2 | 37,9 | 7,1 |
| VU3 | 13,5 | 5,1 |
| VU4 | 15,6 | 1,3 |
| VU5 | 54,2 | 6,4 |
| VU6 | 62,2 | 7,3 |
| VU7 | 67,2 | 2,2 |

Tab. 3: Zusammenstellung der gemessenen Muster, der gemittelten NO-Abbauwerte und Standardabweichungen

höchsten NO-Abbauraten zeigten die Proben VU6 und VU7. Die Abbauraten dieser Proben lagen im Bereich der Referenz oder etwas darüber.

Aus den gesamten Messwerten wurde für jedes Muster ein Mittelwert sowie die Standardabweichung gebildet. Diese wurden aus allen Messwerten zwischen 15 und 60 min berechnet. Die ersten 15 min der Messung wurden nicht berücksichtigt, da sich erst nach dieser Zeit eine konstante Abbauraten einstellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden in der Tabelle 3 zusammengefasst.

6.2 Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die photokatalytische Aktivität des TiO₂

6.2.1 Titandioxidgehalt

Um den Einfluss des Titandioxidgehalts auf die photokatalytische Aktivität zu ermitteln, werden die Probekörper der TiO₂-Variante VU7 mit variiertem Titandioxidgehalt hergestellt und hinsichtlich ihrer NO-Abbaugeschwindigkeit untersucht. Grundsätzlich konnte anhand der Ergebnisse der NO-Eliminierung in Bild 39 und Bild 40 festgestellt werden, dass die photokatalytische Aktivität mit erhöhtem Titandioxidgehalt (d. h. mehr Titandioxidpartikel auf der Oberfläche) näherungsweise proportional zunimmt (siehe Bild 41).

Des Weiteren hing die photokatalytische Aktivität von der Bestrahlungsintensität während der NO-Messung ab. Die Probekörper mit variiertem Titandioxidgehalt werden mit unterschiedlichen Bestrahlungsintensitäten gemessen (siehe Bild 39 und Bild 40). In Bild 39 wurde die im Rahmen der Studie standardmäßig eingesetzte Bestrahlungsintensität von 46 W/m² verwendet. Unter diesen Bedingungen zeigten die Proben NO-Abbauraten, die an der oberen Grenze des Messbereiches lagen. Um die Abbauraten in einen günstigeren Messbereich zu bringen und damit mögliche Unterschiede zwischen Proben mit unterschiedlichen TiO₂-Gehalten besser bestimmen zu können, wurden die Proben zusätzlich bei einer Bestrahlungsintensität von 10 W/m² vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Bild 40 dargestellt. Es ist deutlich, dass bei einer Bestrahlungsintensität von 46 W/m² mehr NO abgebaut wurde, als bei einer Bestrahlung mit 10 W/m². Dies bestätigt auch die in Bild 11 dargestellten Ergebnisse. Die Abbaumenge an NO in Abhängigkeit von der Lichtintensität ist natürlich bei einer gegebenen Menge an Katalysator begrenzt. Sobald für alle aktiven Katalysatorpartikel ausreichend Licht zur Verfügung steht wird ein maximaler Abbauwert erreicht [FUJISHIMA, 2000].

6.2.2 Herstellungsprozess

Die Varianten mit einem sehr feinen Titandioxid (VU1 und VU2 mit Kristallgröße von ca. 15 nm und der spezifischen Oberfläche mehr als 225 m²/g, siehe Tabelle 1) bargen die Gefahr, dass die Titandioxidpartikel agglomerieren und daher nicht gleich-

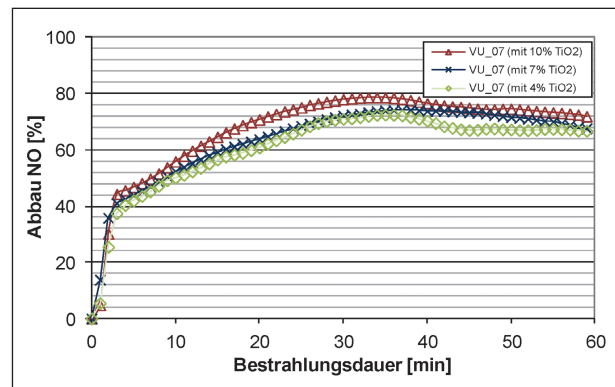


Bild 39: Einfluss des TiO₂-Gehalts auf die photokatalytische Aktivität mit einer Bestrahlungsenergie von 46 W/m² im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm

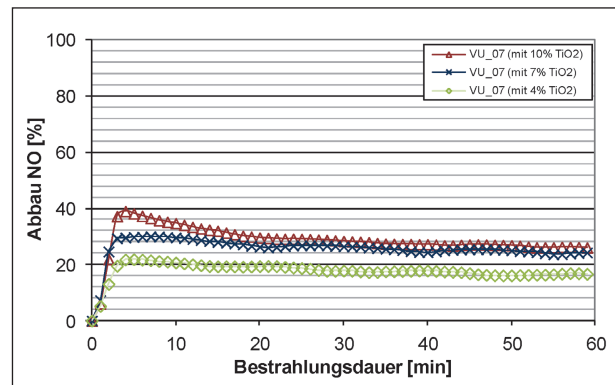


Bild 40: Einfluss des TiO₂-Gehalts auf die photokatalytische Aktivität mit einer Bestrahlungsenergie von 10 W/m² im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm (in Anlehnung an ISO 22197, siehe Kapitel 3.1.1)

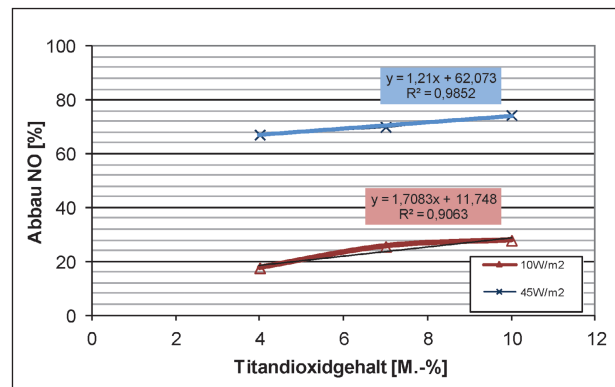


Bild 41: Zusammenhang zwischen den gemittelten NO-Abbauwerten (im Zeitraum zwischen 15 und 60 Minuten) und dem TiO₂-Gehalt sowie der Stärke der Bestrahlungsenergie

mäßig verteilt im Mörtel wirken konnten. Der Grad der Dispergierung war vor allem vom Herstellungsprozess abhängig. Um diese herstellungsbedingten Einflüsse zu ermitteln, wurden weitere Probekörper der Varianten VU1 und VU2 unter Variation folgen-

der Einflussfaktoren hergestellt und hinsichtlich der photokatalytischen Aktivität untersucht:

- Mischdauer,
- Mischkinematik,
- Art der Homogenisierung bzw. Zugabereihenfolge der Mischungskomponenten.

Mischdauer

Mit längerer Mischzeit konnten die TiO_2 -Partikel besser im Mörtel homogenisiert werden. Dies hatte eine zunehmende photokatalytische Aktivität zur Folge, wie in Bild 42 und Bild 43 dargestellt.

Mit doppelter Mischzeit erhöhten sich die mittleren NO-Abbauwerte von 31,2 % auf 46,8 % für VU1 und von 37,9 % auf 44,2 % für VU2, sodass die Mischzeit einen bestimmenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der hergestellten Mörtelproben besaß.

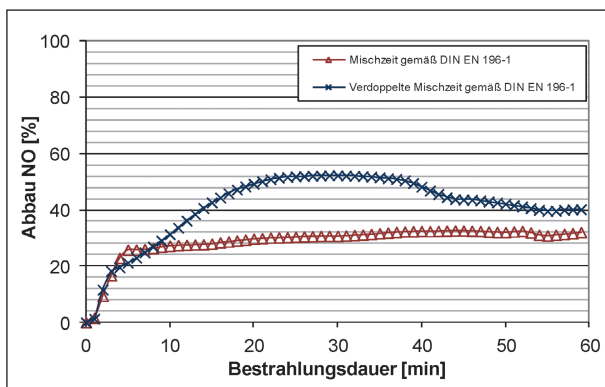


Bild 42: Einfluss der Mischdauer auf die photokatalytische Aktivität (VU1)

Mischkinematik

Um den Einfluss des Mischprozesses zu analysieren, wurden zusätzliche Mischungen gleicher Zusammensetzung unter Verwendung eines handelsüblichen Mörtelmischers (Segger) am Institut für Massivbau der RWTH Aachen hergestellt. Durch den direkten Vergleich der mit unterschiedlichen Mischprozeduren erstellten Mörtelproben wurde gezeigt, dass die mit dem externen Rührwerk (Heidolph) hergestellten Proben tendenziell etwas höhere NO-Abbauraten aufwiesen als diejenigen, die mit dem Mörtelmischer hergestellt wurden (31,2 % gegenüber 25,6 %, siehe Bild 44).

Für die Variante VU2 betragen die mittleren NO-Abbauraten 37,9 % für Heidolph und 35,5 % für Segger (siehe Bild 45). Der Unterschied war allerdings recht gering und lag im Bereich der Fehler-toleranz photokatalytischer Messungen von bis zu 10 %. Der Einfluss der Mischkinematik auf die Messergebnisse war demzufolge als nicht signifikant einzustufen.

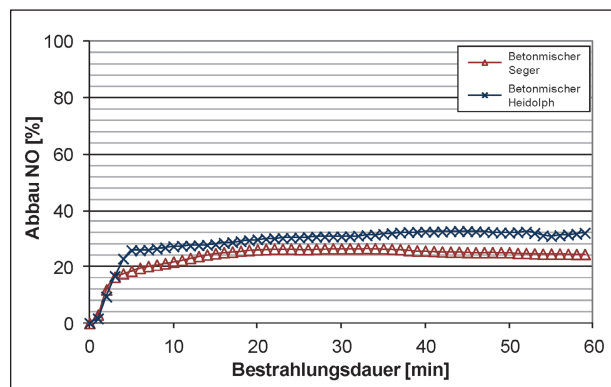


Bild 44: Einfluss der Mischkinematik auf die photokatalytische Aktivität (VU1)

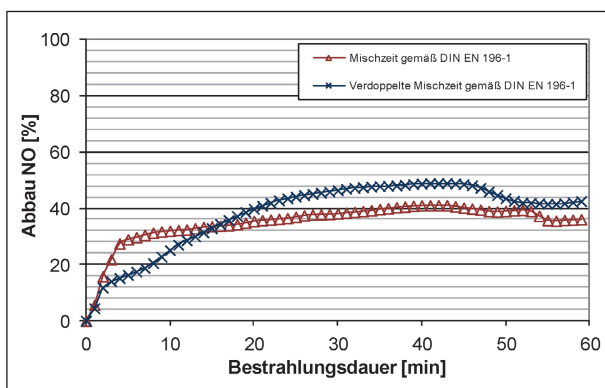


Bild 43: Einfluss der Mischdauer auf die photokatalytische Aktivität (VU2)

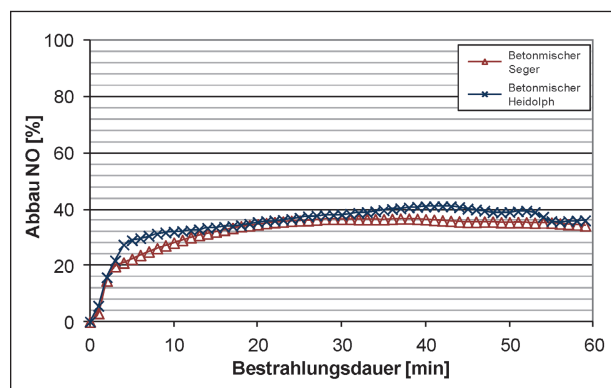


Bild 45: Einfluss der Mischkinematik auf die photokatalytische Aktivität (VU2)

Reihenfolge der Zugabe

Um zu untersuchen ob die Titandioxidpartikel besser im Wasser oder im Zement homogenisiert werden, wurden weitere vier Varianten untersucht (siehe Tabelle 4).

Für die Variante VU1 besaßen die im Zugabewasser gelösten Proben (rote Kurve, siehe Bild 46) einen tendenziell besseren NO-Abbau als die im Zement homogenisierten (blaue Kurve, siehe Bild 46), während sich dies für Variante VU2 umgekehrt verhielt (siehe Bild 47). Der Unterschied zwischen Variante (1) und (2) hinsichtlich der mittleren NO-Abbauwerte betrug ca. 3,5 % und zwischen (3) und (4) ca. 1 %. Somit lagen die Unterschiede im

| Variante | TiO ₂ -Produkt | Zugabereihenfolge |
|----------|---------------------------|--------------------------------------|
| (1) | VU1 | TiO ₂ + Wasser } → Zement |
| (2) | VU2 | |
| (3) | VU2 | TiO ₂ + Zement } → Wasser |
| (4) | VU1 | |

Tab. 4: Variation der Zugabereihenfolge

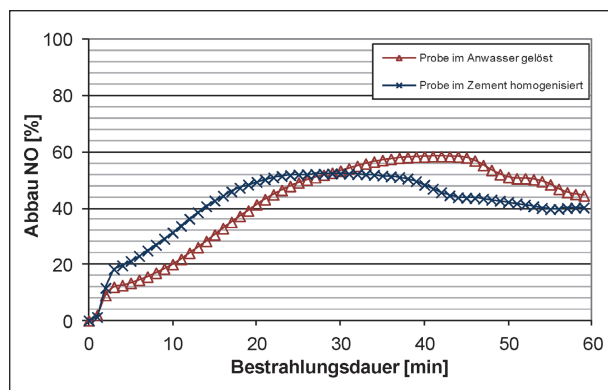


Bild 46: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die photocatalytische Aktivität (VU1)

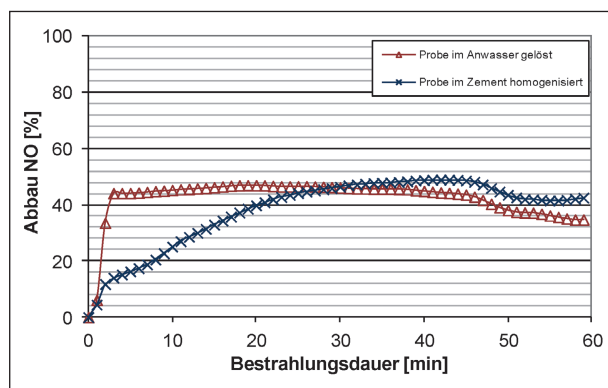


Bild 47: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die photocatalytische Aktivität (VU2)

Bereich der Messschwankung des Prüfverfahrens, sodass der Einfluss der Zugabereihenfolge (Art der Homogenisierung) auf die photocatalytische Aktivität nicht eindeutig belegbar war.

6.3 Einfluss des Messzeitpunktes bzw. der Aushärtungsdauer

Die im Kapitel 6.1 vorgestellten Messungen wurden mit frisch hergestellten Proben durchgeführt. Zwischen der Herstellung der Proben und der Messung der photocatalytischen Aktivität lagen ca. vier Wochen. Der Aushärteprozess des Zementes war daher noch nicht vollständig abgeschlossen. Da der Aushärteprozess jedoch einen Einfluss auf die Oberflächenstruktur der Proben und damit auf ihre photocatalytische Aktivität haben kann, wurden die Aktivitäten aller Proben in einer Wiederholungsmessung erneut bestimmt. Diese fand etwa ein halbes Jahr nach Probenherstellung statt.

Die photocatalytische Aktivität der vollständig ausgehärteten Proben wurde mit jeweils einer der bereits vermessenen Probe in Doppelbestimmung durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden dabei die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Ursprungsmessung verwendet. In Bild 48 bis Bild 55 wird jeweils die Messung der frischen und der gealterten Probe miteinander verglichen.

Alle Proben zeigten bei der nachträglichen Messung eine schlechtere photocatalytische Aktivität. Die Abnahme lag in einem Bereich von etwa 10 % (bei der Referenzprobe) bis zu 26,2 % bei der Probe VU6 (siehe Tabelle 5). Da eine einheitliche Tendenz zu schwächeren photocatalytischen Aktivitäten beobachtet wurde, lag der Schluss nahe, dass

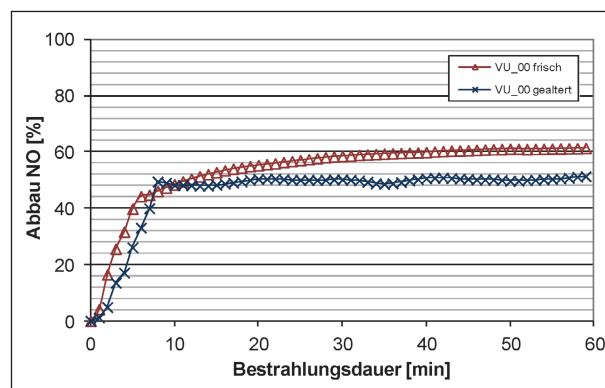


Bild 48: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photocatalytische Aktivität (VU0)

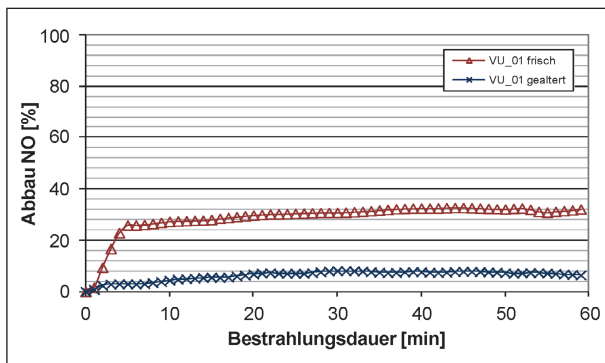


Bild 49: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU1)

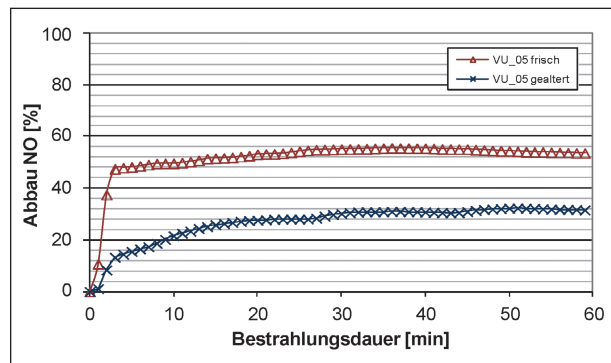


Bild 53: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU5)

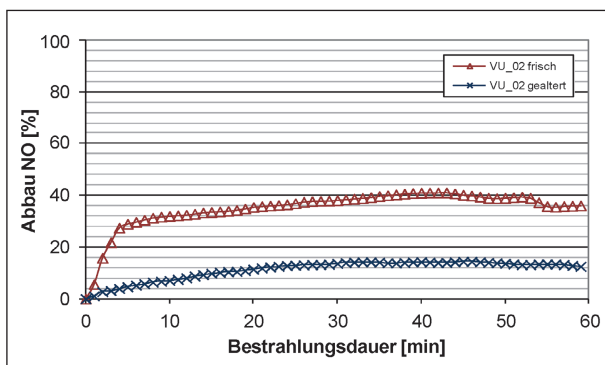


Bild 50: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU2)

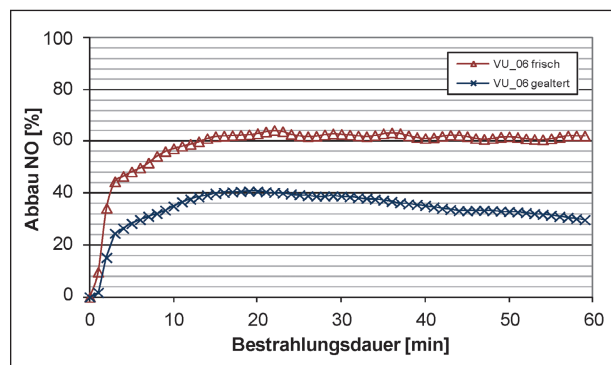


Bild 54: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU6)

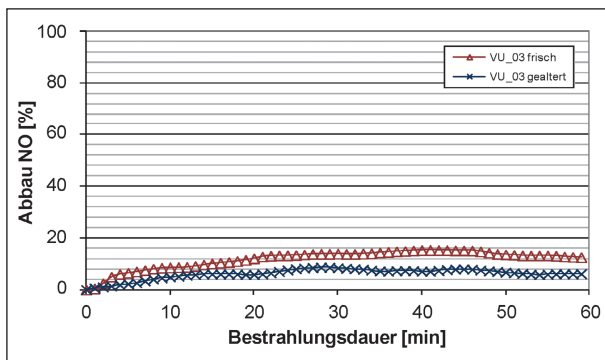


Bild 51: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU3)

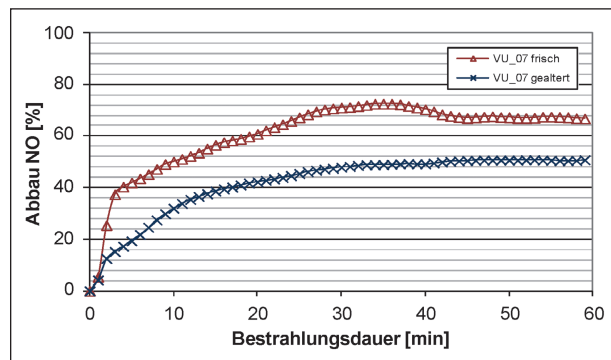


Bild 55: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU7)

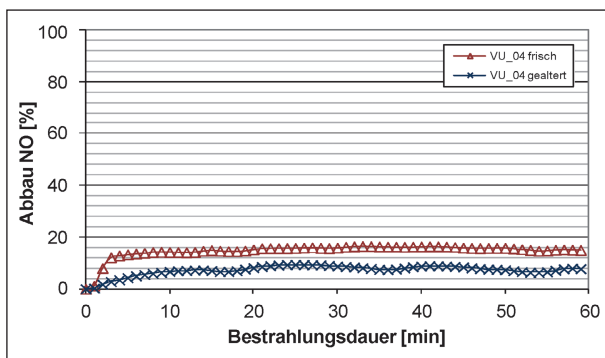


Bild 52: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU4)

tatsächlich die Aushärtungsprozesse des Zementes für diese Entwicklung verantwortlich sind.

Da die festgestellten Aktivitätsunterschiede teilweise unerwartet stark ausgefallen waren, wurde zusätzlich eine weitere Referenzprobe vermessen. Es handelt sich dabei um eine Zementprobe, die am IME schon seit mehreren Jahren als Referenzprobe verwendet wurde und bisher immer konstante Aktivitäten von etwa 50 – 60 % gezeigt hatte. Daher wurde diese Probe zur Kontrolle der Messanlage verwendet, um die Ergebnisse auf Reproduzierbarkeit zu überprüfen.

| Muster | Ø NO-Abbau Zeitraum 15-60 Minuten frische Proben [%] | Ø NO-Abbau Zeitraum 15-60 Minuten gealterte Proben [%] | Differenz [%] |
|--------|--|--|------------------|
| VU0 | 59,1 | 50,1 | 9,0 |
| VU1 | 31,2 | 7,2 | 24,0 |
| VU2 | 37,9 | 13,2 | 24,6 |
| VU3 | 13,5 | 7,0 | 6,5 |
| VU4 | 15,6 | 8,0 | 7,6 |
| VU5 | 54,2 | 30,1 | 24,1 |
| VU6 | 62,2 | 36,0 | 26,2 |
| VU7 | 67,2 | 47,2 | 20,0 |

Tab. 5: Vergleich der gemittelten NO-Abbauwerte für frische und vollkommen ausgehärtete Proben

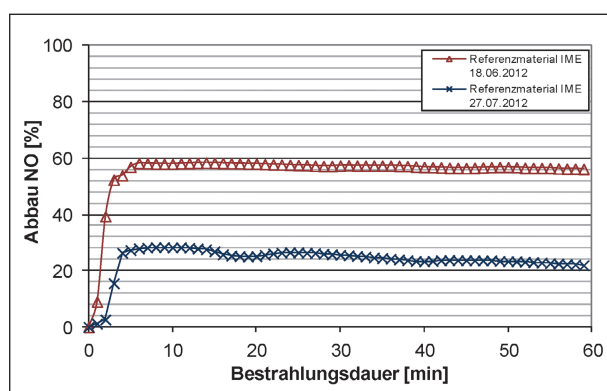


Bild 56: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse an einer Referenzprobe des IME

Die Messergebnisse dieser Probe wurden im Bild 56 gezeigt. Es handelt sich um Messungen, die am 13.06.2012 und am 27.07.2012 durchgeführt wurden. Während die erste Messung die erwartete photokatalytische Aktivität zeigte, war das Ergebnis der zweiten Messung deutlich niedriger. Als Erklärung für die abweichenden Messergebnisse kamen grundsätzlich zwei Ursachen infrage: Entweder gab es ein Problem mit einem Bestandteil der Messanlage oder die photokatalytische Aktivität der Referenzprobe des Fraunhofer IME hatte sich verändert. Eine irreversible Veränderung der Probe konnte nicht direkt kontrolliert werden.

Deshalb wurde die Messanlage des Fraunhofer IME komplett überprüft. Die Anlage wurde auseinandergebaut. Die gasführenden Schläuche wurden ausgetauscht und die Verbindungen auf Dichtigkeit geprüft. Die Intensität der Lichtquelle wurde gemessen und der Gasdurchfluss mit einer Gasuhr nachgemessen. Außerdem wurde der Horiba NO_x-Analyser beim Hersteller gewartet. Es wurde während dieser Maßnahmen keine Fehlerquelle gefunden, die eine Erklärung für die voneinander abweichenden Messergebnisse geliefert hat.

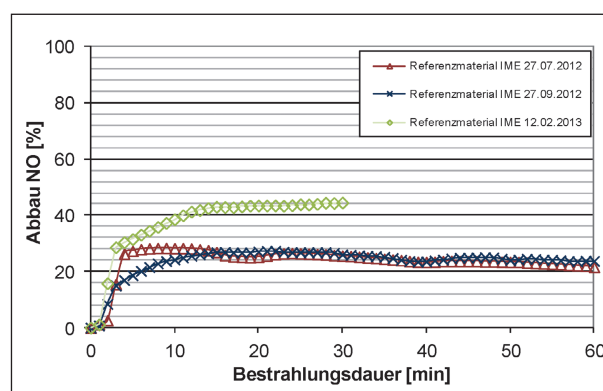


Bild 57: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse vor und nach Wartung der Messanlage

Im Anschluss an die Wartungsmaßnahmen wurden weitere Kontrollmessungen durchgeführt. Die Messergebnisse von drei Messungen der IME-Referenzprobe über einen Zeitraum von sechs Monaten sind im Bild 57 gezeigt.

Anhand der Messung vom 27.07.2012, die vor der Wartung durchgeführt wurde, und den Messungen vom 27.09.2012 und 12.02.2013, die nach der Wartung durchgeführt wurden, wurde deutlich, dass die Messanlage nicht die Ursache für die unterschiedlichen Messergebnisse darstellte. Die Messungen vom 27.07.2012 und 27.09.2012 lieferten beinahe identische Ergebnisse. Die Abweichungen zur dritten Messung am 12.02.2013 liegen innerhalb der Genauigkeit des Verfahrens. Durch mehrfaches, erfolgreiches Reproduzieren der Messwerte über einen Zeitraum von 6 Monaten wurde die Funktionsfähigkeit der Messanlage bewiesen. Trotzdem zeigte die IME-Referenzprobe in früheren Messungen höhere photokatalytische Aktivitäten. Diese Beobachtung und die Abweichungen in den Messergebnissen der Proben der Voruntersuchung zeigen, dass die TiO₂-haltigen Betonproben einer Alterung unterlagen, die einen Einfluss auf die photo-

katalytische Aktivität haben konnte. Diese Alterung wurde möglicherweise durch die Lagerungsbedingungen der Proben beeinflusst. Damit wäre eine entsprechende Referenzprobe zur Kontrolle der Messanlage nicht über längere Zeiträume einsetzbar, allerdings gibt es im Moment keine alternativen, für diese Messung erhältlichen Referenzproben. Angesichts der festgestellten Abweichungen sollte ein Vergleich photokatalytischer Aktivitäten von unterschiedlichen Proben stets mit möglichst gleich gealterten und behandelten Proben erfolgen.

7 Ergebnisse der Hauptuntersuchungen: Beurteilung der mechanischen und thermischen Eigenschaften von TiO₂-haltigem Abstreumaterial

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden insgesamt acht TiO₂-Produkte (VU0 bis VU7) auf ihre photokatalytische Aktivität an gegossenen Mörtelplatten bezüglich eines NO-Abbaus untersucht. Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde die TiO₂-Variante UV7 für die Hauptuntersuchungen ausgewählt, die die besten Ergebnisse hinsichtlich der NO-Eliminierung lieferte.

Gegenstand der Hauptuntersuchungen war die Herstellung von TiO₂-haltigem Kornmaterial, das als Abstreukorn auf Asphaltdeckschichten aufgebracht werden kann und dort eine nachhaltige photokatalytische Wirkung entfaltet.

Hierzu wurden die in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Konzepte verfolgt, die zunächst hinsichtlich der grundsätzlichen Realisierbarkeit analysiert und anschließend auf ihre dauerhaften Eigenschaften im Labor getestet werden.

7.1 Umhüllte Gesteinskörner mit TiO₂ (Alternative 1)

Für die erste Variante wurde ein Diabas ausgewählt, der bereits im Rahmen eines früheren Forschungsprojektes zum Einsatz gekommen ist und dessen Eigenschaften somit bereits bekannt sind [STEINAUER, 2012b]. Dieser Diabas erfüllt alle Anforderungen, die gemäß TL Gestein-StB 04 (siehe Kapitel 3.3) an Abstreumaterial gestellt werden:

- Rohdichte nach DIN EN 1097-6: 2,851 g/cm³,
- Kornformkennzahl nach DIN EN 933-4: 13,5,
- Micro-Deval Koeffizient nach DIN EN 1097-1: 17,
- Schlagzertrümmerungswert nach DIN EN 1097-2: 11,5,
- Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel nach DIN EN 1367-1: 0,1 und
- Polierwiderstand PSV nach DIN EN 1097-8: 58.

Die Gesteinskörner der Kornklassen 2/5 mm wurden in einer Trommel mit Zement, Wasser und Titandioxid umhüllt. Durch das Rotieren der Trommel bildete sich ein Titandioxidmantel. Die Umhüllung führte zu einer Vergrößerung des Korndurchmessers um ca. 1 mm. Deshalb war ein weiteres Sieben notwendig, um gewährleisten zu können, dass nur 2/5 mm große Körner auf die Probekörper aufgestreut wurden. Die fertig umhüllten Gesteinskörner wurden 28 Tage in einem Wasserbad gelagert.

7.2 Verfüllte, poröse Gesteinskörner mit TiO₂ (Alternative 2)

Für die zweite Variante des TiO₂-haltigen Abstreumaterials konnten Hochofenschlacke und Basaltlava infrage kommen. Die Auswahl erfolgte anhand zweier Kriterien. Zum Einen spielte ein ausreichender Hohlraumgehalt eine wichtige Rolle. Als zweites Kriterium war ein minimaler Anteil an Schwermetallen anzustreben, sodass es infolge von Auslaugprozessen nicht zu Umweltbeeinträchtigungen kommt.

Aufgrund des hohen Schwermetallanteils der bei verschiedenen Herstellern angeforderten Hochofenschlacken wurde daher Basaltlava für die Herstellung der Körnungen verwendet. Neben einer großen Porosität von 25 Vol.-% besaß die Basaltlava mit 165 N/mm² eine vergleichsweise hohe Druckfestigkeit. Auch die Biegezugfestigkeit lag mit 12,4 N/mm² im akzeptablen Bereich [BASALTLAVA, 2012]. Bild 58 und Bild 59 zeigten die verwendete Basaltlava.

Es wurde angestrebt, dass TiO₂-Partikel dauerhaft in das innere Korngefüge der porösen Basaltlava eingebracht werden können. Hierfür wurde eine Tränkung der Körner in der TiO₂-haltigen Zementleimsuspension bei Unterdruckatmosphäre



Bild 58: Basaltlava mit hoher Porosität (Kornmaterial) [BASALTLAVA, 2012]

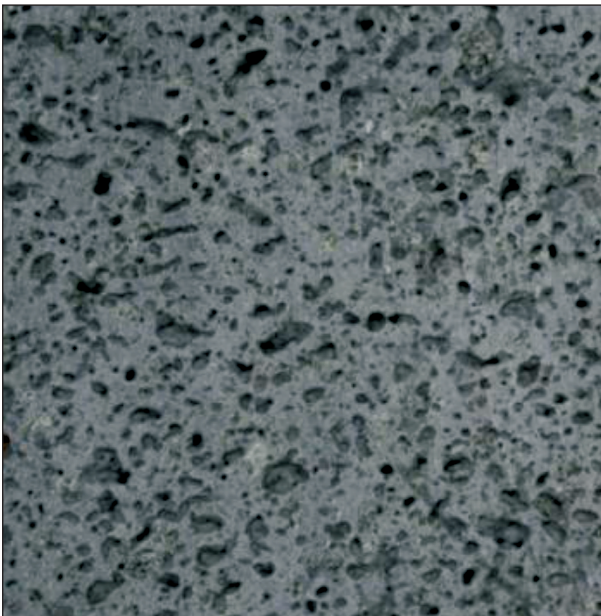


Bild 59: Basaltlava mit hoher Porosität (Kornoberfläche) [BASALTLAVA, 2012]

für etwa eine Stunde durchgeführt. Nach der Tränkung wurde der Zementleimfilm von den Kornoberflächen vorsichtig abgewaschen. Anschließend wurden die Körner bis zur Massenkonstanz im Ofen getrocknet.

Die Ergebnisse der mechanisch-physikalischen und thermischen Untersuchungen der in die Hauptuntersuchungen einbezogenen (unmodifizierten) Basaltlava wurden nachfolgend zusammengefasst:

- Rohdichte nach DIN EN 1097-6: 2,625 g/cm³,
- Kornformkennzahl nach DIN EN 933-4: 49,
- Micro-Deval Koeffizient nach DIN EN 1097-1: 10,

- Schlagzertrümmerungswert nach DIN EN 1097-2: 25,2,
- Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel nach DIN EN 1367-1: 0,1 und
- Polierwiderstand PSV nach DIN EN 1097-8: 55.

Anhand dieser Kennwerte wurden die Körnungen als Abstreumaterial für die Verwendung auf Asphaltdeckschichten beurteilt. Die Ergebnisse der Schlagzertrümmerungsprüfung zeigten, dass die Basaltlava einen relativ hohen Schlagzertrümmerungswert und somit einen zu geringeren Widerstand gegen Zertrümmerung aufweist. Gemäß Tabelle 12 der TL Gestein-StB 04 waren alle Gesteine der Kategorie SZ₂₆ zuzuordnen.

Durch Eliminierung der Körner mit schlechter Kornform¹ und Verfüllung der Hohlräume mit TiO₂ verbesserte sich der Schlagzertrümmerungswert auf 17,8, sodass die untersuchte Basaltlava somit hinsichtlich des Widerstands gegen Zertrümmerung als Abstreumaterial gemäß TL Gestein-StB 04 und TL Asphalt-StB 07 einsetzbar war (siehe Bild 60).

Die Ergebnisse des Widerstandes gegen Polieren zeigten auf, dass die Basaltlava mindestens der Kategorie PSV₅₀ zuzuordnen ist. Gemäß TL Gestein-StB 04 und TL Asphalt-StB 07 konnte die Basaltlava demnach für alle Deckschichtarten von hochbelasteten Straßen eingesetzt werden. Des Weiteren zeigte die untersuchte Basaltlava einen selbstschärfenden Effekt auf. Durch Polierbeanspruchung wurde die Oberfläche der Basaltlava stark abgefahren, sodass die geschlossenen Hohlräume freigegeben wurden und die Oberfläche stets rau bleibt (siehe Bild 61).

Aus den Ergebnissen zum Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel ließ sich ableiten, dass die Basaltlava aufgrund des geringen Masseverlustes einen hohen Widerstand gegen Frostbeanspruchung erzielte. Nach Tabelle 19 der TL Gestein-StB 04 war die Basaltlava der Kategorie F₁ zuzuordnen. Gemäß TL Gestein-StB 04 und TL Asphalt-StB 07 konnte diese Gesteinskörnung somit in allen Asphaltdeckschichten eingesetzt werden.

¹ Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass eine Eliminierung der Körner mit schlechter Kornform per Hand in der Praxis im Rahmen einer großen Baumaßnahme schwierig umzusetzen ist.

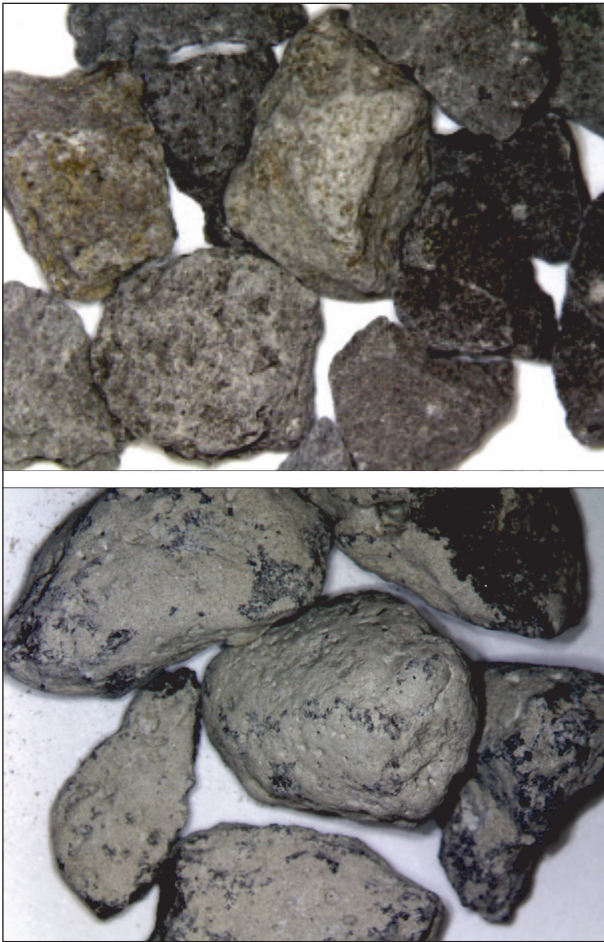


Bild 60: Basaltlava ohne (oben) und mit Verfüllung mit TiO_2 (unten) nach dem Schlagzertrümmerungsversuch



Bild 61: Basaltlava nach der Beanspruchung im Polierversuch

Somit waren alle gesteinspezifischen Anforderungen an Abstreukorn erfüllt, sodass einer Verwendung aus mechanisch, physikalischer Sicht nichts entgegen stand.



Bild 62: Granulierte Mörtelkörner

7.3 Granulierte, TiO_2 -haltige Mörtelkörner (Alternative 3)

Als dritte Alternative für TiO_2 -haltiges Abstreumaterial konnten granulierte Betonmörtel eingesetzt werden. Dazu wurden Formprobekörper ausreichender Festigkeit aus Zement, Wasser, Sand und TiO_2 hergestellt, die nach dem Aushärten zu Mörtelkörnern gebrochen und anschließend in die benötigte Kornfraktion 2/5 mm ausgesiebt wurden (siehe Bild 62).

Im Gegensatz zu den zuvor genannten Alternativen besaß diese Variante einen wesentlichen Vorteil, da hier nämlich das Titandioxid nicht nur auf der Oberfläche sondern auch im Inneren der Körner anstand. Durch die Polierbeanspruchung wurde zwar ständig TiO_2 -haltiges Material abgefahren, jedoch kamen immer wieder neue Titandioxidpartikel zum Vorschein. Nach der Polierbeanspruchung waren die granulierten Körner zudem in ausreichender Menge auf der Oberfläche vorhanden, sodass die photokatalytische Aktivität nachhaltig sichergestellt war.

7.3.1 Optimierung der Zusammensetzung hinsichtlich der Festigkeit

Um den dynamischen Belastungen aus Verkehr widerstehen zu können, mussten die TiO_2 -haltigen Mörtelkörner eine ausreichende Festigkeit aufweisen. Da das Kornmaterial aus Mörtelprismen gewonnen wurde, wurden Mörtelprismen unter Variation verschiedener Parameter hergestellt und die Druckfestigkeiten geprüft. Ausgehend von [STEIN-AUER, 2012a und BENEDIX, 2003] wurde zunächst eine Rezeptur auf Basis des hochfesten Betons für die Mörtelprismen festgelegt und dann

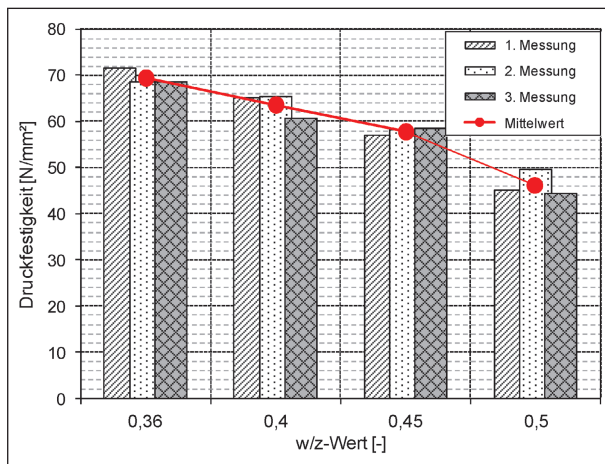


Bild 63: Einfluss des w/z-Wertes (bei einem konstanten Sand/Zement-Mischungsverhältnis von 3, mit VU7) auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen

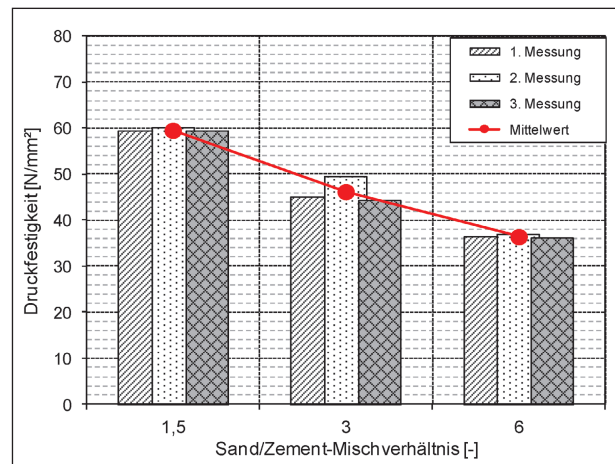


Bild 64: Einfluss des Sand/Zement-Mischungsverhältnisses (bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5, mit VU7) auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen

folgende Ausgangswerte der Zusammensetzung der Probekörper bestimmt:

- w/z-Wert: 0,5 (Bei einem w/z-Wert kleiner als 0,5 ließen sich Varianten mit sehr feinem Titandioxid wie VU1 und VU2 kaum noch verarbeiten),
- Sand/Zement-Mischverhältnis: 3,
- TiO_2 -Gehalt: 4 % (in Anlehnung an DIN EN 196-1).

Im Rahmen der Untersuchungen wurden der w/z-Wert, das Sand/Zement-Mischverhältnis, der TiO_2 -Gehalt sowie die Art des verwendeten TiO_2 variiert und je Variante drei Messungen durchgeführt, von denen anschließend der Mittelwert gebildet wurde. Die Ergebnisse wurden in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt.

Die Druckfestigkeit verringerte sich mit zunehmendem w/z-Wert bei sonst konstanten Eingangsgrößen. Bei einer Erhöhung des w/z-Wertes von 0,36 auf 0,50 reduzierte sich die Druckfestigkeit um ca. ein Drittel, von 69,5 N/mm² auf 46,3 N/mm² (Bild 63).

Ferner nahm die Druckfestigkeit der Mörtelprismen mit steigendem Sand/Zement-Mischverhältnis ebenfalls ab (Bild 64).

Die Zugabe von Sand bzw. die Reduzierung des Zementanteils wirkten sich also negativ auf die Druckfestigkeit aus. Darüber hinaus konnte die Art des Sandes einen positiven Einfluss auf die Druckfestigkeit haben. Durch den Einsatz von gebrochenem Quarzsand (mittlere Korngröße $\approx 0,45$ mm) anstatt von Normsand gemäß DIN EN 196-1 (mittlere Korngröße $\approx 0,75$ mm) konnte die Druckfestig-

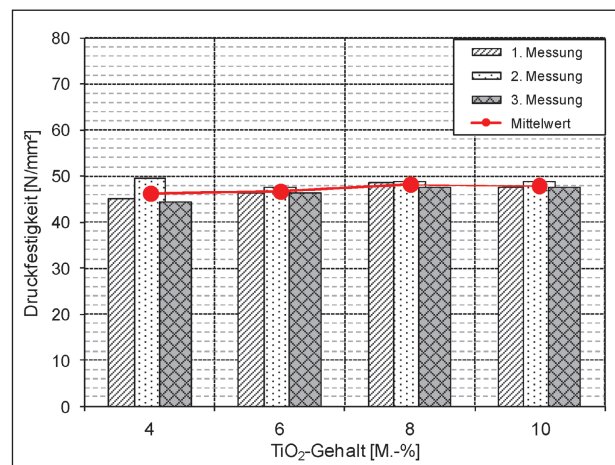


Bild 65: Einfluss der TiO_2 -Produktvariante auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5 (mit VU7)

keit bei gleichzeitiger Aufrauung der Mikrotextr gesteuert werden [STEINAUER, 2012a].

Eine Änderung des TiO_2 -Gehalts hatte hingegen nur geringfügigen Einfluss auf die Druckfestigkeit der untersuchten Prismen. Eine Erhöhung des TiO_2 -Gehalts von 4 M.-% auf 10 M.-% führte zu einem geringfügigen Anstieg der Druckfestigkeit um 1,6 N/mm² (siehe Bild 65). Die Wahl des TiO_2 -Gehaltes konnte sich daher ausschließlich an der gewünschten photokatalytischen Wirkung orientieren. Höhere TiO_2 -Gehalte führten, wie bereits gezeigt, zu einem etwas höherem NO-Abbau (siehe Bild 39 und Bild 40).

Im Bild 66 wurde die Druckfestigkeit der Proben in Abhängigkeit von den verwendeten TiO_2 -Varianten dargestellt. Die Proben mit VU0 und VU1 wiesen mit ca. 50 N/mm² nahezu gleiche Druckfestigkeiten

auf, während die Proben mit VU7 tendenziell eine geringere Festigkeit (ca. 46,3 N/mm²) besaßen. Die Unterschiede waren jedoch sehr gering, sodass ein eindeutiger Einfluss der TiO₂-Produktvariante auf die Druckfestigkeit nicht festgestellt werden konnte.

Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde daher die TiO₂-Variante UV7 für die Hauptuntersuchungen ausgewählt. Diese lieferte die besten Ergebnisse hinsichtlich der NO-Eliminierung.

Durch eine Optimierung der Zusammensetzung der Mörtelprismen wurde eine Druckfestigkeit von 110 N/mm² erreicht. Im Vergleich zu natürlichen Gesteinen (Druckfestigkeit von 120 – 220 N/mm², siehe Tabelle 6) war dieser Wert jedoch als gering einzustufen. Dies führte unmittelbar dazu, dass der Schlagzertrümmerungswert von granulierten Mörtelkörnern mit 25,8 wesentlich größer war als der Richtwert von 18 gemäß Regelwerk.

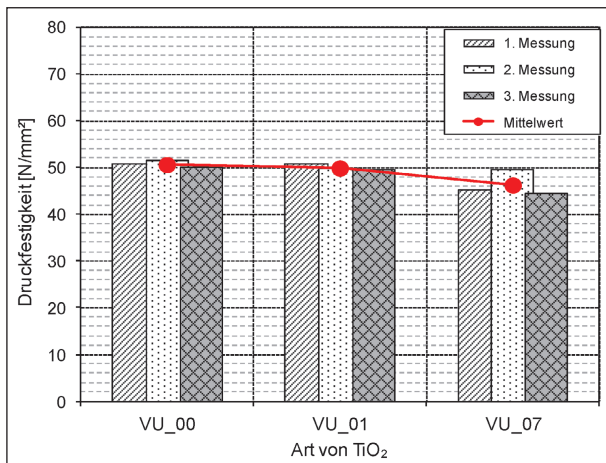


Bild 66: Einfluss des TiO₂-Gehaltes auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5 und bei einem konstanten Sand/Zement-Mischungsverhältnis von 3

| Gestein | Druckfestigkeit |
|------------|-----------------------------|
| Granit | 160 – 240 N/mm ² |
| Diorit | 170 – 300 N/mm ² |
| Rhyolith | 180 – 300 N/mm ² |
| Andesit | 180 – 300 N/mm ² |
| Diabas | 180 – 250 N/mm ² |
| Grauwacke | 150 – 300 N/mm ² |
| Amphibolit | 170 – 280 N/mm ² |
| Basalt | 135 – 390 N/mm ² |

Tab. 6: Druckfestigkeit von ausgewählten Gesteinen [GEO-DIENST, 2011]

7.3.2 Optimierung der Zusammensetzung hinsichtlich der Rauheit und des Verschleißwiderstands

Auf Basis der Ergebnisse in Kapitel 7.3.1 wurden unterschiedliche Versuchsplatten (siehe Bild 25) mit verschiedenen Korngrößen-Mengen-Verhältnissen der Gesteinskörnungen hergestellt (in Anlehnung an [STEINAUER, 2012a; WANG, 2011]). Sie wurden zuerst der Polierbeanspruchung in der ARTe unterzogen (siehe Kapitel 3.4). Nach 300 Minuten Polierdauer wurden die Probekörper mittels Texturmessgerät (siehe [WANG, 2011]) topografisch vermessen und die Mikrorauheit mit dem SRT-Pendel (siehe Kapitel 3.5 und Bild 68) bestimmt. Anhand der erfassten Höhendaten (siehe Bild 21) konnte der Verschleißwiderstand ermittelt werden. Dieser kennzeichnet die Stärke des Materialverlusts bzw. Abtrags und wird als die Veränderung der mittleren Höhe der betrachteten Fläche definiert (siehe Bild 67).

Anhand der Ergebnisse der Textur- und Griffigkeitsmessung konnte ein signifikanter Einfluss der Korngröße auf den Verschleißwiderstand (siehe Bild 69) und die langfristige Griffigkeitsentwicklung (siehe Bild 70) festgestellt werden.

Feinere Körner (Korngröße: 0,2-0,4 mm) waren daher hinsichtlich der Griffigkeit besser als gröbere

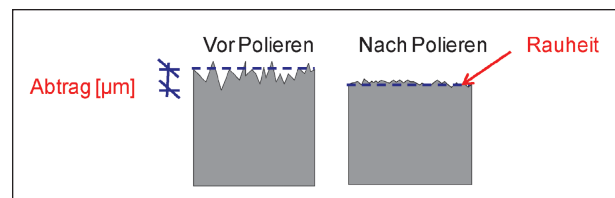


Bild 67: Schematische Darstellung von Abtrag und Rauheit des Minerals nach Polieren [WANG, 2011]

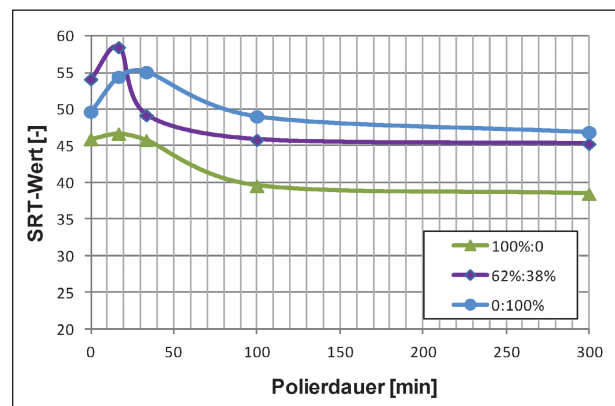


Bild 68: Exemplarische Darstellung der Griffigkeitsentwicklung während des Poliervorgangs in der ARTe

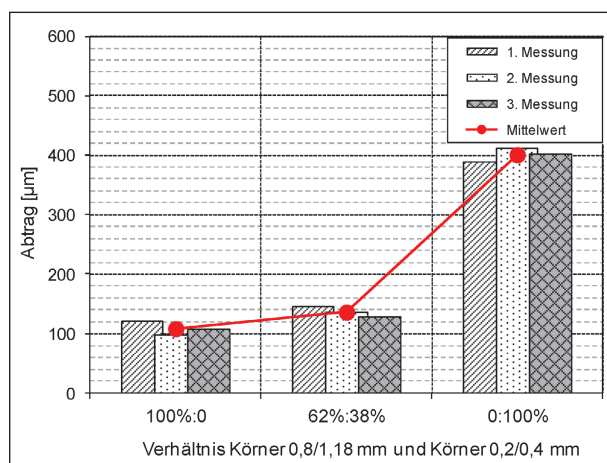


Bild 69: Einfluss der Korngröße auf den Verschleiß der Probekörper in Anlehnung an [STEINAUER, 2012a; WANG, 2011]

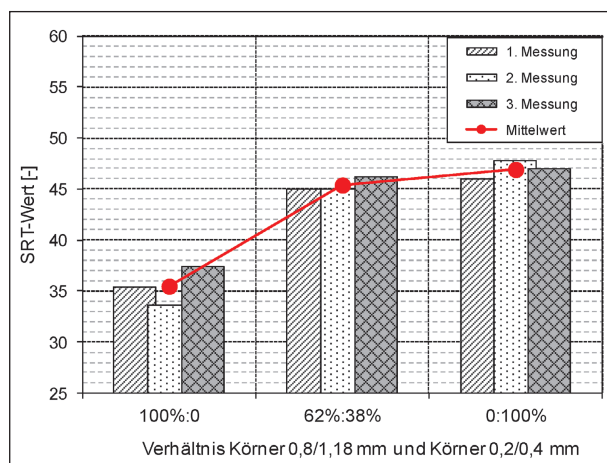


Bild 70: Einfluss der Korngröße auf die Griffigkeit der Probekörper in Anlehnung an [STEINAUER, 2012a; WANG, 2011]

(Korngröße: 0,8-1,18 mm). Mit zunehmendem Anteil feinerer Körner erhöhte sich die Griffigkeit um bis zu 12 SRT-Einheiten. Hinsichtlich des Verschleißwiderstands lagen die umgekehrten Erkenntnisse vor: Mit reduziertem Anteil an feineren Körnern stieg der Abtrag der Probekörper progressiv an. Das Verhältnis zwischen größeren und feineren Körnern wurde abschließend zu 62 %: 38 % festgelegt. Erhöhte sich der Anteil der Körner 0,8/1,18 mm von 0 auf 62 % so verringerte sich der SRT-Wert nur um 1,5 Einheiten, wobei sich der Abtrag durch Polierbeanspruchung signifikant verringerte und der Verschleißwiderstand somit wesentlich verbessert wurde (siehe Bild 69 und Bild 70).

Durch eine Optimierung der Mörtelzusammensetzung für die Prismen wurden die griffigen und

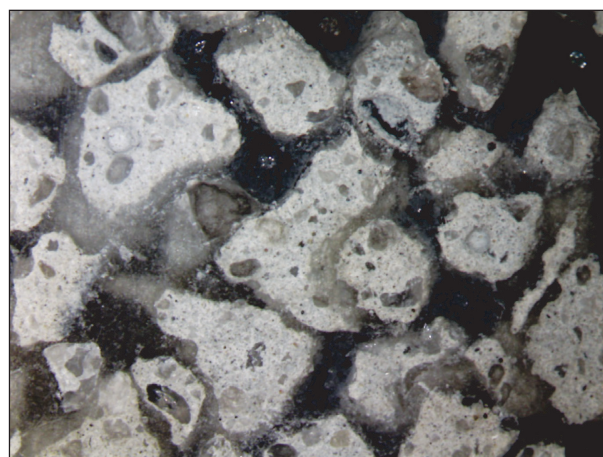


Bild 71: Optimierte titandioxidhaltige Körner (hellere Körner) nach dem PSV-Versuch

verschleißresistenten Körner hergestellt (siehe Bild 71). Mit einem PSV-Wert von 61, der an der Kornklasse 8/11 ermittelt wurde, konnten diese granulierten Körner als Abstreumaterial auf Asphaltdeckschichten aller Bauweisen eingesetzt werden.

8 Ergebnisse der Hauptuntersuchungen: Beurteilung der photokatalytischen und mechanischen Eigenschaften abgestreuter Asphaltplatten

Zur Analyse der photokatalytischen Eigenschaften der TiO_2 -modifizierten Abstreukörner mussten diese auf einer Asphaltunterlage aufgestreut werden. Als Asphaltunterlage diente einmal im Walzsektor-Verdichtungsgerät nach TP Asphalt-StB hergestellte Asphaltplatten und weiterhin Ausbaustücke aus der institutseigenen Einbaustrecke. Die Platten wurden mit einem Epoxidharz bestrichen und die TiO_2 -haltigen Gesteinskörnungen in Anlehnung an ZTV Asphalt-StB 07 aufgestreut, mittels Handwalze angedrückt und abschließend das überschüssige Abstreumaterial entfernt.

Um die Dauerhaftigkeit der photokatalytischen und mechanischen Eigenschaften zu beurteilen, wurden die Probplatten einer polierenden Beanspruchung in der ARTe unterzogen, da hiermit ein realitätsnaher und gleichmäßiger Verschleiß der Platten simuliert werden kann.

8.1 Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Walzsektor-Asphaltplatten

Vor und nach der Polierbeanspruchung in der ARTe wurden die Probekörper hinsichtlich der NO-Abbaugeschwindigkeit vom IME gemessen. Durch einen Vergleich der Messergebnisse kann die Auswirkung der Polierbeanspruchung auf die langfristige photokatalytische Aktivität ermittelt werden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die in den Hauptuntersuchungen gewonnenen Daten mit denen der Voruntersuchung nicht mehr direkt vergleichbar sind. Die Gründe dafür waren einerseits die unterschiedliche Oberfläche einer Platte im Vergleich zu Körnern, da die Photokatalyse an der Materialoberfläche stattfindet. Die unterschiedliche Oberfläche könnte möglicherweise im Verlauf der Datenauswertung berücksichtigt und auf diese Weise die Vergleichbarkeit der Ergebnisse von Platten und körnigem Material erreicht werden. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die Strömungsverhältnisse in der Messzelle bei körnigem Material andere sind als bei Platten. Dadurch wurde der Transport der reagierenden Gasmoleküle zu den aktiven Zentren verändert und damit die Photokatalyseaktivität beeinflusst. Diese Beeinflussung konnte nicht ohne weiteres rechnerisch berücksichtigt werden.

Ein weiterer Unterschied zwischen Platten und gebrochenem Material konnte auch durch eine unterschiedliche Konzentration der Katalysatorpartikel an der Oberfläche hinzukommen. Bei der Herstellung des Mörtels wurde zwar eine homogene Mischung des Katalysators in der Mörtelmatrix erzeugt, aber während des Aushärtungsprozesses sind gerade an der Oberfläche Migrationsprozesse denkbar. Durch das Brechen des Materials entsteht eine neue Oberfläche, die sich vorher im Inneren des Materials befand und, falls Migrationsprozesse beim Aushärten stattgefunden haben, entsprechend die Katalysatorkonzentration aufweist, die sich im Inneren des Mörtels eingestellt hatte. Bei den Proben mit abgestreuten, photokatalytisch aktiven Körnern waren mögliche Einschränkungen beim Vergleich photokatalytischer Aktivitäten von polierten und unpolierten Proben zu bedenken. Durch den Poliervorgang findet ein Materialabtrag an der Körneroberfläche statt. Hierdurch konnte wiederum eine ungleichmäßige Katalysator-

verteilung zwischen Kornoberfläche und Korninnerem wirksam werden. Zudem wurde durch den Poliervorgang die Oberflächenstruktur der Probe beeinflusst und hiermit auch die Strömungsverhältnisse über der Probe in der Messzelle.

8.1.1 Umhüllung von Gesteinskörnern mit TiO_2 (Alternative 1)

Für diese Variante wurde ein Diabas ausgewählt, dessen Eigenschaften bereits in einem vorangegangenen Forschungsprojekt bestimmt wurden [STEINAUER, 2012b]. Der Diabas erfüllte demnach alle Anforderungen, die gemäß TL Gestein-StB 04 an das Abstreumaterial gestellt werden (siehe Kapitel 3.3). Zur Umhüllung des Diabases wurde die TiO_2 -Variante VU7 verwendet, da diese in den Voruntersuchungen die besten photokatalytischen Eigenschaften aller getesteten Varianten gezeigt hatte.

Wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben, wurde aufgrund der Unverträglichkeit zwischen TiO_2 und Bitumen Epoxidharz als Haft- bzw. Schutzschicht auf die Asphaltoberflächen aufgebracht, in das die TiO_2 -umhüllten Körner eingedrückt wurden. Hierbei kamen zwei unterschiedliche Produkte (Epoxidharz 1 und Epoxidharz 2) zum Einsatz.

Die dauerhafte photokatalytische Wirksamkeit wurde überprüft, indem die Probekörper einer 5-stündigen Polierdauer in der ARTe unterzogen wurden und die Veränderung des NO-Abbaus durch diese Beanspruchung ermittelt wurde. In Bild 72 wurden die Ergebnisse der Vorher- und Nachher-Messungen dargestellt.

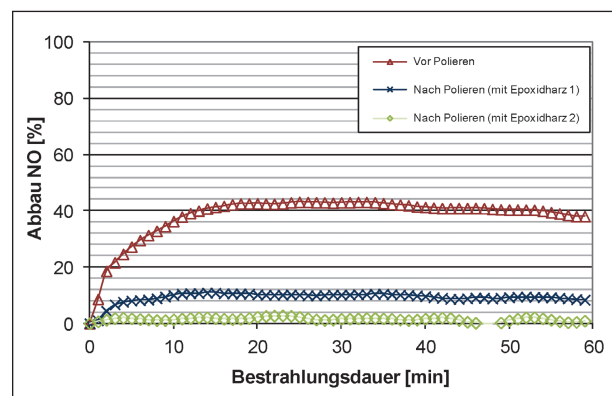


Bild 72: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und den verwendeten Haftmitteln (Alternative 1)

Sowohl der Polierprozess als auch das verwendete Epoxidharz hatten einen Einfluss auf die Abbauraten. Für die unpolierten Gesteinskörner wurde nach ca. 15 Minuten ein Maximum von ca. 41,6 % erreicht. Im Vergleich dazu weisen die polierten Gesteinskörner deutlich geringere Abbauraten auf. Die Ergebnisse der Variante mit Epoxidharz 1 lagen bei 9,7 % und die der Variante mit Epoxidharz 2 bei 1,5 %.

Hauptursache für die verminderte photokatalytische Aktivität war die Tatsache, dass durch die Polierbeanspruchung die TiO_2 -Partikel von den Gesteinskuppen entfernt wurden. In Bild 73 und Bild 74 wurden unpolierte und polierte Gesteinskörner einander visuell gegenübergestellt. Die Unterschiede sind deutlich sichtbar.

Trotz einer Optimierung der Umhüllungsprozesse und ihrer Zusammensetzung hinsichtlich der Haftung hielt der TiO_2 -haltige Mörtelfilm an den Gesteinskörnern einer Polierdauer noch nicht zufriedenstellend lang stand. Nach ca. 15 Minuten Polieren wurden die Gesteinskuppen von dem Mörtelfilm freigelegt. Weiteres Polieren führte nur zu einer Glättung der Kanten- und Flächenschärfe des Gesteins.

Neben dem Poliereffekt, der nie ganz vermeidbar war, wurde die photokatalytische Aktivität durch das verwendete Bindemittel signifikant beeinflusst. Im Rahmen der Untersuchungen wurden zwei Bindemittelsorten verschiedener Hersteller näher betrachtet.

Als Richtwert für die Bindefilmdicke wurde diese zu 50 % des Größtkorns festgelegt, sodass genau die untere Hälfte der Größtkörner im Bindemittel eingebettet werden sollen. Bei den Testuntersuchungen stellte sich das Bindemittel 1 als sehr gut heraus, während das Bindemittel 2 eine schlechte Verklebung aufwies. Bei der Verwendung von Epoxidharz 2 als Haftkleber mit gleicher Dosierung kam es zu erheblichen Kornverlusten, die auf eine mangelhafte Verklebung der Gesteinskörner mit der Unterlage hindeuten. Nach der Polierbeanspruchung standen nur noch wenige Gesteinskörner an der Oberfläche hervor, wodurch zwangsläufig auch die photokatalytische Aktivität beeinträchtigt wird.

Durch eine Erhöhung der Bindemittelmenge von Epoxidharz 2 konnte ein ausreichender Haftverbund zwischen den Abstreumaterialien und der



Bild 73: TiO_2 -umhüllte Gesteinskörner vor einer 5-stündigen Polierbeanspruchung in der ARTE



Bild 74: TiO_2 -umhüllte Gesteinskörner nach einer 5-stündigen Polierbeanspruchung in der ARTE

Asphaltunterlage sichergestellt werden. Hier wurden fast keine Kornausbrüche beobachtet.

Es konnte jedoch beobachtet werden, dass fortan keine Ein-Korn-Schicht mehr bestand und mehrere Körner übereinander lagen. In diesem Fall konnte keine photokatalytische Aktivität mehr stattfinden, da die Körner von Epoxidharz umhüllt sind und TiO_2 keinen unmittelbaren Kontakt mehr mit NO hat (siehe Bild 72).

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde das Epoxidharz 1 dem Epoxidharz 2 für die weiteren Untersuchungen vorgezogen.

Vergleicht man die drei Kurven in Bild 72 miteinander, fällt auf, dass der Poliereffekt, d. h. die Entfernung des Mörtelfilms von den Gesteinskörnern, eine deutlich stärkere Wirkung auf die Abbauraten hatte, als das verwendete Bindemittel. Dies macht deutlich, dass der dauerhaften Anhaftung des Mört-

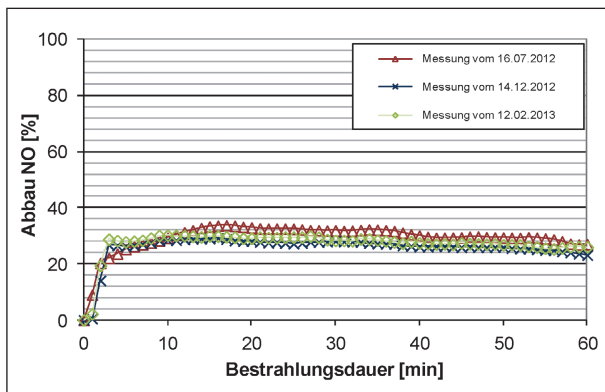


Bild 75: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen an einer unpolierten Probe (Alternative 1)

telfilms an den Körnern eine entscheidende Bedeutung zukommt, wenn der photokatalytische Effekt von Dauer sein soll.

Aufgrund der aufgetretenen Unterschiede in den Messergebnissen bei den Proben der Voruntersuchung (siehe Kapitel 6.3) wurde eine unpolierte Probe wiederholt vermessen, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu prüfen. Es wurden insgesamt an drei Terminen innerhalb eines Zeitraums von 6 Monaten Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden in Bild 75 dargestellt.

Alle drei Messungen zeigten beinahe identische Ergebnisse. In diesem Fall war eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse möglich. Trotz der ungleichmäßigen Oberfläche der Proben war es offensichtlich möglich mit der an ISO 22197-1 angelehnten Messmethode gut reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen.

8.1.2 Verfüllung poröser Gesteinskörner mit TiO_2 (Alternative 2)

Bei der Verfüllung der porösen Basaltlava mit TiO_2 -haltigem Mörtel wurde durch Mikroskopie festgestellt, dass bei Basaltlava die meisten inneren Luftporen geschlossen und von der Oberfläche aus nicht zugänglich sind. Zwar weist Basaltlava gute mechanische Eigenschaften (beispielsweise einen hohen Frostwiderstand) auf, jedoch setzte sich das meiste TiO_2 nur auf der Oberfläche ab. Trotz Unterdruckatmosphäre und Optimierung der Viskosität des TiO_2 -haltigen Zementleims konnte nur ein sehr geringer Teil des TiO_2 in die Hohlräume einfließen.

Wie bei der Variante zuvor (Alternative 1), wurde auch die mit TiO_2 verfüllte Basaltlava auf Asphalt-

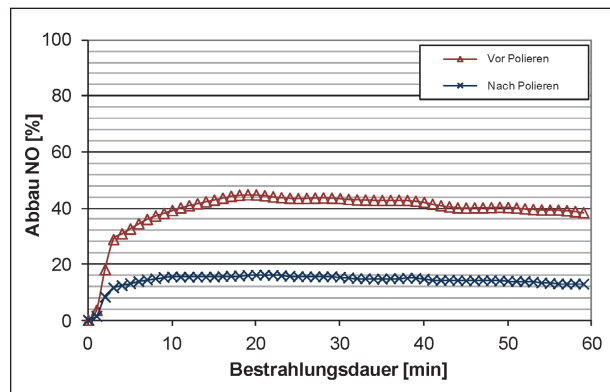


Bild 76: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Alternative 2)

platten aufgestreut und in der ARTe für fünf Stunden poliert. Als Haftkleber kam hier ausschließlich das leistungsstarke Epoxidharz 1 zur Anwendung. Die photokatalytische Aktivität wurde vor und nach dem Poliervorgang untersucht. In Bild 76 werden die Messergebnisse dargestellt.

Vor dem Polieren lag die gemittelte NO-Abbaurate bei ca. 41,9 %, welche nach dem Polieren auf ca. 14,7 % absank. Die photokatalytische Wirkung ließ also – analog zur vorherigen Variante – stark nach. Die Ursachen hierfür waren die Verluste des TiO_2 -haltigen Mörtelfilms durch einen klassischen Poliereffekt der Gesteinskuppen. Allerdings wies die Alternative 2 noch höhere NO-Abbauraten auf als Alternative 1. Mittels Mikroskopie wurden nachher immer noch viele TiO_2 -Partikel in den Hohlräumen auf der stets rauen Oberfläche der Basaltlava beobachtet. Diese Partikel wurden vermutlich sehr gering bis gar nicht durch die Reifen beansprucht.

8.1.3 Herstellung TiO_2 -haltiger Mörtelkörner (Alternative 3)

Da die hergestellten granulierten Körner keinen ausreichenden Widerstand gegen Schlagzertrümmerung besaßen (siehe Kapitel 7.3.1), wurde vom projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, eine Mischung von titandioxidhaltigen Körnern in der Kornklasse 2/4 mm und schlag- und verschleißresistenten natürlichen Körnern (z. B. Diabas, siehe Kapitel 7.1) in der Kornklasse 4/5 mm herzustellen (siehe Bild 77).

Die herausragenden Diabase sollten stabilisierend auf die photokatalytisch aktiven Gesteinskörner wirken, sodass die titandioxidhaltigen Körner mög-

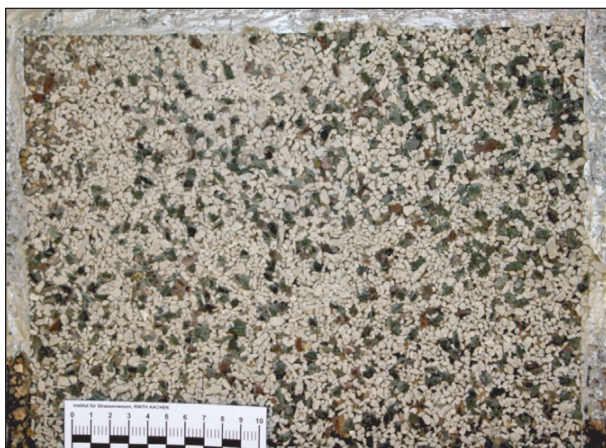


Bild 77: Im Labor hergestellte Probeplatte aus granulierten Körnern 2/4 mm und Diabas 4/5 mm

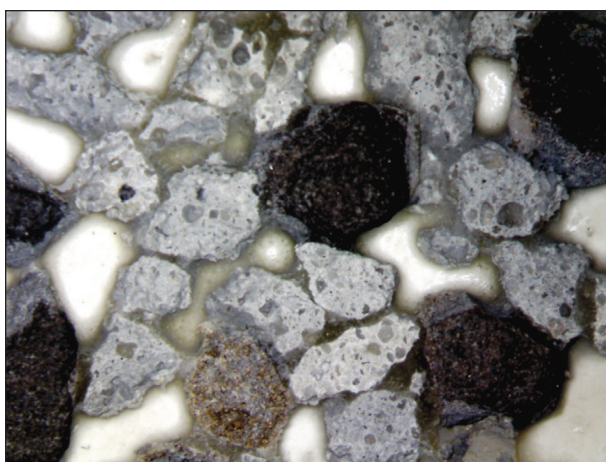


Bild 78: Mischung von titandioxidhaltigen Körnern in der Kornklasse 2/4 mm (hellere Körner) und schlagresistentem Diabas in der Kornklasse 4/5 mm (dunklere Körner)

lichst gering von den Reifen beansprucht wurden (siehe Bild 78). Je mehr Diabas hinzugefügt wurde, desto höher sollte der Widerstand und desto geringer die NO-Eliminierung sein. Mit einem Mischungsverhältnis der Körnungen von je 50 % konnten die Anforderungen an den Schlagzertrümmerungswert gemäß Regelwerk (Kategorie SZ₁₈) erfüllt werden.

Die Ergebnisse der NO-Eliminierung wurden in Bild 79 dargestellt. Die NO-Abbauraten lagen vor dem Polieren bei etwa 13 % und danach bei 11,6 %, sodass die NO-Eliminierung durch die Polierbeanspruchung sehr gering beeinflusst wurde. Die NO-Abbauraten vor der Polierbeanspruchung war niedriger, als bei den Alternativen 1 und 2, was auf den Anteil des photokatalytisch nicht aktiven Diabases zurückzuführen war. Im Gegenzug wirkten sie stabilisierend auf die photokatalytisch aktiven Gesteinskörner und erfüllten damit die ihnen zugeordnete Funktion.

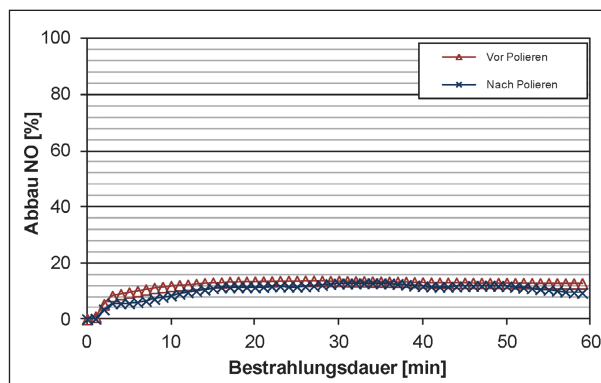


Bild 79: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Alternative 3)

8.2 Dauerhaftigkeit der Mikro- und Makrotextur abgestreuter Asphaltplatten im Labor

Neben den Abbauraten von NO traten auch andere Eigenschaftsänderungen bei einem Vergleich zwischen unpolierten und polierten Gesteinskörnern auf. Zusätzlich zur Erfassung der photokatalytischen Eigenschaften war daher noch zu überprüfen, ob die hergestellten Probekörper auch die verkehrssicherheitsrelevanten Eigenschaften aufwiesen. Die Probekörper wurden daher vor und nach dem Polieren noch hinsichtlich der Griffigkeit und des Drainagevermögens untersucht (siehe Kapitel 3.5).

Aufgrund der starken Abrasivität des Abstreumaterials (siehe Bild 28) war es jedoch nicht möglich, Griffigkeitsmessungen mittels SRT-Pendel oder mit dem Wehner/Schulze-Gerät (PWS) an den unpolierten Probekörpern durchzuführen. Der Gummibelag auf den Gleitschuhen des SRT und PWS wurde bei der Messung stark verschlissen und teilweise sogar abgerissen (siehe Bild 80).

Durch die Polierbeanspruchung wurden viele herausragende Spitzen der Gesteinskörner stark abgetragen und die Mikrotextur damit geglättet. Die Griffigkeit fiel bis zum Ende der Polierbeanspruchung ständig ab. Nach dem Polieren wiesen drei Varianten allerdings noch eine hohe Griffigkeit auf (siehe Tabelle 7).

Die Ausflusszeit blieb hingegen während des Poliervorgangs nahezu konstant. Sie lag mit ca. 1 Sekunde deutlich unter dem Richtwert von 30 Sekunden gemäß Regelwerk [FGSV, 2012], sodass abgestreute Oberflächen kein Drainageproblem aufweisen.



Bild 80: Verschlossener Gleitschuh nach Messungen mit der Wehner/Schulze auf einem abgestreuten Probekörper

| | SRT-Wert | PWS-Wert |
|---------------|------------|----------|
| Alternative 1 | 65,4 ± 0,3 | 0,491 |
| Alternative 2 | 68,8 ± 0,7 | 0,493 |
| Alternative 3 | 73,0 ± 0,5 | 0,610 |

Tab. 7: Griffigkeit nach dem Poliervorgang

Mit dem Umrechnungsverfahren nach [SCHMIDT, 2009] konnten die SKM-Werte aus dem SRT-Wert und den Parametern für die Makrotextur (wie z. B. Ausflusszeit oder Makrotexturtiefe) näherungsweise ermittelt werden. Für die abgestreuten Proben waren die SKM-Werte als positiv zu betrachten, da diese nach fünf Stunden Polierzeit noch bei ca. 0,8 lagen, was die Anforderungswerte im Regelwerk [FGSV, 2012] deutlich übertrifft.

8.3 Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Ausbaustücke

Die Ergebnisse der NO-Messung der drei untersuchten Konzepte wurden in Tabelle 8 zusammengefasst. Durch einen Vergleich der Messergebnisse wurde die Auswirkung der Polierbeanspruchung auf die langfristige photokatalytische Aktivität ermittelt und die Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Eigenschaften beurteilt.

Anhand der Ergebnisse der photokatalytischen und mechanischen Analysen wurde die Alternative 3 für

| | Vor Polieren [%] | Nach Polieren [%] |
|---------------|------------------|-------------------|
| Alternative 1 | 41,6 ± 2,0 | 9,7 ± 0,5 |
| Alternative 2 | 41,9 ± 3,7 | 14,7 ± 0,9 |
| Alternative 3 | 13,2 ± 0,1 | 11,6 ± 0,7 |

Tab. 8: Mittlerer NO-Abbau im Zeitraum 15-60 Minuten des entwickelten Abstreumaterials

die Untersuchungen auf der Einbaustrecke festgelegt. Dies lässt sich folgendermaßen begründen:

- Alternative 3 ist im Vergleich zu den anderen Alternativen leicht herzustellen.
- Die Alternativen 1 und 2 weisen zwar vor der Polierbeanspruchung höhere NO-Abbauraten auf, diese jedoch sind nicht von Dauer, da das TiO₂ auf den Gesteinskuppen schnell abgetragen wird.
- Alternative 3 hat auf langfristige Sicht eine höhere NO-Eliminierung als Alternative 1.
- Alternative 2 weist zwar langfristig einen besseren NO-Eliminierungseffekt auf, jedoch liegt die Kornformkennzahl nach DIN EN 933-4 bei 49. Die Basaltlavakörner mit schlechter Kornform besitzen einen wesentlich geringeren Widerstand gegen Schlagzertrümmerung und Polierbeanspruchung als gemäß Regelwerk vorgeschrieben. Es muss daher bedacht werden, dass ein Ausschluss schlecht geformter Körner per Hand in der Praxis im Rahmen einer großen Baumaßnahme nur schwer umzusetzen ist.
- Alternative 3 besitzt eine höhere Griffigkeit als die anderen Alternativen (siehe Tabelle 7).

Vor dem Einbau wurde der Untergrund der instituts-eigenen Einbaustrecke zunächst gereinigt und für den Einbau präpariert. Danach wurde das angelieferte Asphaltmischgut mithilfe eines Fertigers auf die Strecke aufgetragen. In den anschließenden Walzvorgängen wurde das eingebaute Mischgut dreimal gewalzt. Auf der Einbaustrecke wurde nachfolgend Epoxidharz aufgestrichen und die TiO₂-haltigen Körner und Diabas im Massenverhältnis von 1:1 in den mittigen Bereich der Einbaustrecke aufgestreut und mit der Walze angedrückt. Nach dem Aushärten des verwendeten Klebstoffes wurde das überschüssige Abstreumaterial entfernt. Die Fotodokumentation für den gesamten Vorgang ist dem Anhang zu entnehmen.

Aus dem abgestreuten Streckenabschnitt wurden vier Bohrkern entnommen, wovon zwei im unpolierten Ausgangszustand blieben. Die beiden anderen wurden in Beton eingebettet und einer Polierbeanspruchung in der ARTe unterzogen (siehe Bild 81). Aus den polierten Probekörpern wurden zwei Scheiben mit den Maßen 100 x 50 x 10 mm geschnitten und an das Fraunhofer IME für die Messung der NO-Eliminierung übergeben.

Die Messungen der NO-Abbauraten sowohl vor als auch nach der Polierbeanspruchung wurden in Bild 82 dargestellt. Die NO-Abbauwerte lagen in der gleichen Größenordnung, wie für die im Labor erzeugten Proben der Alternative 3 (siehe Kapitel 8.1.3). Im Gegensatz zu diesen Proben wiesen die Proben aus der Versuchsstrecke allerdings einen Unterschied in den NO-Abbauraten sowohl vor als auch nach der Polierbeanspruchung auf. Unpoliert wurde eine NO-Abbauraten von 25,2 % gemessen, nach der Polierbeanspruchung eine geringere



Bild 81: Bohrkern aus der Einbaustrecke nach 300 Minuten Polierdauer

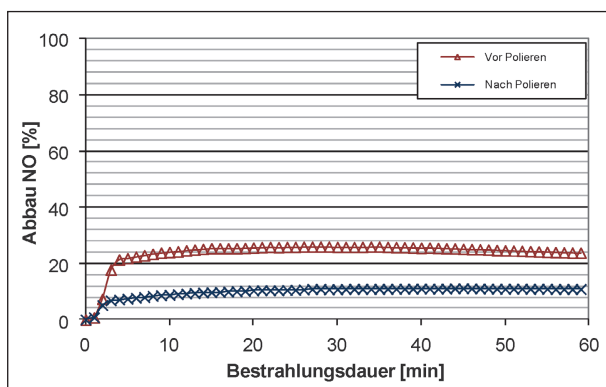


Bild 82: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung (Alternative 3 aus der Einbaustrecke)

NO-Abbauraten von 10,7 %. Die Polierbeanspruchung konnte also bei diesen Proben einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität ausgeübt haben.

Alternative 3 aus der Einbaustrecke wies eine höhere NO-Abbauraten als die im Labor hergestellten Asphaltplatten auf (vgl. Bild 79 und Bild 82). Dies lag zum einen an der Genauigkeit der Messmethode, bei der mit Abweichungen bis zu 10 % zu rechnen war. Zum anderen konnte die Oberflächenstruktur mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät im Labor anders sein als die mit dem Fertiger sowie der Walze auf der Einbaustrecke. Dies führte dazu, dass die Asphaltproben mit dem Abstreumaterial unterschiedlich bedeckt wurden und mit demselben Abstreumaterial leicht unterschiedliche Abbauraten resultieren.

Bei der Interpretation der Messergebnisse sollte zunächst die Genauigkeit der Messmethode bedacht werden, bei der erfahrungsgemäß mit Abweichungen von bis zu 10 % zu rechnen ist. In dem speziellen Fall muss ferner berücksichtigt werden, dass die Messungen vor und nach der Polierbeanspruchung an unterschiedlichen Proben durchgeführt wurden. Da es sich um Proben mit abgestreuter Oberfläche mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät im Labor oder mit dem Fertiger sowie der Walze auf der Einbaustrecke handelt, konnte es durchaus passieren, dass aufgrund

- unterschiedlicher Oberflächenstruktur,
- unterschiedlichem Anteil von photokatalytisch aktiven Gesteinskörnern oder
- unterschiedlicher Walzvorgänge

die Proben unterschiedlich mit dem Abstreumaterial bedeckt wurden und die gemessenen Abbauraten somit gewissen Schwankungen unterliegen.

8.4 Bilanzierung des Stickstoffs aus den Messungen der photokatalytischen Aktivität

Während der Messung der photokatalytischen Aktivität wurden die Konzentrationen an NO und NO₂ kontinuierlich bestimmt. Im Anschluss an jede Messung wurden die Proben mit Wasser gespült. Anhand der NO- und NO₂- Konzentrationen in der Gasphase sowie der Nitrat- und Nitrit-Konzentrationen in dem Spülwasser wurden für die Messungen

der photokatalytischen Aktivitäten Stickstoffbilanzen, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, aufgestellt.

Mit ungestörten Stickstoffbilanzen können die Messungen der photokatalytischen Aktivitäten kontrolliert werden, da der Stickstoff, der nicht gasförmig als NO oder NO₂ detektiert wurde in fester Form als Nitrat oder Nitrit vorliegen sollte.

Die Ergebnisse der Stickstoffbilanzierung für die Proben aus der Hauptuntersuchung wurden in Tabelle 9 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden dort die zugehörigen NO-Abbauraten angegeben. Diese konnten nur näherungsweise mit den Stickstoffmengen, die in NO und NO₂ gefunden wurden, korreliert werden, da für die NO-Abbauraten nur Werte in der stationären Phase der Messung ($t > 15$ min) berücksichtigt wurden, während die Stickstoffmengen in NO und NO₂ für die Stickstoffbilanz über die gesamte Messdauer berücksichtigt werden müssen.

Gravierender war allerdings die Feststellung, dass für die meisten Proben deutlich zu hohe Wiederfindungswerte ermittelt wurden. Den Ausgangswert für die Bilanzierung bildeten 37,5 µg Stickstoff, die als NO während der Messung eingeleitet wurden. Signifikant höhere Werte für den insgesamt gefundenen Stickstoff sind normalerweise die Folge von Kontaminationen durch Nitrit und Nitrat, die aus der Probe herausgelöst werden. Das zeigten auch die hier vorliegenden Messergebnisse.

Die Proben der Alternativen 1 und 2 zeigten eine bessere Übereinstimmung mit dem Erwartungswert als die Proben der Alternative 3 und aus der Einbaustrecke. Die Ursache hierfür wurde in der Probenmatrix vermutet. Die Proben der Alternativen 1 und 2 bestanden aus Gesteinskörnern in reiner Epoxidharzmatrix, während bei Proben der

Alternative 3 und der Einbaustrecke zusätzlich Asphalt in der Matrix vorhanden war. Aus dem Asphalt wurden offensichtlich, bezogen auf die Messung, hohe Mengen an Nitrit und vor allem Nitrat herausgelöst. Genauer betrachtet waren bei den Proben der Alternativen 1 und 2 vor allem die Stickstoffbilanzen der Proben nach der Polierbeanspruchung signifikant höher als erwartet. Daher wird vermutet, dass durch den Reifenabrieb während des Polierens eine Kontamination der Proben stattgefunden hatte. Dieser Hypothese widerspricht zwar die Stickstoffbilanz der polierten Probe von Alternative 3, dort weist aber bereits die unpolierte Probe eine so hohe Kontamination auf, dass dieser Effekt möglicherweise überlagert wurde. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die aufgestellte Stickstoffbilanzierung nicht als Kontrolle der NO-Abbaumessungen verwendet werden konnte.

Alternativen zur Bestimmung des gebildeten Nitrits und Nitrats als direkte Kontrolle der Messung des photokatalytischen NO-Abbaus gibt es nicht. Es existieren weitere Verfahren mit denen die photokatalytische Aktivität von Oberflächen gemessen werden kann. Dabei wird die photokatalytische Aktivität zumeist anhand des Abbaus von organischen Verbindungen, wie Fettsäuren oder des Farbstoffes Metylenblau bestimmt. Diese Methoden haben aber keinen unmittelbaren Zusammenhang zum photokatalytischen NO-Abbau, da es sich um gänzlich verschiedene Substanzen handelt und daher entsprechend stark abweichende Messverfahren eingesetzt werden.

Eine weitere Funktion der Stickstoffbilanzierung war die Möglichkeit einer Umweltrisikoausschätzung, die sich durch die Anwendung des photokatalytisch aktiven Straßenbelags ergeben würde.

| | NO-Abbau [%] | N in NO [µg] | N in NO ₂ [µg] | N in Nitrit [µg] | N in Nitrat [µg] | Summe N [µg] | Wiederfindung N [%] |
|-------------------------|--------------|--------------|---------------------------|------------------|------------------|--------------|---------------------|
| Alternative 1 unpoliert | 41,6 | 27,7 | 0,4 | 6,6 | 6,5 | 41,1 | 109,6 |
| Alternative 1 poliert | 9,7 | 36,5 | 0,4 | 6,5 | 5,8 | 49,1 | 130,9 |
| Alternative 2 unpoliert | 41,9 | 22,8 | 0,7 | 6,5 | 6,1 | 36,2 | 96,4 |
| Alternative 2 poliert | 14,7 | 31,8 | 0,0 | 6,7 | 5,1 | 43,6 | 116,2 |
| Alternative 3 unpoliert | 13,2 | 32,8 | 0,4 | 12,4 | 36,8 | 82,4 | 219,5 |
| Alternative 3 poliert | 11,6 | 34,3 | 0,4 | 6,9 | 4,8 | 46,4 | 123,6 |
| Einbaustrecke unpoliert | 25,2 | 28,3 | 0,5 | 10,6 | 141,6 | 181,0 | 482,5 |
| Einbaustrecke poliert | 10,7 | 33,3 | 0,4 | 7,2 | 173,1 | 213,9 | 570,2 |

Tab. 9: Ergebnisse der Stickstoffbilanzierung aus Messungen der photokatalytischen Aktivitäten

Das Umweltrisiko ergibt sich dabei aus dem Eintrag der Transformationsprodukte Nitrat und Nitrit ins Oberflächen- oder Grundwasser über den Niederschlag.

Auch für eine solche Abschätzung waren die in der Stickstoffbilanzierung erhaltenen Ergebnisse ungeeignet, da der maximale durch die Photokatalyse verursachte Eintrag durch die Annahme eines vollständigen NO-Abbaus nach oben hin begrenzt war.

Das Umweltrisiko konnte auch ohne die Verwendung tatsächlicher Messwerte abgeschätzt werden. Hierbei wurden gemittelte Spitzenwerte der Umweltkonzentrationen von NO und NO₂, dazu die maximalen Abbauraten und damit eine maximale Bildung von Transformationsprodukten angenommen und am Beispiel von Nitrat eingesetzt. Für den Ansatz wurden dauerhafte NO- und NO₂-Konzentrationen von jeweils 0,1 ppm (NO: 134 µg/m³, NO₂: 205 µg/m³) angenommen. Diese Konzentrationen entsprechen gemittelten Spitzenwerten, die an verkehrsbelasteten Standorten auftreten. Die real auftretenden Konzentrationen liegen im Durchschnitt deutlich darunter. Damit ergab sich für den Ansatz eine Gesamt-Stickoxidkonzentration von 0,2 ppm. Wenn diese Stickoxide vollständig zu Nitrat abgebaut werden, entstehen unter Berücksichtigung optimaler Reaktionsbedingungen, wie in der Messzelle nach ISO 22197-1 vorliegen, etwa 6,6 mg Nitrat pro Stunde und m² photokatalytisch aktiver Fläche. Bei 12 h Tageslicht ergäbe sich daraus eine Nitratmenge von etwa 80 mg, was im Jahr 30 g pro m² photokatalytisch aktiver Fläche bedeuten würde. Bei einer jährlichen Niederschlagsmenge von 700 L/m² ergibt sich hieraus eine Nitratkonzentration von 40 mg/L. Dieser Wert ist unterhalb des Trinkwassergrenzwertes von 50 mg/L. Unter der Berücksichtigung, dass in städtischen, verkehrsnahen Gebieten nur etwa 10 % der Fläche zur Verkehrsfläche gehören, die photokatalytisch ausgerüstet werden könnte, ergeben sich für die Nitratkonzentrationen bezogen auf die Gesamtfläche Werte von 4 mg/L. Selbst bei einer Abschätzung, die sehr hohe Nitratbildung unterstellt liegt die Nitratkonzentration, die auf einen Eintrag durch photokatalytisch aktive Straßenoberfläche zurückgeführt werden könnte also deutlich unterhalb des Grenzwertes für Trinkwasser.

9 Zusammenfassung

Unsere Atmosphäre wird in immer stärkerem Ausmaß mit NO_x (NO und NO₂) belastet. Eine Möglichkeit zur Stickoxidreduktion bietet der Einsatz von Titandioxid (TiO₂). Durch Titandioxid kann NO_x unter UV-Licht durch Oxidation zersetzt werden und bei vollständiger Mineralisierung bilden sich aus Stickoxiden wasserlösliche Nitrate. Da über 40 % der gesamten Emissionen von Stickoxiden in Deutschland aus dem Straßenverkehr stammen, war das primäre Ziel dieses Forschungsvorhabens daher, TiO₂-Partikel auf die Straßenoberfläche aufzubringen, um das durch die Abgase des Kraftfahrzeugs emittierte NO_x möglichst schnell und effektiv abzubauen.

Da das Titandioxid durch Oxidation das Bitumen angreift und zersetzt und eine Verträglichkeit von Bitumen und Titandioxid nach gegenwärtigem Kenntnisstand ausgeschlossen ist, wurde im Rahmen dieses Forschungsprojektes ein Verfahren entwickelt, bei dem Titandioxid nicht dem Bitumen zugegeben, sondern im Abstreumaterial vermischt und auf die Fahrbahnoberfläche aufgebracht wird. Daraus ergeben sich folgende Vorteile:

- Die TiO₂-Partikel müssten nicht in der gesamten Deckschicht, sondern lediglich an der Oberfläche verwendet werden, sodass der teure Rohstoff TiO₂ effektiv und wirtschaftlich eingesetzt wird.
- Die TiO₂-Partikel im Abstreumaterial stehen „im direkten Kontakt“ mit dem NO_x aus den Abgasen und kann somit die volle Wirksamkeit entfalten.
- Selbst bei Materialverlust infolge von Polierprozessen würde immer wieder eine TiO₂-haltige Oberfläche entstehen, sodass ein kontinuierlicher photokatalytischer Prozess sichergestellt ist.

9.1 Voruntersuchungen

Im Rahmen der Voruntersuchungen wurden insgesamt acht TiO₂-Produkte (VU0 bis VU7, die Probe VU0 dient als Referenzvariante und wurde aus einer kommerziell erhältlichen, photokatalytisch aktiven Zementmischung hergestellt.) ausgewählt und auf ihre photokatalytische Aktivität bezüglich eines NO-Abbaus untersucht. Zusätzlich wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die photokatalytische Aktivität näher betrachtet.

9.1.1 Differenzierung verschiedener TiO₂-Produkte

Die Auswahl der zu untersuchenden TiO₂-Produkte erfolgte anhand der Kriterien:

- photokatalytische Wirksamkeit,
- Marktrelevanz und
- Spreizung in den Charakteristika (Korngröße, Modifikation, Zusammensetzung etc.).

Mit den ausgewählten TiO₂-Produkten wurden Probekörper mit den Abmessungen 100 x 50 x 10 mm³ in Anlehnung an DIN EN 196-1 hergestellt und dann hinsichtlich ihrer photokatalytischen Eigenschaften mittels der Testapparatur des Fraunhofer-Instituts für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie (IME) analysiert.

Anhand der Ergebnisse des NO-Abbaus konnte festgestellt werden, dass alle Proben einen NO-Abbau zeigen, wobei ein großer Unterschied in den Abbauraten zwischen 14 % und 67 % bei den acht TiO₂-Varianten beobachtet wurde. Bezüglich ihrer photokatalytischen Aktivität konnten die Varianten in drei Gruppen unterteilt werden. Die Proben VU3 und VU4 zeigten die geringste photokatalytische Aktivität. Die NO-Abbauraten bewegten sich bei ca. 15 %. Mit 30 – 40 % NO-Abbau lagen die Proben VU1 und VU2 im mittleren Bereich, beide noch deutlich unter der Referenzprobe VU0 mit einer Abbaurate von ca. 60 %. Die höchsten NO-Abbauraten zeigten die Proben VU5, VU6 und VU7. Die Abbauraten dieser Proben lagen im Bereich der Referenz oder etwas darüber.

9.1.2 Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die photokatalytische Aktivität des TiO₂

Die NO-Messungen an den Probekörpern mit variierendem Titandioxidgehalt zeigten auf, dass die photokatalytische Aktivität von der Menge des TiO₂-Partikel im Probekörper signifikant beeinflusst und mit erhöhtem Titandioxidgehalt näherungsweise proportional zunimmt. Des Weiteren hängt die photokatalytische Aktivität von der Bestrahlungsintensität der NO-Messung ab: Je stärker die Bestrahlungsenergie der NO-Messung ist, desto schneller kann NO abgebaut werden.

Die Varianten mit einem sehr feinen Titandioxid (VU1 und VU2) bargen die Gefahr, dass die Titandioxidpartikel agglomerieren und daher nicht gleich-

mäßig verteilt im Mörtel wirken können. Der Grad der Dispergierung war vor allem vom Herstellungsprozess abhängig. Um diese herstellungsbedingten Einflüsse zu ermitteln, wurden weitere Probekörper der Varianten VU1 und VU2 unter Variation folgender Einflussfaktoren hergestellt:

- Mischdauer,
- Mischkinematik und
- Art der Homogenisierung bzw. Zugabereihenfolge der Mischungskomponenten.

Anhand der Ergebnisse konnten grundsätzlich nachfolgende Feststellungen gemacht werden:

- Mit längerer Mischzeit können die TiO₂-Partikel besser im Mörtel homogenisiert werden. Dies hat eine signifikant zunehmende photokatalytische Aktivität zur Folge, sodass die Mischzeit einen bestimmenden Einfluss auf die photokatalytische Aktivität der hergestellten Mörtelproben besitzt.
- Durch den Vergleich der mit unterschiedlichen Mischprozeduren erstellten Mörtelproben wurde gezeigt, dass der Einfluss der Mischkinematik auf die Messergebnisse nicht als signifikant einzustufen ist.
- Der Einfluss der Art der Homogenisierung auf die photokatalytische Aktivität, ob die TiO₂-Partikel besser im Wasser oder im Zement homogenisiert werden, ist nicht eindeutig belegbar. Der Unterschied zwischen den Varianten hinsichtlich der mittleren NO-Abbauwerte beträgt nur bis zu 3,5 % und liegt im Bereich der Messschwankung des Prüfverfahrens.

9.2 Hauptuntersuchungen

Basierend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde die TiO₂-Variante UV7 für die Hauptuntersuchungen ausgewählt, die die besten Ergebnisse hinsichtlich der NO-Eliminierung lieferte.

9.2.1 Herstellung und Untersuchungen abgestreuter Asphaltplatten im Labor

Zur Entwicklung einer TiO₂-haltigen Gesteinskörnung, die als Abstreumaterial auf Asphaltdeckschichten verwendet werden kann und hier eine dauerhafte NO_x-reduzierende Wirkung entfalten

soll, wurden die folgenden drei Konzepte hinsichtlich ihrer praktischen Umsetzbarkeit in den Hauptuntersuchungen näher untersucht:

- Alternative 1: Ummantelung/Beschichtung von Gesteinskörnern mit TiO_2 ,
- Alternative 2: Verfüllung poröserer Basaltlava mit TiO_2 und
- Alternative 3: Herstellung TiO_2 -haltiger Mörtelkörner.

Die Herstellungsprozesse und die Zusammensetzung der drei genannten Alternativen wurden hinsichtlich der Festigkeit, des Polier- und Verschleißwiderstands durch systematische Untersuchungen optimiert, sodass die gemäß den Regelwerken an das Abstreumaterial gestellten Anforderungen eingehalten werden können:

- Schlagzertrümmerungsprüfung nach DIN EN 1097-2 (Richtwert: SZ_{18}),
- Polierwert (PSV) nach DIN EN 1097-8 (Richtwert: 51) und
- Widerstand gegen Frost-Tau-Wechsel nach DIN EN 1367-1 (Richtwert: F_1).

Die TiO_2 -modifizierte Abstreukörner wurden dann auf einer Asphaltunterlage mit den Abmessungen $320 \times 260 \text{ mm}^2$ sowie einer Höhe von 40 mm aufgestreut. Die Asphaltplatte wurde sowohl im Labor im Walzsektor-Verdichtungsgerät nach TP Asphalt-StB hergestellt als auch aus der institutseigenen Einbaustrecke entnommen. Es wurde darauf geachtet, dass alle Platten einheitliche, praxisadäquate Ausgangseigenschaften besitzen. Die Platten wurden mit Epoxidharz bestrichen und die TiO_2 -haltigen Gesteinskörnungen in Anlehnung an ZTV Asphalt-StB 07 aufgestreut, angedrückt und das überschüssige Abstreumaterial entfernt. Die hergestellten, abgestreuten Asphaltplatten wurden dann einer polierenden Beanspruchung in der ARTe unterzogen und hinsichtlich der Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Eigenschaften analysiert.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die in den Hauptuntersuchungen gewonnenen Daten mit denen der Voruntersuchung nicht mehr direkt vergleichbar sind. Aufgrund der Tatsache, dass in den Hauptuntersuchungen die Messungen größtenteils mit gebrochenem Material durchgeführt wurden und die zu vermessenden Proben unterschiedlichen Belastungen ausgesetzt wurden,

deren Einfluss auf die Photokatalyseaktivität unbekannt war, müssten die eingesetzten Messbedingungen, inklusive der Strahlungsintensität, flexibel an die jeweils vorliegende Probe angepasst werden.

- Für Alternative 1 wurde ein Diabas ausgewählt und mit TiO_2 -Variante VU7 umhüllt. Der Diabas erfüllt alle Anforderungen, die gemäß TL Gestein-StB 04 an das Abstreumaterial gestellt werden. Die dauerhafte photokatalytische Wirksamkeit wurde überprüft, indem die Probenplatten einer 5-stündigen Polierdauer in der ARTe unterzogen werden und die Veränderung des NO-Abbaus durch diese Beanspruchung ermittelt wurde. Für die unpolierten Gesteinskörner wurde eine mittlere NO-Abbaurrate von ca. 41,6 % erreicht. Im Vergleich dazu wiesen die polierten Gesteinskörner deutlich geringere Abbauraten auf, die bei 9,7 % lagen. Hauptursache für die verminderte photokatalytische Aktivität war die Tatsache, dass durch die Polierbeanspruchung die TiO_2 -Partikel von den Gesteinskuppen entfernt wurden.
- Bei der Verfüllung der porösen Basaltlava mit TiO_2 -haltigem Mörtel wurde durch Mikroskopie festgestellt, dass bei Basaltlava die meisten inneren Luftporen geschlossen und von der Oberfläche aus nicht zugänglich waren. Das meiste TiO_2 setzte sich nur auf der Oberfläche ab. Mit Unterdruck und Optimierung der Viskosität des Bindemittels (Mörtel aus Zement und Wasser) konnte nur ein sehr geringer Teil des TiO_2 in die Hohlräume einfließen. Vor dem Polieren lag die gemittelte NO-Abbaurrate bei ca. 41,9 %, welche nach dem Polieren auf ca. 14,7 % absank. Die photokatalytische Wirkung ließ also – analog zur vorherigen Variante – stark nach. Die Ursachen hierfür waren die Verluste des TiO_2 -haltigen Mörtelfilms durch einen klassischen Poliereffekt der Gesteinskuppen. Allerdings wies die Alternative 2 noch höhere NO-Abbauraten auf als Alternative 1. Mittels Mikroskopie wurden noch viele TiO_2 -Partikel in den Hohlräumen auf der stets rauen Oberfläche der Basaltlava beobachtet. Diese Partikel wurden vermutlich sehr gering bis gar nicht durch die Reifen beansprucht.
- Bei der Alternative 3 wurde vom projektbegleitendem Betreuer Ausschuss beschlossen, eine Mischung von titandioxidhaltigen Körnern in der Kornklasse 2/4 mm und schlag- und verschleißresistenten natürlichen Körnern (z. B. Diabas) in

der Kornklasse 4/5 mm herzustellen, um einen ausreichenden Widerstand gegen Schlagzertrümmerung sicherzustellen. Die mechanische Beanspruchung sollte von herausragenden Diabasen aufgenommen werden, die stabilisierend auf die photokatalytisch aktiven Gesteinskörner wirken. Die NO-Abbauraten lagen vor dem Polieren bei etwa 13 % und danach 11,6 %, sodass die NO-Eliminierung durch die Polierbeanspruchung sehr gering beeinflusst wurde. Die NO-Abbauraten vor der Polierbeanspruchung waren niedriger, als bei den Alternativen 1 und 2, was auf den Anteil des photokatalytisch nicht aktiven Diabases zurückzuführen war. Im Gegensatz zu den oben genannten Alternativen besaß Alternative 3 einen wesentlichen Vorteil, nämlich dass Titandioxid nicht nur auf der Oberfläche der Körner sondern auch in den Körnern war. Durch die Polierbeanspruchung wurde zwar die oberste Schicht der Körner ständig abgefahren, jedoch kommen immer noch Titandioxidpartikel zum Vorschein, die die photokatalytische Aktivität sicherstellen.

Zusätzlich zur Erfassung der photokatalytischen Eigenschaften wurde noch überprüft, ob die hergestellten Probekörper auch die verkehrssicherheitsrelevanten Eigenschaften aufweisen. Die polierten Probekörper wurden daher noch hinsichtlich der Griffigkeit untersucht.

Durch die Polierbeanspruchung wurden viele herausragende Spitzen der Gesteinskörner stark abgetragen und die Mikrotextur damit geglättet. Die Griffigkeit (mittels dem SRT-Pendel gemessen) fiel bis zum Ende der Polierbeanspruchung ständig ab. Nach dem Polieren wiesen drei Varianten allerdings noch die SRT-Werte zwischen ca. 65 und 73 auf, die die Anforderungswerte im Regelwerk [FGSV, 2012] deutlich übertrifft. Die Ausflusszeit blieb hingegen während des Poliervorgangs erwartungsgemäß nahezu konstant und liegt mit ca. 1 Sekunde deutlich unter dem Richtwert von 30 Sekunden gemäß Regelwerk, da abgestreute Oberflächen im Allgemeinen kein Drainageproblem aufweisen.

9.2.2 Dauerhaftigkeit der photokatalytischen Aktivität abgestreuter Asphaltplatten aus Einbaustrecke

Um die Ergebnisse der Hauptuntersuchungen hinsichtlich der Praxistauglichkeit zu überprüfen, wurde anhand der Ergebnisse der photokatalytischen

und mechanischen Analysen die Alternative 3 für die Untersuchungen auf der institutseigenen Einbaustrecke ausgewählt. Dies lässt sich nachfolgend begründen:

- Alternative 3 ist im Vergleich zu den anderen Alternativen leicht herzustellen.
- Die Alternativen 1 und 2 weisen zwar vor der Polierbeanspruchung höhere NO-Abbauraten auf, jedoch sind diese nicht von Dauer, da das TiO_2 auf den Gesteinskuppen schnell abgetragen wird.
- Alternative 3 besitzt auf langfristige Sicht eine höhere NO-Eliminierung als Alternative 1. Alternative 2 weist zwar langfristig einen besseren NO-Eliminierungseffekt auf, jedoch liegt die Kornformkennzahl nach DIN EN 933-4 bei 49. Die Basaltlavakörner mit schlechter Kornform besitzen einen wesentlichen geringeren Widerstand gegen Schlagzertrümmerung und Polierbeanspruchung als die Richtwerte gemäß Regelwerke. Es muss daher darauf geachtet werden, dass eine Eliminierung der Körner mit schlechter Kornform per Hand in der Praxis im Rahmen einer großen Baumaßnahme schwierig umzusetzen ist.
- Alternative 3 weist eine höhere Rauheit als die anderen Alternativen auf.

Der Einbau des Asphaltes erfolgte nicht im Laboratorium mit dem Walzsektorverdichter oder ähnlichen Verdichtungsgeräten, sondern mit einem Asphaltfertiger und einer Walze. Anschließend wurden Probekörper aus der Einbaustrecke entnommen, in Betonplatten eingebettet und einer Polierbeanspruchung in der ARTe unterzogen. An den polierten Probekörpern wurde die Messung der NO-Eliminierung durchgeführt.

Die NO-Abbauwerte lagen im gleichen Bereich, wie sie für die im Labor erzeugten Proben der Alternative 3 bestimmt wurden. Im Gegensatz zu diesen Proben wiesen die Proben aus der Ausbaustrecke allerdings einen Unterschied in den NO-Abbauraten vor und nach der Polierbeanspruchung auf. Unpoliert wurde eine NO-Abbauraten von 25,2 % gemessen, während nach der Polierbeanspruchung eine geringere NO-Abbauraten von 10,7 % bestimmt wurde. Die Polierbeanspruchung hatte also bei diesen Proben einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität ausgeübt.

Alternative 3 aus der Einbaustrecke weist eine um 12 % höhere NO-Abbauraten als die im Labor hergestellten Asphaltplatten auf. Dies lag zum einen an der Genauigkeit der Messmethode, bei der mit Abweichungen bis zu 10 % zu rechnen ist. Zum anderen konnte die Oberflächentextur mit dem Walzsektor-Verdichtungsgerät im Labor anders sein als die mit dem Fertiger sowie der Walze auf der Einbaustrecke. Dies führte dazu, dass die Asphaltproben mit dem Abstreumaterial unterschiedlich bedeckt wurden und mit demselben Abstreumaterial leicht unterschiedliche Abbauraten resultierten.

9.3 Schlussfolgerung

Im Rahmen des Forschungsprojektes wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, TiO_2 auf die Straßenoberfläche aufzubringen. Unterschiedliche Abstreumaterialien wurden im Labor hergestellt, getestet, und abschließend auf ihrer Tauglichkeit für den Einsatz in Praxis geprüft. Als Ergebnis kann festgehalten werden, dass mit dem erarbeiteten Verfahren und für die hier untersuchten Abstreumaterialien ein langfristiger NO-Abbau auf Asphaltstraßen durch den Einsatz der TiO_2 -Partikel mit photokatalytischen Eigenschaften erzielbar ist. Damit ist ein wichtiger Schritt hin zur Herstellung des umweltfreundlichen Straßenbelags mit photokatalytischer NO_x -Eliminierung genommen.

Ausgehend von den erzielten Ergebnissen wäre es wünschenswert die NO-Abbauraten des hergestellten Abstreumaterials zu vergrößern. Hierzu bietet sich vor allem eine Erhöhung des Katalysatorgehaltes von 4 % auf 10 % an. Erste Experimente hierzu haben bereits im Rahmen der vorliegenden Studie vielversprechende Ergebnisse geliefert. Die höheren TiO_2 -Gehalte führten zu höheren NO-Abbauraten, ohne dabei die mechanischen Eigenschaften des Materials nachteilig zu beeinflussen. Bezogen auf die Kosten entsprechender Baumaßnahmen bewegen sich die Mehrkosten einer photokatalytischen Ausstattung, unabhängig ob mit 4 % oder 10 % Katalysatorgehalt, im einstelligen %-Bereich. Ferner sollte ein möglicher Einfluss der Photokatalyse auf das verwendete Epoxidharz untersucht werden. Hierzu müssten entsprechende Asphaltproben mit und ohne Photokatalysator zunächst einer künstlichen oder natürlichen Bewitterung ausgesetzt werden und anschließend mechanisch belastet werden.

Bezüglich der Bestimmung von NO-abbauraten im Labormaßstab ergaben sich aus den erzielten Messergebnissen ebenso neue Fragestellungen. Die eingesetzte Messmethodik, in Anlehnung an die ISO 22197 Richtlinie ist im engeren Sinne nicht für gebrochene und abgestreute Oberflächen ausgelegt. Daher wäre es sinnvoll und interessant die Messmethodik in dieser Hinsicht detaillierter zu untersuchen und bei Bedarf zu modifizieren.

9.4 Ausblick

Die Messungen der Proben aus der Voruntersuchung zeigten vom Alterungszustand abhängige NO-Abbauraten. Es war zwar bekannt, dass photokatalytisch aktive Betonproben aufgrund des lebendigen Trägermaterials ihre photokatalytische Aktivität verändern, es fehlen allerdings bisher systematische Untersuchungen, die diese Veränderungen in Zusammenhang mit den Veränderungen im Trägermaterial (Beton) bringen würden. Mithilfe solcher Untersuchungen wäre es möglich, Betonmischungen gezielt für den Einsatz im Photokatalysebereich zu optimieren.

Unter Berücksichtigung der Unverträglichkeit zwischen TiO_2 und Bitumen kann zur Sicherstellung eines dauerhaften Haftverbundes zwischen Abstreumaterial und Unterlage (Asphaltdeckschicht) Epoxidharz verwendet werden. Das in diesen Untersuchungen verwendete Epoxidharz ist ein kostenintensives Material und eignet sich daher nur bedingt für die Anwendung bei den Baumaßnahmen, bei denen durch eine großflächige Anwendung ein hoher Bedarf an Bindemittel entsteht. Das Bindemittel muss daher hinsichtlich der Kosten und unter Gewährleistung der Verklebungskraft optimiert werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurde die Druckfestigkeit auf Basis des hochfesten Betons optimiert. Trotzdem weisen die verwendeten Gesteinskörner im Vergleich zu natürlichen Gesteinskörnern eine relativ geringe Druckfestigkeit, jedoch einen höheren Schlag-Zertrümmerungswert auf. Eine Möglichkeit zur Erhöhung der Druckfestigkeit kann darin bestehen, die granulierten Körner auf Basis eines ultrahochfesten Betons herzustellen. Dieser ist ein sehr dichter Beton, in dem nur Körner kleiner als 0,5 mm enthalten sind. Jedoch besitzt der Beton mit so feinen Körnern i. A. keinen ausreichenden Verschleiß- bzw. Polierwiderstand, welcher allerdings

für das Abstreumaterial auf der Deckschicht von Straßen eine maßgebliche Eigenschaft darstellt, da wenig verschleißresistente Körner bereits nach einer kurzen Nutzungsdauer nach Verkehrsfreigabe zu stark abgefahren werden können. Es besteht also Forschungsbedarf in diesem Zusammenhang einen Kompromiss zu finden, welcher eine hohe Druckfestigkeit sowie einen ausreichenden Verschleiß- bzw. Polierwiderstand des verwendeten Abstreumaterials sicherstellt.

Im Zuge der Optimierung des umweltfreundlichen Straßenbaus soll die photokatalytische Aktivität der granulierten Körner noch unter Praxisbedingungen geprüft werden. Hierfür kann eine Teststrecke festgelegt werden, auf der die granulierten Körner aufgestreut und die NO-Eliminierungseffekte in situ gemessen werden. Beispielsweise kann eine 1.000 Meter lange Teststrecke in zwei Abschnitte à 500 Meter eingeteilt werden, wobei der erste Abschnitt in seinem Ausgangszustand verbleibt, während der zweite Abschnitt mit granulierten Körnern abgestreut wird. Anhand einer langfristigen Messung der NO-Eliminierungsraten können die ermittelten Werte gegenübergestellt werden und somit die Dauerhaftigkeit der photokatalytische Aktivität der granulierten Körner geprüft werden.

Literatur

- BASALTLAVA: <http://www.mayko.de/natursteine/basaltlava.htm>, Stand 01.05.2012
- BAUM: Stickoxidbelastungen an Straßen unter dem Einfluss besonderer verkehrlicher Ereignisse, FGSV/BMVBW Forschungsberichte Heft 1032, BMVBS, 2010
- BEISTER: Physikalisch-chemische Untersuchungen zur Mineralsierung pharmazeutischer Wirkstoffe an Titandioxid, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2004
- BOLTE: Innovative Baustoffe, Luftschadstoffreduktion mit TioCem[®], BFT 01/2009
- BREDEMEYER: Untersuchungen zur photokatalytischen NO_x-Reduktion in sauerstoffreichen Modell-Abgasen, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Hannover, 2001
- BRUSE, DROLL: Betonbauteile mit photokatalytisch aktivierten Oberflächen – eine Chance zur Reduzierung des NO_x-Gehalts in Städten: Untersuchungsergebnisse und Modellierungsansätze, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2011
- BlmSchV: Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (39. BlmSchV) vom 2. August 2010, 2010
- de BUHR: Untersuchungen zur Eignung von TiO₂ zur photokatalytischen Reinigung von Kraftfahrzeugabgasen, Dissertation, Universität Hannover, 2005
- DIEGMANN; HARTMANN: Vergleich von berechneten Luftschadstoffbelastungen mit gemessenen Luftqualitätsdaten im Straßenraum, Zeitschrift Immissionsschutz, 2. 2006
- DIN EN 1097-1: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 1: Bestimmung des Widerstandes gegen Verschleiß, 2003
- DIN EN 1097-2: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 2: Verfahren zur Bestimmung des Widerstandes gegen Zertrümmerung, 2006
- DIN EN 1097-8: Prüfverfahren für mechanische und physikalische Eigenschaften von Gesteinskörnungen, Teil 8: Bestimmung des Polierwertes, 1999
- DIN EN 12697-33: Asphalt – Prüfverfahren für Heißasphalt – Teil 33: Probestückvorbereitung mit einem Walzenverdichtungsgerät, 2007
- DIN EN 13036-1: Oberflächeneigenschaften von Straßen und Flugplätzen – Prüfverfahren – Teil 1: Messung der Makrotexturtiefe der Fahrbahnoberfläche mithilfe eines volumetrischen Verfahrens, 2010
- DIN EN 13036-3: Oberflächeneigenschaften von Straßen und Flugplätzen – Prüfverfahren – Teil 3: Messung der horizontalen Entwässerung von Deckschichten, 2002
- DIN EN 13036-4: Oberflächeneigenschaften von Straßen und Flugplätzen – Prüfverfahren – Teil 4: Verfahren zur Messung der Griffigkeit von Oberflächen- der Pendeltest, 2011
- DIN EN 1367-1: Prüfverfahren für thermische Eigenschaften und Verwitterungsbeständigkeit von Gesteinskörnungen, Teil 1: Bestimmung des Widerstandes gegen Frost-Tau-Wechsel, 1999

- DIN EN 196-1: Prüfverfahren für Zement, Teil 1: Bestimmung der Festigkeit, 2005
- DÜRING; BÄCHLIN; DÜNNEBEIL; ELLNER; FRIEDRICH; SCHAEFER; SCHÖNEFELD: Tendenzen der NO₂-Belastung im Land Brandenburg von 1997 bis 2020, Zeitschrift Immissionsschutz, 2010
- EUROVIA; NOxer®: Lärm und Abgase absorbierend, Technische Informationen der EUROVIA, 20/2005, <http://www.eurovia.de/>, Stand: 01.10.2010
- F. C. Nüdling Betonelemente GmbH + Co. KG; Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster: Abschlussbericht, Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU), 2010
- FGSV: Merkblatt zur Bewertung der Straßengriffigkeit bei Nässe (MB GRIFF), Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe „Fahrzeug und Fahrbahn“, Köln, 2012
- FUJISHIMA: Titanium dioxide photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2000, 1-21.
- GAIL; BUGSEL: Abgasnachbehandlung bei Kraftfahrzeugen, Fachtagung Luftqualität an Straßen, 5. und 6. März 2008
- GEODIENST: <http://www.geodienst.de/>, Stand: 12.12.2011
- GÖRGEN; LAMBRECHT: Hohe Stickstoffdioxidbelastungen. Können die NO₂-Luftqualitätsgrenzwerte im Jahr 2010 eigenhalten werden? Zeitschrift Immissionsschutz, 2008
- GROSS: Anwendungsmöglichkeiten photokatalytischer Beschichtungen im Bereich von Gebäudefassaden, Nanotecture 2006
- HÜSKEN; HUNGER: Eine vergleichende Untersuchung von luftreinigenden Betonprodukten, BFT 04/2008
- HÜSKEN; HUNGER: Photokatalytische Betonprodukte, Praktische Anwendung und Modellierung, BFT 12/2009
- Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg (IFEU): Zukünftige Entwicklung der NO₂-Emissionen des Verkehrs und deren Auswirkung auf die Luftqualität in baden-württembergischen Städten, Im Auftrag des Umweltministeriums Baden-Württemberg, Heidelberg 2007
- 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 acid, 2008
- JUENGSUWATTANANON; RUJITANAROJ; SUPAPHOL; PIMPHA; MATZUZAWA: Preparation of Ultrafine TiO₂ Nanofibers and Their Application in Removal of NO_x in Air, Materials Science Forum Vol. 569 (2008) pp. 25-28, Trans Tech Publications, Switzerland
- JUSCHKUS: Superzweig TiO₂ – Umweltschutz mit Nanotechnologie, RKW Kompetenzzentrum, http://www.rkw.de/fileadmin/media/Dokumente/Mitarbeiter/2008_MA_Superzweig-TiO.pdf, Stand: 2008
- KESSLER; SCHOLZ; AHRENS; NIEDERAU: Anstieg des NO₂/NO_x-Verhältnisses an Luftmessstationen in Baden-Württemberg zwischen 1995 und 2005, Zeitschrift Immissionsschutz, 2007
- KLARE: Möglichkeiten des photokatalytischen Abbaus umweltrelevanter Stickstoffverbindungen unter Einsatz von TiO₂, Dissertation, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 1999
- KRUTZSCH; EIGENBERGER: Herausforderungen und Lösungsansätze für die Abgasnachbehandlung künftiger Dieselmotoren, Chemie Ingenieur Technik 2006, 78, No. 9
- LAHL: Hohe NO₂-Belastungen: Für Dieselabgase weiterhin Handlungsbedarf, Technischer Kongress VDA, 2008
- MITORAJ; KISCH: Zur Natur von Stickstoff-modifiziertem Titandioxid für die Photokatalyse mit sichtbarem Licht, Angew. Chem. 2008, 120, 10123-10126
- RABL: Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, www.bayern.de/lfu, April 2003
- RENKEN: Vergleich der mechanischen Eigenschaften von mittels Walz-Sektor-Verdichtungsgerät und Lamellen-Verdichtungsgerät hergestellten Asphaltprobeplatten; Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik; Heft 821, 2001

- RICHARD: Wirksamkeit und Effizienz kommunaler Maßnahmen zur Einhaltung der EG-Luftqualitäts- und -Umgebungslärmrichtlinie, Kolloquium Luftqualität an Straßen 2011
- RKW: Nanotechnologie am Bau, RWK Rationalisierungs- und Innovationszentrum der Deutschen Wirtschaft e. V. Kompetenzzentrum, Fachinfo 2010-1
- SAKAMAKI; MURATA; KOGOSHI: NO_x removal using DBD with urea solution and plasma treated TiO₂ photo catalyst, Tokyo University of Science, Paper 2C3, ICESP X – Australia 2006
- SCHMIDT: Alternative Anwendung zum Griffigkeitsmessverfahren SKM durch das kombinierte Griffigkeitsverfahren mit SRT-Pendel und Ausflussmesser. Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik. 2009, Heft 1026, 2009
- SCHOLZ: Immissions-und Emissionsentwicklung bei Stickstoffoxiden, [http://www.karlsruhe.de/b3/natur_und_umwelt/umweltschutz/luftreinhaltung/luftreinhaltplan/HF_sections/content/ZZkcEU39AhO2D9F/NO₂-Entwicklung.pdf](http://www.karlsruhe.de/b3/natur_und_umwelt/umweltschutz/luftreinhaltung/luftreinhaltplan/HF_sections/content/ZZkcEU39AhO2D9F/NO2-Entwicklung.pdf), Stand: 01.10.2011
- SCHOLZ: NO₂-Immissionsbelastung in Deutschland und Baden-Württemberg, Fachtagung „Herausforderung NO₂-Immissionen – Gesetzgebung, Luftbelastung, Lösungen“, 2010
- SCHULZE: Zur quantitativen Bewertung der Rauheit von Straßenoberflächen in Beziehung zum Reibungswiderstand bei Nässe, Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 103, 1970
- STEIN: On-Board-Reduktionsmittelherstellung zur NO_x-Emissionsminderung bei Dieselfahrzeugen, Dissertation der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2005
- STEINAUER; WANG; STANJEK: CARPET – Continuously Assembled Rollable Polymer-Embedded Topping for roads, 1. Zwischenbericht, im Auftrag der Deutschen Forschungsgemeinschaft, unveröffentlicht, 2012a
- STEINAUER; WANG; STANJEK; STANJEK: Erhöhung der Verkehrssicherheit durch gute Griffigkeitswerte während der gesamten Gebrauchsdauer von hochbelasteten Straßen, Forschung Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, Heft 1070, Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, Wirtschafts-verlag NW, 2012b
- SUN: Degradation of NO_x from Automobile Exhaust with Nanosized TiO₂ PhotocatalyticMaterial, Journal of Northeast Forestry un Iversity, Feb. 2009
- SUN; ZHAI; SHI; GU; FAN: Progress of doped TiO₂ photocatalysts, Applied Chemical Industry, Vol. 35 No. 12, Dec. 2006
- TITAN-SHIELD: Photokatalytisches Titandioxid, präsentiert Ihnen die Oberflächen-Technologie des 21. Jahrhunderts, www.naprosys.ch/upload/pdf/TitanShield_Presentation%20Deutsch.pdf, Stand: 01.10.2010
- TioCem®: High-Tech-Zement zur Reduktion von Luftschadstoffen, http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/7E1EA2A5-A14F-442F-803B-120D2FC2A41E/0/TioCem_Broschure10_0610.pdf, Stand: 01.10.2010
- TISCHER: Betonpflastersteine zum Schadstoffabbau – Illusion oder Realität? 3.11.2008, www.hessen-umwelttech.de/mm/, Stand: 01.10.2010
- TL ASPHALT-STB: Technische Lieferbedingungen für Asphaltmischgut für den Bau von Verkehrsflächenbefestigungen, Ausgabe 2007, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, 2008
- TP ASPHALT-STB: Technische Prüfvorschriften für Asphalt; Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen; Köln, 2010
- TU Berlin: Vorläufige Prüfanweisung der TU Berlin: „Prüfung mit dem Verfahren nach Wehner/Schulze“, TU Berlin, 10.2004
- UBA (Umweltbundesamt): Entwicklung der Luftqualität in Deutschland, Presse-Hintergrundpapiere, Stand: Oktober 2009
- UBA (Umweltbundesamt): Nationale Trendtabellen für die deutsche Berichterstattung atmosphärischer Emissionen seit 1990, Emissionsentwicklung 1990 – 2009, klassische Luftschadstoffe, <http://www.umweltbundesamt.de/emissionen/publikationen.htm>, Stand 26.04.2011
- UBA (Umweltbundesamt): Luftqualität 2011 – vorläufige Auswertung, Presse-Hintergrundpapiere, 2012

WALZ: NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren: Untersuchungen zum Einfluss des NO₂-Anteils, Dissertation, Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH), 2000

WANG: Materials and structures of functional pavements based on physical modification, 1. China-European Workshop of functional pavements in Nanjing, 2010

WEHNER: Straßengriffigkeit und Verkehrssicherheit bei Nässe, Forschungsergebnisse und Folgerungen. Internationales Colloquium über Straßengriffigkeit und Verkehrssicherheit bei Nässe, Berlin, 1968

WEISWEILER; WALZ: Effiziente NO_x-Minderung nach dem SCR-Verfahren bei niederen Temperaturen durch Erhöhung des NO₂-Anteils, Chemie Ingenieur Technik (74) 1-2 | 2002

WHO: Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide, Report on a WHO Working Group, Bonn, Germany, January 2003

WILHELM; BÖÖK: Titandioxid und seine photokatalytischen Eigenschaften, ZI 6/2005

YE; MO; YU; LI; HUANG: Application research on polymer cement mortar incorporated with nitrogen modified nano-TiO₂ photocatalysis material, NEW BBUILDING MATERIALS, 04 2009

ZENGER: Luftqualität in und um Tiefgaragen, Umweltschutz im Bauwesen, <http://www.kein-diesel.at/>, Stand: 01.10.2010

ZHAO; FU; QIAN: Study on the photocatalysis efficiency of degradation of nitrogen oxide by an iron2doped nanometer TiO₂, Journal of Southeast University (Natural Science Edition), Vol. 133 No. 15, Sept. 2003

ZHOU; GUO: Preparation and photocatalytic activity of nanoparticle TiO₂ doped with iron, Industrial Catalysis, Vol. 12, No. 4, Apr. 2004

ZTV Asphalt-STB: Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Fahrbahndecken aus Asphalt. Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Arbeitsgruppe „Asphaltstraßen“, Köln, 2008

Bilder

Bild 1: Anteil des Straßenverkehrs an den gesamten NO_x-Emissionen in Deutschland 1990 – 2009 (Datenquelle: UBA, 2011)

Bild 2: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO_x-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

Bild 3: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

Bild 4: Entwicklung der Jahresmittelwerte der NO₂-Konzentration im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1995 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

Bild 5: Entwicklung der Ozon-Jahresmittelwerte (O₃) im Mittel über die Belastungsgebiete ländlicher Hintergrund, städtischer Hintergrund und städtisch verkehrsnah im Zeitraum 1990 bis 2007 (mit Standardabweichung) [UBA, 2009]

Bild 6: Entwicklung der EU-Abgasgrenzwerte für Pkw und leichte Nutzfahrzeuge [SCHOLZ, 2010]

Bild 7: Zeitliche Entwicklung der NO_x- und NO₂-Emissionen für eine mittlere Innerorts-situation in Deutschland (HBEFA 2.1) [IFEU, 2007]

Bild 8: Vorkommende Kristallstrukturen von Titan-dioxid [GROSS, 2006]

Bild 9: Prinzip der Photokatalyse [GROSS, 2006]

Bild 10: Funktionsweise TiO₂-haltiger Oberflächen. Mit Hilfe von Sonnenlicht werden schädliche Stickoxide zu wasserlöslichen Nitraten umgewandelt und vom Regenwasser abgespült. Der Photokatalysator TiO₂ wird dabei nicht verbraucht [JUSCHKUS, 2010; EUROVIA, 2005].

- Bild 11: NO_x-Eliminierungsgrad von titandioxidhaltigen Pflastersteinen in Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit und UV-Strahlungsintensität [TISCHER, 2008]
- Bild 12: NO_x-Eliminierungsgrad von TiO₂-haltigen Betonelementen in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit [EUROVIA, 2005]
- Bild 13: Einstellung der Feuchtigkeit des Prüfgases
- Bild 14: Messzelle nach ISO 22197-1
- Bild 15: SUNTEST-Bestrahlungsapparatur (links) und HORIBA-NO_x-Analyzer (rechts)
- Bild 16: Strahlungsintensität der verwendeten Lichtquelle
- Bild 17: Aachener-Rafeling-Tester (ARTe)
- Bild 18: SRT-Pendelgerät
- Bild 19: PWS Messgerät des isac
- Bild 20: Texturmessgerät mit Probekörper
- Bild 21: Exemplarische Darstellung der Ergebnisse der Texturmessung: Höhenlinien zur Berechnung des Verschleißes
- Bild 22: Regressionsgerade mit hohem Bestimmtheitsmaß
- Bild 23: Asphaltbefestigung mit TiO₂-haltigem Abstreumaterial
- Bild 24: Vorgehensweise für die geplanten Untersuchungen
- Bild 25: Probekörper (100 x 50 x 10 mm³) zur Überprüfung der photokatalytischen Wirksamkeit
- Bild 26: Laborzwangsmischer des isac
- Bild 27: Walzsektor-Verdichtungsgerät des isac
- Bild 28: Abgestreute Asphaltplatten mit TiO₂-haltigen Körnern
- Bild 29: Messflächen für die Griffigkeitsuntersuchung auf der Probepatte im Rahmen der Hauptuntersuchungen
- Bild 30: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU0 in Doppelbestimmung
- Bild 31: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU1 in Doppelbestimmung
- Bild 32: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU2 in Doppelbestimmung
- Bild 33: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU3 in Doppelbestimmung
- Bild 34: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU4 in Doppelbestimmung
- Bild 35: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU5 in Doppelbestimmung
- Bild 36: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU6 in Doppelbestimmung
- Bild 37: Zeitlicher Verlauf des NO-Abbaus der Proben VU7 in Doppelbestimmung
- Bild 38: Mittelwerte des NO-Abbaus für alle Proben
- Bild 39: Einfluss des TiO₂-Gehalts auf die photokatalytische Aktivität mit einer Bestrahlungsenergie von 46 W/m² im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm
- Bild 40: Einfluss des TiO₂-Gehalts auf die photokatalytische Aktivität mit einer Bestrahlungsenergie von 10 W/m² im Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm (in Anlehnung an ISO 22197)
- Bild 41: Zusammenhang zwischen den gemittelten NO-Abbauwerten (im Zeitraum zwischen 15 und 60 Minuten) und dem TiO₂-Gehalt sowie der Stärke der Bestrahlungsenergie
- Bild 42: Einfluss der Mischdauer auf die photokatalytische Aktivität (VU1)
- Bild 43: Einfluss der Mischdauer auf die photokatalytische Aktivität (VU2)
- Bild 44: Einfluss der Mischkinematik auf die photokatalytische Aktivität (VU1)
- Bild 45: Einfluss der Mischkinematik auf die photokatalytische Aktivität (VU2)
- Bild 46: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die photokatalytische Aktivität (VU1)
- Bild 47: Einfluss der Zugabereihenfolge auf die photokatalytische Aktivität (VU2)
- Bild 48: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU0)

- Bild 49: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU1)
- Bild 50: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU2)
- Bild 51: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU3)
- Bild 52: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU4)
- Bild 53: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU5)
- Bild 54: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU6)
- Bild 55: Einfluss des Messzeitpunktes auf die photokatalytische Aktivität (VU7)
- Bild 56: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse an einer Referenzprobe des IME
- Bild 57: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse vor und nach Wartung der Messanlage
- Bild 58: Basaltlava mit hoher Porosität (Kornmaterial) [BASALTLAVA, 2012]
- Bild 59: Basaltlava mit hoher Porosität (Kornoberfläche) [BASALTLAVA, 2012]
- Bild 60: Basaltlava ohne (oben) und mit Verfüllung mit TiO_2 (unten) nach dem Schlagzertrümmerungsversuch
- Bild 61: Basaltlava nach der Beanspruchung im Polierversuch
- Bild 62: Granulierte Mörtelkörner
- Bild 63: Einfluss des w/z-Wertes (bei einem konstanten Sand/Zement-Mischungsverhältnis von 3, mit VU7) auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen
- Bild 64: Einfluss des Sand/Zement-Mischungsverhältnisses (bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5, mit VU7) auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen
- Bild 65: Einfluss der TiO_2 -Produktvariante auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5 (mit VU7)
- Bild 66: Einfluss des TiO_2 -Gehaltes auf die Druckfestigkeit von Betonmörtelprismen bei einem konstanten w/z-Wert von 0,5 und bei einem konstanten Sand/Zement-Mischungsverhältnis von 3
- Bild 67: Schematische Darstellung von Abtrag und Rauheit des Minerals nach Polieren [WANG, 2011]
- Bild 68: Exemplarische Darstellung der Griffigkeitsentwicklung während des Poliervorgangs in der ARTe
- Bild 69: Einfluss der Korngröße auf den Verschleiß der Probekörper in Anlehnung an [STEIN-AUER, 2012a; WANG, 2011]
- Bild 70: Einfluss der Korngröße auf die Griffigkeit der Probekörper in Anlehnung an [STEIN-AUER, 2012a; WANG, 2011]
- Bild 71: Optimierte titandioxidhaltige Körner (hellere Körner) nach dem PSV-Versuch
- Bild 72: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und den verwendeten Haftmitteln (Alternative 1)
- Bild 73: TiO_2 -umhüllte Gesteinskörner vor einer 5-stündigen Polierbeanspruchung in der ARTe
- Bild 74: TiO_2 -umhüllte Gesteinskörner nach einer 5-stündigen Polierbeanspruchung in der ARTe
- Bild 75: Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen an einer unpolierten Probe (Alternative 1)
- Bild 76: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Alternative 2)
- Bild 77: Im Labor hergestellte Probeplatte aus granulierten Körnern 2/4 mm und Diabas 4/5 mm
- Bild 78: Mischung von titandioxidhaltigen Körnern in der Kornklasse 2/4 mm (hellere Körner) und schlagresistentem Diabas in der Kornklasse 4/5 mm (dunklere Körner)

Bild 79: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer (Alternative 3)

Bild 80: Verschlissener Gleitschuh nach Messungen mit der Wehner/Schulze auf einem abgestreuten Probekörper

Bild 81: Bohrkern aus der Einbaustrecke nach 300 Minuten Polierdauer

Bild 82: Abbau des Stickstoffmonoxids vor und nach der Polierbeanspruchung (Alternative 3 aus der Einbaustrecke)

Tabellen

Tab. 1: Übersicht der in die Untersuchungen einbezogenen TiO_2 -Partikel

Tab. 2: Rezeptur der optimalen Mörtelmischung

Tab. 3: Zusammenstellung der gemessenen Muster, der gemittelten NO-Abbauwerte und Standardabweichungen

Tab. 4: Variation der Zugabereihenfolge

Tab. 5: Vergleich der gemittelten NO-Abbauwerte für frische und vollkommen ausgehärtete Proben

Tab. 6: Druckfestigkeit von ausgewählten Gesteinen [GEODIENST, 2011]

Tab. 7: Griffigkeit nach dem Poliervorgang

Tab. 8: Mittlerer NO-Abbau im Zeitraum 15-60 Minuten des entwickelten Abstreumaterials

Tab. 9: Ergebnisse der Stickstoffbilanzierung aus Messungen der photokatalytischen Aktivitäten

Anhang

Anhang I: Fotodokumentation für Herstellung von abgestreuten Asphaltproben auf Einbaustrecke



Bild A 1: Untergrund der Einbaustrecke



Bild A 2: Die Asphaltmischgutlieferung



Bild A 3: Asphaltieren



Bild A 4: Der Fertiger



Bild A 5: Einbaustrecke nach Asphalteinbau



Bild A 6: Walzen (vorwärts)



Bild A 7: Auftragen des Bindemittels



Bild A 8: Gleichmäßiges Verstreichen des Bindemittels



Bild A 9: Auftragen des Streugutes und Abtragen des überschüssigen Streugutes (nach 24-stündiger Aushärtung des Bindemittels)



Bild A 10: Endzustand

Schriftenreihe

Berichte der Bundesanstalt für Straßenwesen

Unterreihe „Verkehrstechnik“

2015

V 257: Führung des Radverkehrs im Mischverkehr auf innerörtlichen Hauptverkehrsstraßen

Ohm, Fiedler, Zimmermann, Kraxenberger, Maier
Hantschel, Otto € 18,00

V 258: Regionalisierte Erfassung von Straßenwetter-Daten
Holldorb, Streich, Uhlig, Schäufele € 18,00

V 259: Berücksichtigung des Schwerverkehrs bei der Modellierung des Verkehrsablaufs an planfreien Knotenpunkten

Geistefeldt, Sievers
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 260: Berechnung der optimalen Streudichte im Straßenwinterdienst
Hausmann € 15,50

V 261: Nutzung von Radwegen in Gegenrichtung – Sicherheitsverbesserungen
Alrutz, Bohle, Busek € 16,50

V 262: Verkehrstechnische Optimierung des Linksabbiegens vom nachgeordneten Straßennetz auf die Autobahn zur Vermeidung von Falschfahrten

Maier, Pohle, Schmotz, Nirschl, Erbsmehl € 16,00

V 263: Verkehrstechnische Bemessung von Landstraßen – Weiterentwicklung der Verfahren
Weiser, Jäger, Riedl, Weiser, Lohoff € 16,50

V 264: Qualitätsstufenkonzepte zur anlagenübergreifenden Bewertung des Verkehrsablaufs auf Außerortsstraßen
Weiser, Jäger, Riedl, Weiser, Lohoff € 17,00

V 265: Entwurfstechnische Empfehlungen für Autobahntunnelstrecken

Bark, Kutschera, Resnikow, Baier, Schuckließ
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 266: Verfahren zur Bewertung der Verkehrs- und Angebotsqualität von Hauptverkehrsstraßen
Baier, Hartkopf € 14,50

V 267: Analyse der Einflüsse von zusätzlichen Textanzeigen im Bereich von Streckenbeeinflussungsanlagen
Hartz, Saighani, Eng, Deml, Barby

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 268: Motorradunfälle – Einflussfaktoren der Verkehrsinfrastruktur

Hegewald, Fürneisen, Tautz
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2016

V 269: Identifikation von unfallauffälligen Stellen motorisierter Zweiradfahrer innerhalb geschlossener Ortschaften
Pohle, Maier € 16,50

V 270: Analyse der Auswirkungen des Klimawandels auf den Straßenbetriebsdienst (KliBet)

Holldorb, Rumpel, Biberach, Gerstengarbe,
Österle, Hoffmann € 17,50

V 271: Verfahren zur Berücksichtigung von Nachhaltigkeitskriterien bei der Ausschreibung von Elementen der Straßeninfrastruktur

Offergeld, Funke, Eschenbruch, Fandrey, Röwekamp
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 272: Einsatzkriterien für Baubetriebsformen
Göttgens, Kemper, Volkenhoff, Oeser,
Geistefeldt, Hohmann € 16,00

V 273: Autobahnverzeichnis 2016
Kühnen € 25,50

V 274: Liegedauer von Tausalzen auf Landstraßen
Schulz, Zimmermann, Roos € 18,00

V 275: Modellversuch für ein effizientes Störfallmanagement auf Bundesautobahnen
Grahl, Skottke

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 276: Psychologische Wirkung von Arbeitsstellen auf die Verkehrsteilnehmer
Petzoldt, Mair, Krems, Roßner, Bullinger € 30,50

V 277: Verkehrssicherheit in Einfahrten auf Autobahnen
Kathmann, Roggendorf, Scotti
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 278: Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2014
Fitschen, Nordmann € 30,50

V 279: HBS-konforme Simulation des Verkehrsablaufs auf Autobahnen
Geistefeldt, Giuliani, Busch, Schendzielorz, Haug,
Vortisch, Leyn, Trapp € 23,00

2017

V 280: Demografischer Wandel im Straßenbetriebsdienst – Analyse der möglichen Auswirkungen und Entwicklung von Lösungsstrategien

Pollack, Schulz-Ruckriegel € 15,50

V 281: Entwicklung von Maßnahmen gegen Unfallhäufungsstellen – Weiterentwicklung der Verfahren

Maier, Berger, Kollmus € 17,50

V 282: Aktualisierung des Überholmodells auf Landstraßen
Lippold, Veters, Steinert € 19,50

V 283: Bewertungsmodelle für die Verkehrssicherheit von Autobahnen und von Landstraßenknotenpunkten

Bark, Krähling, Kutschera, Baier, Baier, Klemp-Kohnen,
Schuckließ, Maier, Berger € 19,50

V 284: Berücksichtigung des Schwerverkehrs bei der Modellierung des Verkehrsablaufs an planfreien Knotenpunkten
Geistefeldt, Sievers

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 285: Praxisgerechte Anforderungen an Tausalz
Kamptner, Thümmler, Ohmann

Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

V 286: Telematisch gesteuertes Kompaktparken – Grundlagen und Entwicklung
Kleine, Lehmann € 16,50

- V 287: **Werkzeuge zur Durchführung des Bestandsaudits und einer erweiterten Streckenkontrolle**
Bark, Kutschera, Resnikow, Follmann, Biederbick € 21,50
- V 288: **Überholungen von Lang-Lkw - Auswirkungen auf die Verkehrssicherheit und den Verkehrsablauf**
Roos, Zimmermann, Köhler
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 289: **Verkehrsqualität an verkehrsbhängig gesteuerten und koordinierten Lichtsignalanlagen**
Geistefeldt, Giuliani, Vieten, Dias Pais € 20,00
- V 290: **Fahrleistungserhebung 2014 – Inländerfahrleistung**
Bäumer, Hautzinger, Pfeiffer, Stock, Lenz, Kuhnimhof, Köhler € 19,00
- V 291: **Fahrleistungserhebung 2014 – Inlandsfahrleistung und Unfallrisiko**
Bäumer, Hautzinger, Pfeiffer, Stock, Lenz, Kuhnimhof, Köhler € 18,50
- V 292: **Verkehrsnachfragewirkungen von Lang-Lkw**
Burg, Schrempf, Röhling, Klaas-Wissing, Schreiner
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 293: **Ermittlung der geeigneten Verkehrsnachfrage als Bemessungsgrundlage von Straßen**
Geistefeldt, Hohmann, Estel
Unterauftragnehmer: Manz € 17,50
- V 294: **Wirtschaftlichkeitsbewertung besonderer Parkverfahren zur Lkw-Parkkapazitätserhöhung an BAB**
Maibach, Tacke, Kießig € 15,50
- V 295: **Konzentrationen und Frachten organischer Schadstoffe im Straßenabfluss**
Grotehusmann, Lambert, Fuchs, Graf € 16,50
- V 296: **Parken auf Rastanlagen mit Fahrzeugen und Fahrzeugkombinationen mit Übergröße**
Lippold, Schemmel, Kathmann, Schroeder
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 297: **Sicherheitstechnische Überprüfung von Elementen plangleicher Knotenpunkte an Landstraßen**
Zimmermann, Beeh, Schulz, Roos
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 298: **Verfahren zur Zusammenführung von Informationen unterschiedlicher Netzanalysensysteme**
Balck, Schüller, Balmberger, Rossol
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 299: **Einfluss von Fehlern auf die Qualität von Streckenbeeinflussungsanlagen**
Schwietering, Neumann, Volkenhoff, Fazekas, Jakobs, Oeser
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 300: **Untersuchungen zur Optimierung von Schadstoffrückhalt und Standfestigkeit von Banketten**
Werkenthin, Kluge, Wessolek
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 301: **Sicherheitsbewertung von Arbeitsstellen mit Gegenverkehrstrennung**
Kemper, Sümmermann, Baier, Klemps-Kohnen
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 302: **Entwicklung einer Fahrstreifenreduktionsbeeinflussungsanlage für Baustellen auf BAB**
Heinrich, Maier, Papageorgiou, Papamichail, Schober, Stamatakis
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 303: **Psychologische Wirkungen von Arbeitsstellenlängen, -staffelung und -gestaltung auf die Verkehrsteilnehmer**
Scotti, Kemper, Oeser, Haberstroh, Welter, Jeschke, Skottke € 19,50
- V 304: **Verkehrsentwicklung auf Bundesfernstraßen 2015**
Fitschen, Nordmann € 31,00
Die Ergebnisdateien können als kostenpflichtiger Download unter: www.schuenemann-verlag.de heruntergeladen werden. € 15,00
- V 305: **Pilotversuche zur Behandlung der Abwässer von PWC-Anlagen**
Hartmann, Londong € 16,00
- V 306: **Anpassung des bestehenden Straßennetzes an das Entwurfskonzept der standardisierten Straßen – Pilotprojekt zur Anwendung des M EKLBest**
Lippold, Wittig
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 307: **Evaluation des Sicherheitsaudits von Straßen in der Planung**
Baier, Baier, Klemps-Kohnen, Bark, Beaulieu, Theis € 17,50
- V 308: **Überarbeitung und Aktualisierung des Merkblattes für die Ausstattung von Verkehrsrechner- und Unterzentralen (MARZ 1999)**
Gerstenberger, Hösch, Listl, Schwietering
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.
- V 309: **Photokatalytische Oberflächen zur Minderung von Stickoxidbelastungen an Straßen – TiO₂-Pilotstudie Lärmschutzwand**
Baum, Lipke, Löffler, Metzger, Sauer € 16,50
- V 310: **Umweltfreundlicher Straßenbelag – photokatalytischer Stickstoffdioxidabbau unter Nutzung der Nanotechnologie**
Wang, Oeser, Steinauer
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

2018

- V 300: **Untersuchungen zur Optimierung von Schadstoffrückhalt und Standfestigkeit von Banketten**
Werkenthin, Kluge, Wessolek
Dieser Bericht liegt nur in digitaler Form vor und kann unter <http://bast.opus.hbz-nrw.de/> heruntergeladen werden.

Fordern Sie auch unser kostenloses Gesamtverzeichnis aller lieferbaren Titel an! Dieses sowie alle Titel der Schriftenreihe können Sie unter der folgenden Adresse bestellen:

Fachverlag NW in der Carl Ed. Schünemann KG
Zweite Schlachtpforte 7 · 28195 Bremen
Tel. +(0)421/3 69 03-53 · Fax +(0)421/3 69 03-63

Alternativ können Sie alle lieferbaren Titel auch auf unserer Website finden und bestellen.

www.schuenemann-verlag.de