

Fotokatalytisk omsætning af NO_x på beton

Jørn Bødker

Teknologisk Institut

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Indhold

FORORD	5
SAMMENFATNING OG KONKLUSIONER	7
SUMMARY AND CONCLUSIONS	9
1 PROBLEMSTILLING OG FORMÅL	11
2 LITTERATURSTUDIE	12
3 FORSØGSOPSTILLING OG MÅLEMETODER	14
3.1 FORSØGSOPSTILLING	14
3.2 PRØVEEMNER	15
3.3 ANALYSEMETODE	15
3.4 GASBLANDING	16
4 RESULTATER	17
5 DISKUSSION	20
5.1 FORSØG MED TITANHOLDIG BETON	20
5.2 FORSØG MED ALMINDELIG BETON UDEN TITANDIOXID	20
5.3 NULFORSØG	20
5.4 MODEL	20
6 KONKLUSION	22
7 REFERENCER	23

Forord

Dette projekt "Fotokatalytisk omsætning af NOX på beton" er en del af det store "Produktområdeprojekt vedrørende betonprodukter", som finansieres af Miljøstyrelsen. I Produktområdeprojektet er der udarbejdet en handlingsplan over miljøundersøgelser- og udviklingsprojekter i forbindelse med beton, som derefter er blevet sat i gang.

Den japanske virksomhed Mitsubishi Materials har patenteret en belægningssten kaldet Noxer, som indeholder titandioxid, og som ved hjælp af fotokatalyse skulle kunne reducere koncentrationen af nitrose gasser i bymiljøet. Belægningsstenen skulle derved medvirke til, at luftkvaliteten i de stærkt trafikerede byer kan forbedres.

Formålet med denne undersøgelse er at dokumentere den fotokatalytiske omsætning af nitrose gasser på beton, som indeholder titandioxid.

Projektets målgruppe er især betonproducenter af såvel elementer som af færdigbeton.

Sekundær målgruppe er bygherrer til betonbyggeri.

Projektet er ansøgt af Teknologisk Institut, Betonindustriens Fællesråd og Ålborg Portland A/S, og følgende virksomheder og institutioner har været repræsenteret i følgegruppen:

Teknologisk Institut	Mette Glavind
Betonindustriens Fællesråd	Poul Erik Hjorth, Betonelement-Foreningen Jacob Hougaard Hansen, Dansk Byggeri K. Bernth Eriksen, 4K-Beton A/S
Dansk Byggeri	Kjeld Almer Nielsen. Fra 1/12 2005 repræsenteret af Niels Nielsen
Aalborg Portland A/S Betonproducenter	Jesper Sand Damtoft Erik Fredborg, H+H, nu Expan A/S Gunnar Hansen, Leo Nielsen, nu Guldborgsund Elementfabrik A/S
Sekretariat* Miljøstyrelsen	Ninkie Bendtsen, EKJ rådgivende ingeniører as Inge Werther og Gert Sønderkov Hansen

* Miljøstyrelsens sekretariat til koordinering af miljøprojekter i byggebranchen under Program for renere produkter.

Indsamling af informationer og de kemiske analyser er udført af Teknologisk Institut. Der har i projektet været en aktiv deltagelse fra betonindustrien, som har leveret prøvestykker af beton i de rette størrelser.

Sammenfatning og konklusioner

Luften på gadeplan i København og de store byer er forurenet med bl.a. nitrose gasser, som især stammer fra trafikken. Koncentrationen af nitrose gasser i udstødningsgassen fra bilerne er aftaget gennem de seneste år. Dette skyldes især installation af katalysatorer på bilerne. Der er imidlertid stadig relativt høje koncentrationer af nitrose gasser i atmosfæren i gaderne. Sundhedsmæssigt er NO_2 den mest interessante af kvælstofoxiderne, og NO_2 kan nedsætte lungefunktionen samt lungernes modstandsevne mod infektioner.

Det er formålet med denne undersøgelse at undersøge, om titandioxid tilsat til beton bevirker, at der sker en fotokatalytisk omdannelse af nitrose gasser, når disse gasser bringes i forbindelse med betonoverfladen.

Forsøgene i denne undersøgelse med omsætning af NO_2 på titandioxidholdig og ikke titandioxidholdig beton tyder på, at den fotokatalytiske omsætning af nitrogendioxid er meget begrænset.

Forsøgene viser, at almindelig beton også uden titandioxid, og også i total mørke, vil absorbere/nedbryde nitrogendioxid.

Det er muligt, at titandioxidholdig beton under belysning med ultraviolet lys kunne katalysere oxidationen af nitrogenmonooxid til nitrogendioxid. Denne mulige mekanisme er ikke undersøgt i dette projekt.

Summary and conclusions

The outdoor air in the streets of Copenhagen and in other large cities is polluted with nitrogen oxides from traffic. The concentration of nitrogen oxides in the exhaust fumes from traffic has decreased during recent years, mainly due to the widespread use of catalytic converters in the exhaust systems of cars. However, the atmospheric concentration of nitrogen oxide at street level is still relatively high. In terms of public health nitrogen dioxide is the most interesting of the nitrous oxide gases since nitrogen dioxide can damage the lungs and their resistance to infections.

The purpose of this investigation is to verify if concrete with added titanium dioxide is able, by way of a photocatalytic reaction, to degrade nitrous gases in the air which come into contact with the surface of the concrete.

In this investigation the degradation of nitrogen dioxide is tested on concrete with and without added titanium dioxide, and the tests indicate that the photocatalytic degradation is limited. Furthermore, the tests indicate that also ordinary concrete without any titanium dioxide and also in complete darkness will absorb/degrade nitrogen dioxide.

It is possible that concrete that contains titanium dioxide does catalyze the oxidation of nitrogen monoxide into dioxide when radiated with ultraviolet light. However, this mechanism has not been investigated in this project.

1 Problemstilling og formål

Udeluften på gadeplan i de større byer er forurenet med bl.a. nitrose gasser, som især stammer fra trafikken, idet udstødningen fra motorerne indeholder en relativ høj koncentration af nitrose gasser. Nitrose gasser er en fællesbetegnelse for en række nitrogenoxider. I luftforureningsmæssig sammenhæng er det især nitrogenmonooxid, NO, og nitrogendioxid NO₂, der er på tale, og man angiver derfor ofte nitrose gasser som NO_x.

Det er muligt, at beton har en positiv indflydelse på bymiljøet, og at beton tilsat titandioxid muligvis kan være med til at reducere koncentrationen af nitrose gasser i bymiljøet.

Det er formålet med denne undersøgelse at undersøge, om titandioxid tilsat til beton bevirker, at der sker en fotokatalytisk omdannelse af nitrose gasser, der bringes i forbindelse med betonoverfladen.

2 Litteraturstudie

I en række patenter og artikler hævdes det, at nitrøse gasser ved hjælp af fotokatalytisk effekt kan omsættes og fikseres på en titandioxidholdig beton, og således bidrage til en reduktion af luftforureningen i bymiljøet.

Nitrøse gasser er en fællesbetegnelse for en række nitrogenoxider. I luftforureningsmæssig sammenhæng er det især NO og NO₂, der er på tale, og man angiver derfor ofte nitrøse gasser som NO_x.

Sundhedsmæssigt er NO₂ den mest interessante af kvælstofoxiderne. Derfor er de sundhedsmæssige grænseværdier i byerne fastsat for NO₂ og ikke for NO og NO_x.

NO₂ omdannes i lungerne til nitrat, nitrit, salpetersyring og salpetersyre, som er luftvejsirriterende. NO₂ kan nedsætte lungefunktionen samt lungernes modstandsevne mod infektioner, og NO₂ er især generende for personer med luftvejs sygdomme som f.eks. astma og kronisk bronkitis. (Kilde: Miljøkontrollen i København).

De væsentligste kilder til luftforurening med kvælstofoxider er udstødningsgas fra trafikken og emissionen fra kraftværkerne. NO_x-emissionen opstår ved forbrænding ved høj temperatur, hvor der både sker en iltning af kvælstofforbindelserne i brændslet samt kvælstoffet i luften.

Ved forbrænding ved høj temperatur iltes kvælstoffet hovedsagelig til NO - for benziner over 90 %, men pga. luftens indhold af ozon sker der dog hurtigt en videre omdannelse af den forholdsvis ufarlige NO til det mere sundhedsskadelige NO₂.

Mængden af NO₂ i luften er i høj grad afhængig af tilstedeværelsen af ozon i luften. Derfor vil en reduktion i udslippet af kvælstofoxider ikke slå særlig kraftigt igennem i den NO₂-koncentration, der findes i luften. (Kilde: Danmarks Miljøundersøgelser: NO₂ og NO: Tendenser for årsmiddelværdier).

Nitrogenmonooxid, NO, er en farveløs giftig gas, som reagerer med luftens ilt og danner nitrogendioxid, NO₂.

Nitrogendioxid er en brunrød giftig gas med en stikkende lugt.

Nitrogendioxid kan reagere med vand, og på denne måde omdannes den til salpetersyre. De nitrøse gasser, som bruges ved industriel fremstilling af salpetersyre, stammer typisk fra forbrænding af ammoniak.

Nitrogendioxid indeholder nitrogen i oxidationstrinnet +4, og ved fremstilling af salpetersyre oxideres NO₂ yderligere for med vand at give salpetersyre, hvor nitrogen findes i oxidationstrinnet +5 (Ullman's Encyclopedia of industrial chemistry).

Nitrogenoxid har en grænseværdi i arbejdsmiljøet på 25 ppm svarende til 30 mg/m³, medens nitrogendioxid har en grænseværdi i arbejdsmiljøet på 2 ppm

svarende til 4 mg/m^3 . Grænseværdierne for luftforurening i arbejdsmiljøet er normalt angivet som gennemsnitsværdier over en arbejdsdag; men grænseværdien for nitrogendioxid er en loftsværdi; som ikke må overskrides på noget tidspunkt (At-vejledning c.01 Oktober 2002).

Danmarks Miljøundersøgelser måler løbende koncentrationen af NO og NO₂ i en række større danske byer, og koncentrationen af såvel NO som NO₂ har de seneste år ligget omkring eller lidt over $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ i gadeniveau i de mest trafikerede gader (Kilde: Danmarks Miljøundersøgelser: NO₂ og NO: Tendenser for årsmiddelværdier).

Kravene til indholdet af nitroøse gasser i bymiljøet vil blive skærpet i de kommende år. EU har udsendt en række direktiver til regulering af luftforureningen i byerne, og i denne forbindelse vil den maksimalt tilladte koncentration af NO₂ som gennemsnit over et år fra 2010 blive $40 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ (Palmgren, F.)

Mitsubishi Materials markedsfører en belægningssten kaldet "NOXER" eller "NO_x removing paving block". Blokken beskrives som en NO_x fjernende sten, som anvender fotokatalytisk reaktion. Princippet er patenteret under "JP PATENT 2988376".

Ifølge Mitsubishi Materials dannes der aktiv ilt på betonblokkens overflade, når den belyses med ultraviolet lys fra solen. Dette skyldes indhold af titandioxid i betonen. Den aktive ilt omsætter NO_x i luften til salpetersyre, som derefter til en vis grad vaskes væk med regnvand. Salpetersyre, som bliver tilbage på betonoverfladen, eller som siver længere ind i blokken, vil blive neutraliseret af alkali i betonen (NOXER).

Mitsubishi Materials angiver, at NOXER-stenene er i stand til at fjerne $1,5 \text{ mmol NO}_x$ pr. m^2 pr. 12 timer svarende til 69 mg NO_2 pr. m^2 pr. 12 timer. Der opstilles et regneeksempel, hvor det forudsættes, at der findes et areal af Noxer-sten på 30.000 m^2 . Dette areal vil teoretisk medføre en samlet årlig NO_x-reduktion på i alt 755 kg pr år. (NOXER)

Også undersøgelser gennemført af CTG-Italcementi Group viser, at beton med ca. 5 % titandioxid effektivt reducerer koncentrationen af NO_x i luften over betonoverfladen, og at denne fjernelse af NO_x forøges, når betonen belyses med ultraviolet lys (Cassar, L.).

3 Forsøgsopstilling og målemetoder

3.1 Forsøgsopstilling

Forsøgene gennemføres i et cylindrisk klimakammer med følgende dimensioner:

Højde: 60 cm
Diameter: 60 cm
Volumen: 170 l

Kammeret er fremstillet af rustfrit stål, og kammeret er elektrolyseret til en høj overfladefinish.

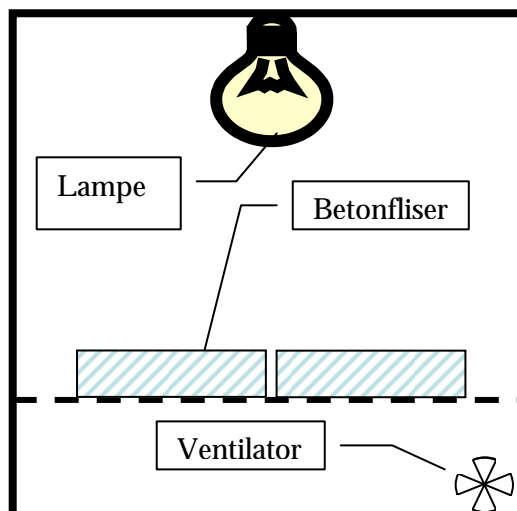
Øverst i kammeret er monteret en lyskilde. Som lyskilde anvendes enten en Osram Vitalux 300 W eller en Tunggram Infrarubin Infrarød 250W. Osram Vitalux lampen har en effekt på 300 Watt og udsender lys, der er meget lig sollys. Tunggram Infrarubin Infrarød lampen har en effekt på 250 W, og denne lampe er en varmelampe, der udsender infrarødt lys.

Ca. 15 cm over bunden på beholderen er monteret en rist fremstillet i elektrolyseret rustfrit stål. På denne rist placeres 4 stk. betonfliser, som kan belyses med stor intensitet.

Nederst i beholderen er der placeret en lille ventilator, der skaber omrøring i beholderen.

Beholderen er udstyret med en række prøvetagningsåbninger, hvorigennem det er muligt at tilsætte gasblandinger, udtage luftprøver til analyse og måle temperatur m.m.

Forsøgsopstillingen er skitseret på næste side.



Figur 3.1: Testkammer

3.2 Prøveemner

Prøveemnerne er almindelige grå betonfliser med dimensionerne 20 x 20 x 5 cm leveret af firmaet Gammelrand Beton A/S. Oven på disse fliser er der støbt et 1 cm tykt lag beton indeholdende titandioxid.

Sammensætning af det overliggende betonlag er:

KOMPONENT	GRAM
Cement, Hvid	1125
Titandioxid Degussa P25	338
Vand	563
Sand	338

Der anvendes superplastificerende tilsætningsstof.

Titandioxidmængden udgør således ca. 30 % af cementmængden. Den anvendte titandioxid er AEROXIDE® TiO₂ P 25 Hydrophilic Fumed Titanium Dioxide fra firma Degussa AG. Dette Titandioxid-produkt har et specifikt overfladeareal på ca. 50 m²/gram og en gennemsnitlig partikelstørrelse på 21 nanometer.

Der gennemføres forsøg med fliser belagt med et lag af titandioxidholdig beton og almindelige grå betonfliser uden titandioxid.

Inden prøveemnerne placeres i kammeret, befugtes de, idet betonfliserne i ca. 5 sekunder skylles af under rindende vand. Emnerne drypper af og henstår i laboratoriet i ca. en halv time, inden de placeres i klimakammeret.

3.3 Analysemetode

Måling af koncentrationen af NO_x og NO₂ i testkammeret gennemføres med drægerrør af typen Nitrous Fumes 0.5/a og Nitrogen Dioxide 0.5/c.

Drägerrør Nitrogen Dioxide 0.5/c har et måleområde på 0,5 til 25 ppm medens Drägerør Nitrous Fumes 0.5/a har et måleområde fra 0,5 til 10 ppm.

3.4 Gasblanding

Ved starten af hvert forsøg udluftes testkammeret, hvorefter der ved hjælp af en injektionssprøjte injiceres en afmålt gasblanding med højt indhold af nitrogendioxid. Gasblandingen, hvorfra der injiceres en mindre mængde i testkammeret, fremstilles ved i en lukket 1 liter flaske at blande 130 mg kobber med 2,5 ml koncentreret salpetersyre (65 %). Ved reaktionen mellem salpetersyre og kobber dannes en tydelig rød gasblanding bestående af fortrinsvis nitrogendioxid.

Fra denne koncentrerede gasblanding injiceres der ca. 40 - 80 ml i testkammeret, hvilket resulterer i en koncentration af NO_2 i kammeret på ca. 10 - 25 ppm.

Gentagne samtidige målinger af indholdet af NO_x med Drägerrør af typen Nitrous Fumes 0.5/a og indholdet af NO_2 med Drägerrør af typen Nitrogendioxide 0.5/c viser, at praktisk talt hele NO_x -indholdet i prøvekommeret foreligger som NO_2 .

4 Resultater

Der gennemføres en række forsøg under forskellige forsøgsbetingelser, hvor der til testkammeret tilsættes NO_2 i en startkoncentration på 10 - 20 ppm.

Der gennemføres forsøg 10 dage efter, at titandioxidfliserne er støbt, og forsøgene gentages 3,5 måned efter, at fliserne har hærdnet.

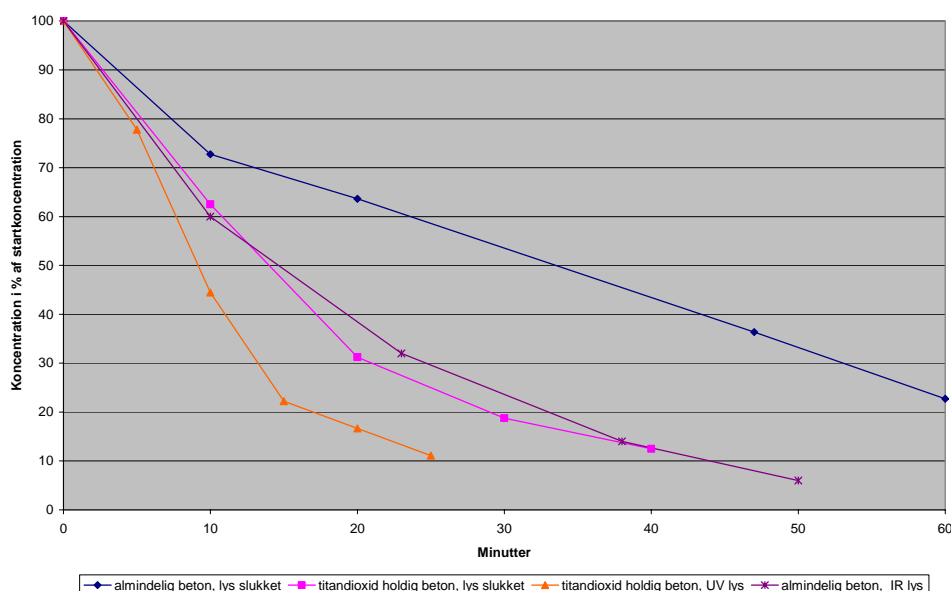
Der gennemføres følgende typer forsøg:

Tabel 4.1:

	Med UV-lys	Med IR-lys	Uden lys
Titandioxidholdige fliser	X	X	X
Almindelige grå betonfliser	X	X	X
Tomt kammer "	X	X	X

- **"Med UV-lys"**: I disse forsøg tændes Ultra-vitalux lampen i testkammeret
- **"Med IR-lys"**: I disse forsøg tændes en Tunggram Infrarubin Infrarød lampe i testkammeret
- **"Uden lys"**: I disse forsøg gennemføres test helt uden lys

I nedenstående figur er afbildet resultater af forsøg gennemført ca. 10 dage efter, at de titandioxidholdige fliser er støbt.

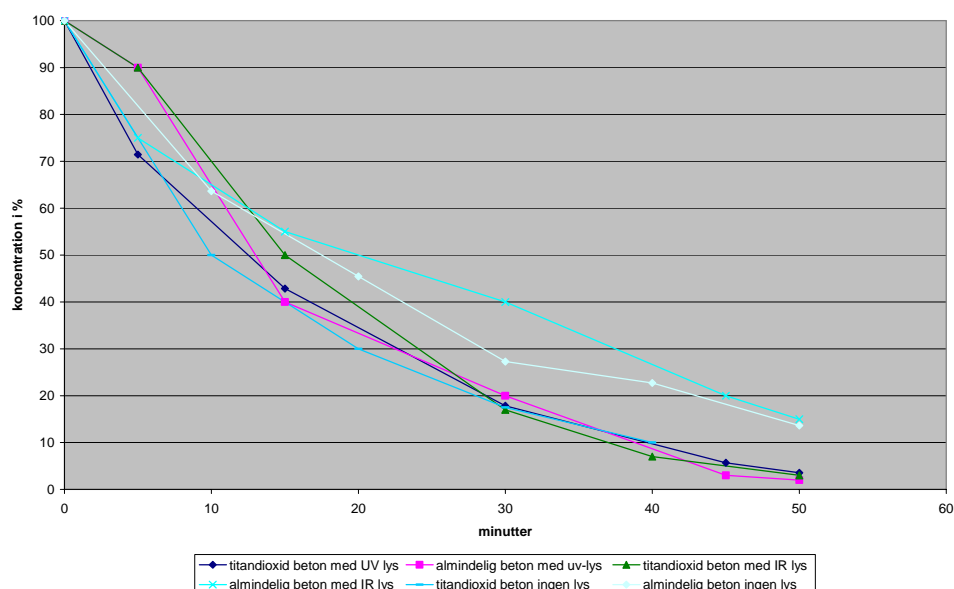


Figur 4.1 Omsætning af NO_2 i testkammer

Adskillige gange under forsøgene både umiddelbart efter, at NO_2 -blandingen er tilsat testkammeret og midt i nedbrydnings-/absorptionsforløbet samt til

sidst i dette forløb, er der gennemført samtidige målinger af NO_2 og NO_x med de hertil indrettede Drægerrør. I alle tilfælde har det vist sig, at koncentrationen af NO_2 er lig med koncentrationen af NO_x .

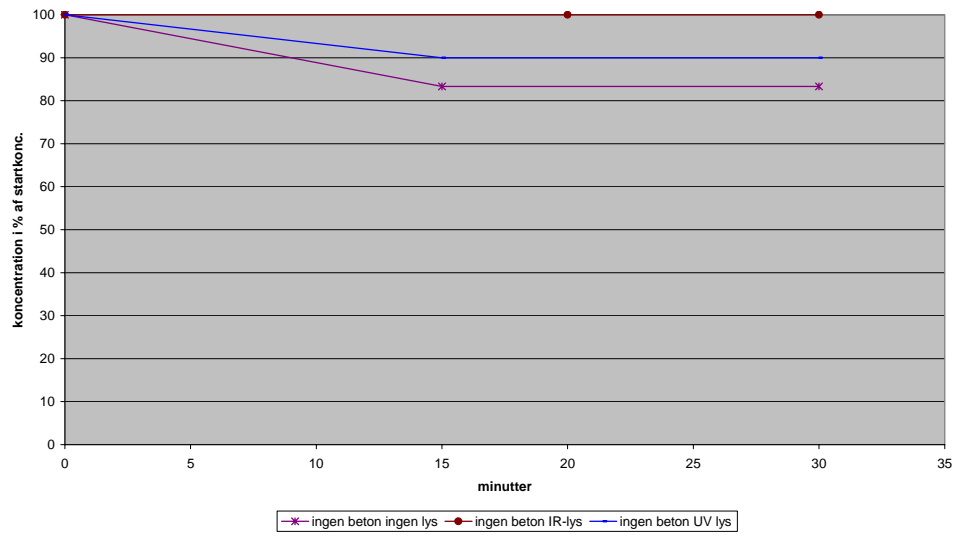
For at afprøve muligheden for at den nystøbte titandioxidholdige beton skulle bevirke en særlig effektiv omdannelse af NO_2 , gentages forsøgene ca. 3,5 måned efter udstøbningen af betonen.



Figur 4.2 Omsætning af NO_2 i testkammer. Forsøg efter 3,5 måned

Lampen i testkammeret er relativ kraftig, og Osram Ultra-vatalux lampen afsætter 300 Watt, medens Tunggram Infrarubin Infrarød lampen afsætter 250 watt. Når lampen tændes i klimakammeret, vokser temperaturen i luften i løbet af forsøgsperioden fra stuetemperatur til ca. 30-35 °C. Betonoverfladerne, som er placeret direkte under lampen, opnår sandsynligvis endnu højere temperatur.

Der er gennemført en række "nulværdiforsøg", hvor der ikke er beton i testkammeret. Forsøgene er udført med såvel slukket lys og tændt UV eller IR lys. Se figur 4.3.



Figur 4.3 Nulværdi forsøg

5 Diskussion

5.1 Forsøg med titanholdig beton

Den titanholdige beton adsorberer eller nedbryder NO_2 relativt hurtigt. Man ser imidlertid, at absorption/nedbrydningsraten er relativ stor, uanset om betonen belyses med UV-lys eller med IR lys. Også i mørke sker der en relativ hurtig omsætning af NO_2 .

Der er ingen nævneværdig forskel på omsætningshastighederne for en beton udstøbt 10 dage før forsøgene og den samme beton 3,5 måned efter udstøbning.

5.2 Forsøg med almindelig beton uden titandioxid

Den almindelige beton, som ikke indeholder titandioxid, giver en relativ hurtig absorption/nedbrydning af NO_2 . Omsætningen af NO_2 på den almindelige grå beton uden titandioxid er lidt langsommere end omsætningen på den titandioxidholdige beton.

Heller ikke i forbindelse med den grå beton er der særlig forskel på omsætningshastigheden ved belysning med UV-, IR- lys eller total mørke.

5.3 Nul forsøg

Forsøg med tomt kammer uden tændt lys viser, at NO_2 er relativt stabilt, og at testkammeret er tæt.

Aktivering af UV-lys eller IR-lys i et i øvrigt tomt kammer giver ingen nævneværdig reduktion af NO_2 -koncentrationen som funktion af tiden.

5.4 Model

Absorptionen af NO_2 på beton afhænger sandsynligvis af mange parametre, som det er vanskeligt at få skabt klarhed over. De observerede resultater tyder imidlertid på at:

- Beton under alle omstændigheder adsorberer eller omsætter NO_2 . Dette gælder, hvad enten der er titandioxid i betonen eller ej.
- Belysning med UV-lys kun har ringe eller ingen virkning på omsætningen af NO_2 på overfladen af beton.

Nitrogendioxid indeholder nitrogen i oxidationstrinet +4, og man må forvente, at nitrogenoxid kan oxideres og med det vand, som findes i porestrukturen i beton, give salpetersyre, hvor nitrogen findes i oxidationstrinet +5.

Salpetersyre kan enten vaskes væk med regnvand eller mere sandsynligt reagere med alkali i betonen og danne en række nitrater fx kalciumnitrat, som

derefter kan vaskes væk med regnvandet. Dette vil sandsynligvis medføre et angreb på betonen, således at overfladen forvitrer.

Nitrogendioxid er langt mere sundhedsskadeligt end nitrogenmonooxid, hvilket er årsagen til, at der i dette projekt er fokuseret på netop nitrogendioxid.

Det er imidlertid muligt, at titandioxid under bestråling med ultraviolet lys fremmer omsætningen af NO til NO₂. Det kunne tænkes, at NO blev absorberet på betonoverfladen, og at det her ved fotokatalyse blev omsat til NO₂, som derefter omsættes til salpetersyre. Hvis dette er tilfældet, kunne titandioxidholdig beton muligvis medføre en vis reduktion i nitrogenmonooxid og dermed en mindre reduktion i nitrogendioxidkoncentrationen. Denne mulige proces er ikke undersøgt i dette projekt.

6 Konklusion

Sammenlignende forsøg med nedbrydning/absorbtion af NO_2 på titandioxidholdig og ikke titandioxidholdig beton tyder på, at den fotokatalytiske omsætning af nitrogendioxid er meget begrænset, og at beton under alle omstændigheder vil absorbere/nedbryde nitrogendioxid.

Ved nedbrydningen af nitrogendioxid må man forvente, at der dannes salpetersyre, som reagerer med alkali i cementen. Herved dannes letopløselige nitrater fx kalciumnitrat, som kan vaskes af overfladen, og som resulterer i en langsom nedbrydning af betonoverfladen.

Det er muligt, at titandioxidholdig beton under belysning med ultraviolet lys kunne katalysere oxidationen af nitrogenmonooxid til nitrogendioxid. Denne mulige mekanisme er ikke undersøgt i dette projekt.

7 Referencer

At-vejledning C.0.1 Oktober 2002 "Grænseværdier for stoffer og materialer"

Cassar, L. et al.: White cement for architectural concrete possessing photocatalytic properties. 11th Int. Congr. On the Chemistry of cement (Durban, 2003)

Danmarks Miljøundersøgelser: NO₂ og NO: Tendenser for årsmiddelværdier http://www2.dmu.dk/1_Viden/2_miljoe-tilstand/3_luft/4_maalinger/5_niveauer/6_NOX/NOX_trend_ave.asp

Miljøkontrollen i København: <http://www.miljoe.kk.dk/fbc971a2-a62a-4a81-89da-9d4501d3e599.W5Doc>

NOXER. Brochure fra Mitsubishi Materials: "NO_x removing paving block utilizing photocatalytic reaction"

Palmgren, Finn: Notat om EU-direktiv om luftkvalitet. Danmarks Miljøundersøgelser. 22/7-2002

Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry. Fifth Edition Vol. A17, p293-340