

Betonbauteile mit photokatalytisch aktivierten Oberflächen – Eine Chance zur Reduzierung des NOx-Gehaltes in Städten:

Untersuchungsergebnisse und Modellierungsansätze

Prof. Dr. Michael Bruse, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Dr. Klaus Droll, Dyckerhoff AG, Wilhelm-Dyckerhoff-Institut

Kolloquium „Luftqualität an Straßen“

30./ 31. März 2011, Bergisch Gladbach

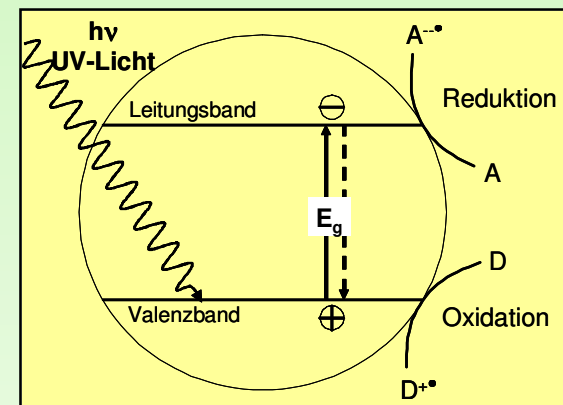
bast

Agenda

- **Einführung**
- Experimentelle Untersuchungen
- Numerische Modellierung mit ENVI-met
- Exemplarische Simulationsrechnungen
- Zusammenfassung und Ausblick

Einführung

- Jährlich werden mehr als 200 Mio. m² Betonoberflächen erstellt
- **Statische– funktionelle Eigenschaften des Betons / Betonoberflächen**
 - Statische Aufgaben (Festigkeit)
 - Wärmeschutz / Schallschutz
 - Ästhetik (Sichtbeton)
 - **Zusätzlich: Umwelt-/Klimaschutz**
- **Wirkungsweise der Photokatalyse**
 - Erzeugung von oxidierenden Clustern auf Photokatalysatoroberflächen (Halbleiter)
 - Abbau von Luftschadstoffen z.B. NO_x
 - Abbau von Kohlenwasserstoffen
 - Easy-to-clean-Effekte (Ultrahydrophobie)
 - Hemmung von biologischem Bewuchs



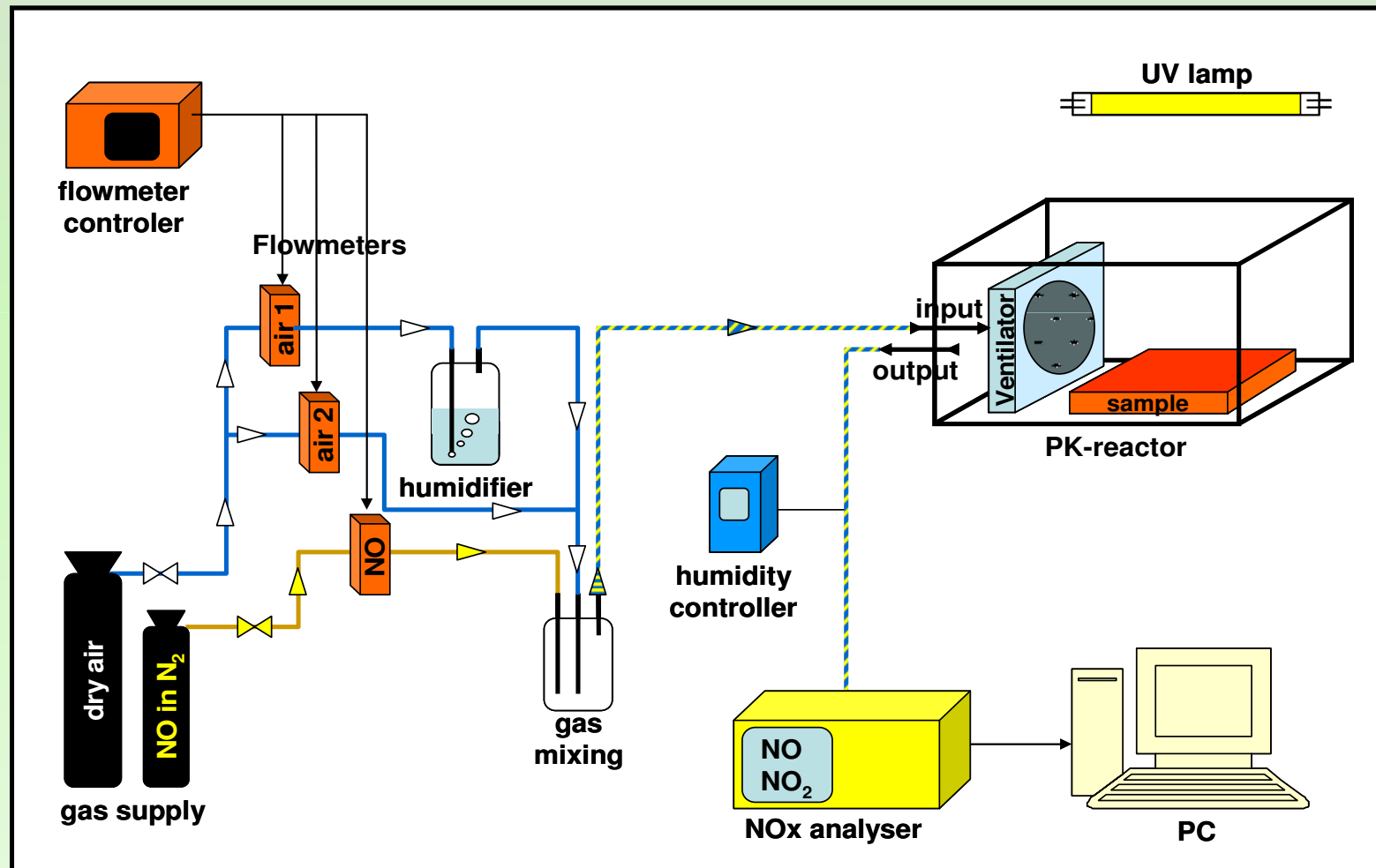
Einführung

- Verschärfung der NO_x-Grenzwerte durch Richtlinie EC 2008/50/EG vom 21.05.2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa
- **Möglichkeiten:**
 - Reduktion der Emissionen z.B. Verkehr
 - Passive NO_x-reduzierende Maßnahmen z.B. aktive Baustoffoberflächen zum Abbau von NO_x
- **Nachweise der nachhaltigen Wirkung der Photokatalyse an Baustoffoberflächen**
 - Musterlegungen z.B. Canyon-Versuche (Nachteil: sehr stark schwankende Ergebnisse – Ergebnisse hängen vom Mikroklima in den Canyons ab: sehr gute Tageseinzelwerte bis keine Wirkung)
 - Simulationsberechnungen mit Modellierungsansätzen, die z.B. für vergleichbare Stadtklima-Simulationen mit Erfolg eingesetzt werden z.B. Feinstaub-, Ozonverteilung - aber: Neue Problematik = Oberflächenreaktion Photokatalyse !
 - Exemplarische Untersuchung des Abbaus von NO

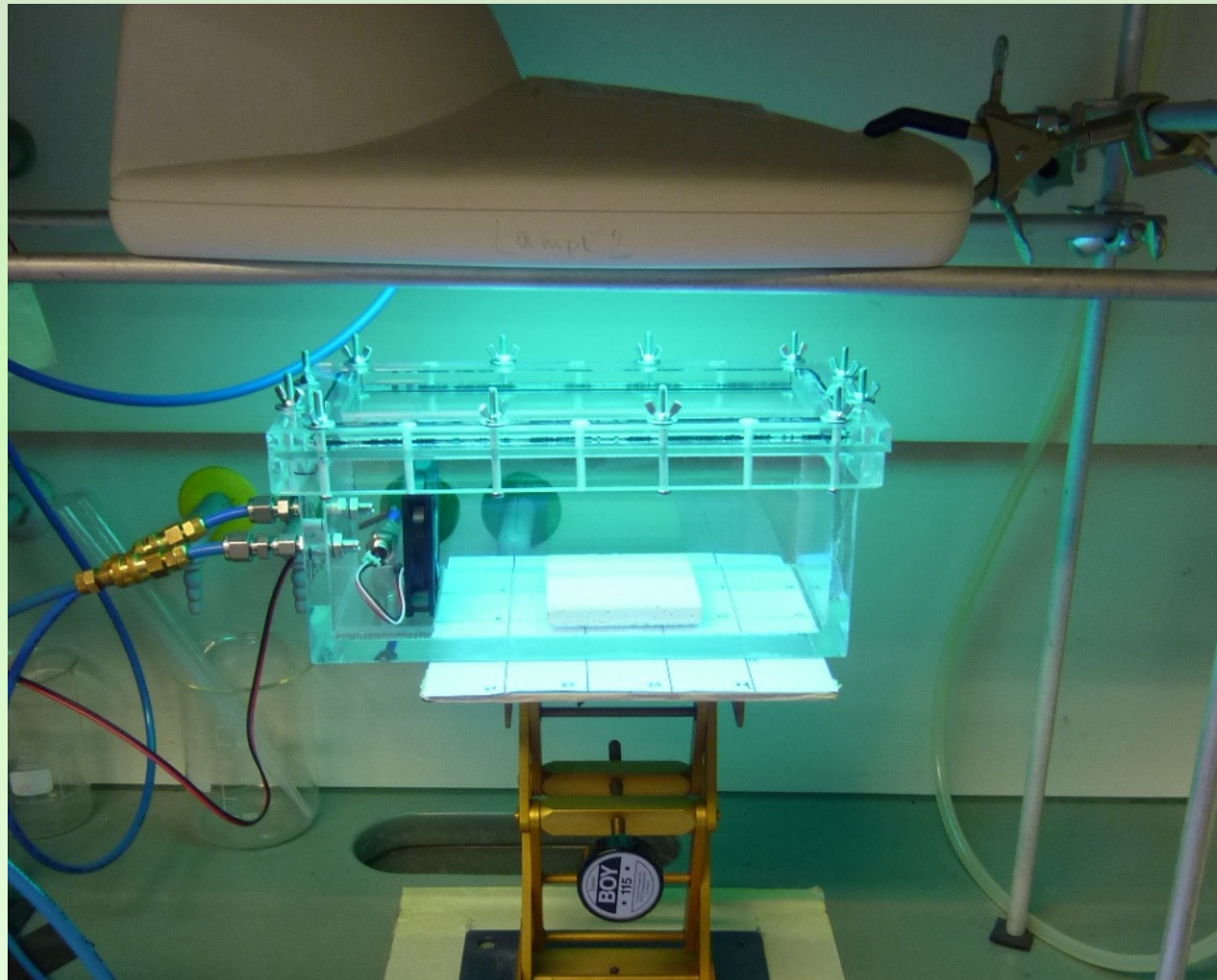
Agenda

- Einführung
- **Experimentelle Untersuchungen**
- Numerische Modellierung mit ENVI-met
- Exemplarische Simulationsrechnungen
- Zusammenfassung und Ausblick

Experimentelle Untersuchungen: Schema des Versuchsaufbaus



Experimentelle Untersuchungen: Versuchsreaktor (mod. UNI 11 247 – Versuchsablauf)



Experimentelle Untersuchungen: Untersuchungsbereich

Material:

450 g Zement bzw. mit **3% TiO₂-Photokatalysator** modifizierter Zement

1350 g Normsand

225 g Wasser

Versuchsparameter:

Isothermen Versuchsserie

T = 20°C

NO-Konzentration in der einfließenden Luft **C (in)**

0,125 bis 1,0 ppmV

Luftgeschwindigkeit **Fluss:**

1 bis 3 l/min

Rel. Luftfeuchte **rF**

30 bis 70%

UV-A-Strahlungsintensität **Q**

2,9 bis 10 W/m²

Photokatalytisch aktive Baustofffläche

0 bis 200 cm²

Experimentelle Untersuchungen: Untersuchungsergebnisse

| Versuchsparameter | | | | | Ergebnisse | | Umrechnungen | | |
|--|--------|----|------------------|-----------------|------------|-------|-------------------|-------------------|--|
| Fluss | C (in) | rf | Q | Fläche | C (out) | RC | C (in) | C (out) | J ^{NO_x} _{act} |
| l/min | ppmV | % | W/m ² | cm ² | ppmV | | µg/m ³ | µg/m ³ | µg/(s*m ²) |
| Test: Veränderte NO-Konzentration | | | | | | | | | |
| 1,5 | 0,125 | 50 | 10,0 | 50 | 0,031 | 0,753 | 153,37 | 37,94 | 0,5771 |
| 1,5 | 0,250 | 50 | 10,0 | 50 | 0,097 | 0,610 | 306,75 | 119,54 | 0,9360 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,282 | 0,435 | 613,50 | 346,50 | 1,3350 |
| 1,5 | 1,000 | 50 | 10,0 | 50 | 0,699 | 0,301 | 1226,99 | 857,55 | 1,8472 |
| Test: Veränderter Gasstrom | | | | | | | | | |
| 1,0 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,215 | 0,570 | 613,50 | 263,93 | 1,1652 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,275 | 0,449 | 613,50 | 337,91 | 1,3779 |
| 2,0 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,319 | 0,361 | 613,50 | 391,90 | 1,4773 |
| 3,0 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,379 | 0,242 | 613,50 | 465,09 | 1,4840 |
| Test: Veränderte relative Luftfeuchte | | | | | | | | | |
| 1,5 | 0,500 | 30 | 10,0 | 50 | 0,208 | 0,584 | 613,50 | 255,03 | 1,7923 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,282 | 0,435 | 613,50 | 346,50 | 1,3350 |
| 1,5 | 0,500 | 70 | 10,0 | 50 | 0,325 | 0,351 | 613,50 | 398,16 | 1,0767 |
| Test: Veränderte Strahlungsintensität | | | | | | | | | |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,286 | 0,428 | 613,50 | 350,67 | 1,3141 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 6,3 | 50 | 0,322 | 0,356 | 613,50 | 395,03 | 1,0923 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 2,9 | 50 | 0,381 | 0,238 | 613,50 | 467,55 | 0,7298 |
| Test: Veränderte photokatalytisch aktive Fläche | | | | | | | | | |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 200 | 0,080 | 0,840 | 613,50 | 97,91 | 0,6445 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 150 | 0,140 | 0,720 | 613,50 | 172,09 | 0,7357 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 100 | 0,210 | 0,580 | 613,50 | 257,67 | 0,8896 |
| 1,5 | 0,500 | 50 | 10,0 | 50 | 0,282 | 0,435 | 613,50 | 346,50 | 1,3350 |

Agenda

- Einführung
- Experimentelle Untersuchungen
- **Numerische Modellierung mit ENVI-met**
- Exemplarische Simulationsrechnungen
- Zusammenfassung und Ausblick

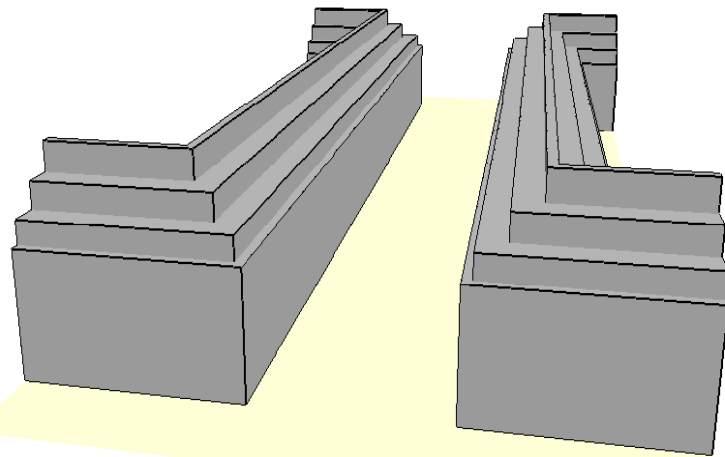
Numerische Simulation

- **Einbettung in das Mikroklimamodell ENVI-met**
 - Kurzportrait ENVI-met
 - Implementierung in ENVI-met
- **Bestimmung der Umwandlungsrate**
 - Chemische Modellierung
 - Empirische Modellierung
- **Beispielergebnisse**

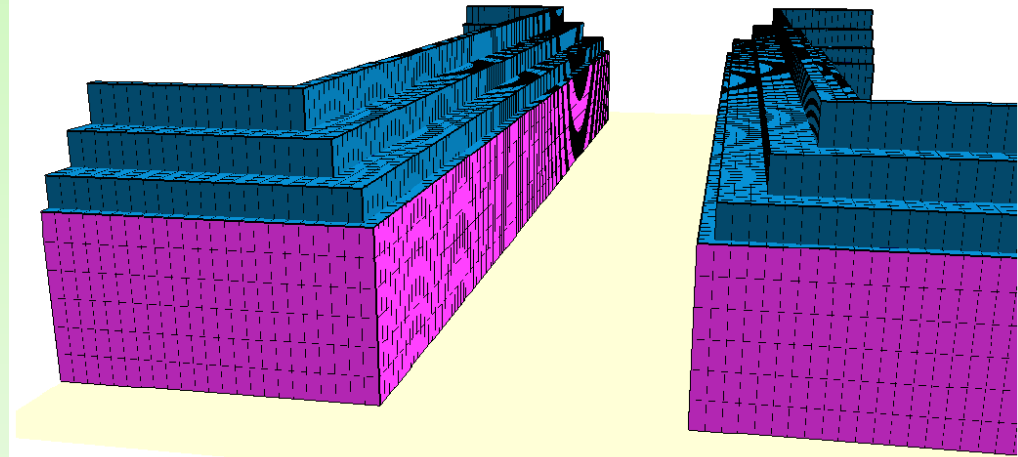
Kurzportrait ENVI-met

Charakterisierung:

- Hochauflösendes prognostisches 3D-Mikroklimamodell
- Typische Skalenauflösung: 1 - 5 m im Raum, 1 - 5 s in der Zeit
- Üblicher Rechenzyklus: 24 h
- Materialeigenschaften für jede Zellfläche individuell festlegbar



Geometrie Teststraße H/B 1.0

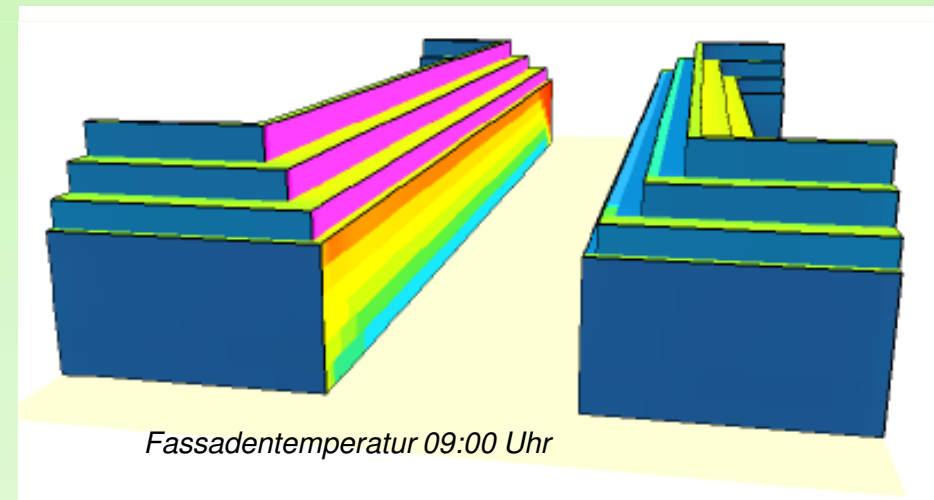
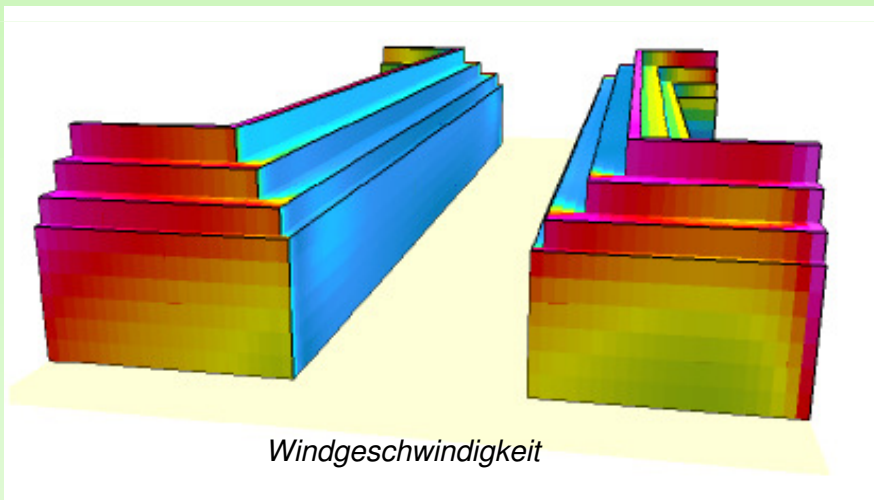


Photokatalytisch aktive Fassadenbereiche (rot)

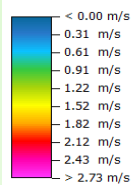
Kurzportrait ENVI-met

Prognosevariablen:

- Windfeld, Temperatur, Feuchte, Turbulenz (TKE)
- Kurz- und langwellige Strahlungsflüsse an jedem Rechenpunkt
- Temperatur und Feuchte aller Oberflächen

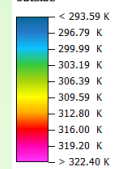


uvw in front of facade



Min: 0.00 m/s
Max: 3.03 m/s

Temperature of facade - outside

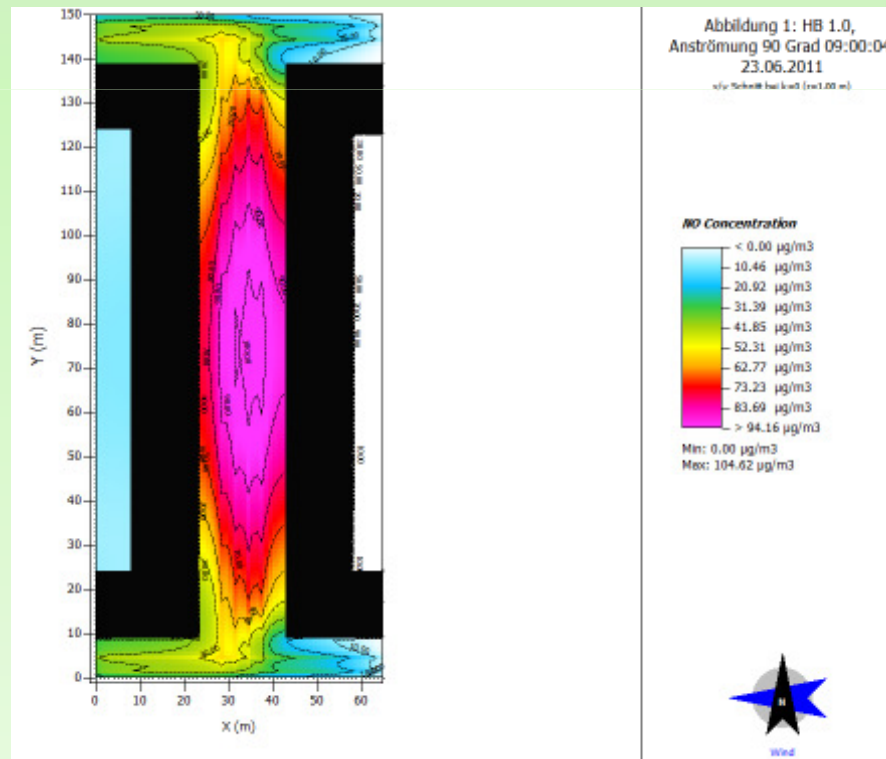


Min: 293.59 K
Max: 325.60 K

Kurzportrait ENVI-met

Prognosevariablen:

- Ausbreitung passiver Luftbeimengungen
- Ausbreitung von Stickoxiden mit aktiver Chemie (NO – NO₂ – O₃)



Implementierung der photokatalytischen Umwandlung in ENVI-met

Verbindung mit der prognostischen Ausbreitungsgleichung über zusätzliche Senkterme

$$\frac{\partial \chi}{\partial t} + u_i \frac{\partial \chi}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_\chi \frac{\partial \chi}{\partial x_i} \right) + Q_\chi(x, y, z) - S_\chi(x, y, z) + C_\chi(x, y, z)$$

Q: Quelle der Luftbeimengung X

S: Senke der Luftbeimengung X

C: Quelle / Senke von X durch chemische Umwandlung

Implementierung der photokatalytischen Umwandlung in ENVI-met

Formale Bestimmung des Senkterms (übereinstimmende Einheiten vorausgesetzt):



$$S_{\chi}(x, y, z) = J_{act}^{NO_x} \cdot \frac{PSA(x, y, z)}{\Delta x \Delta y \Delta z(x, y, z)}$$

$$J_{act}^{NO_x}$$

Photokatalytische Umwandlung an der Oberfläche bezogen auf m² (zu bestimmen)

$$\frac{PSA(x, y, z)}{\Delta x \Delta y \Delta z(x, y, z)}$$

Photokatalytische Oberfläche PSA im Verhältnis zum Gitterzellenvolumen

Implementierung der photokatalytischen Umwandlung in ENVI-met

Problem:

Korrekte Bestimmung der aktuellen photokatalytischen Umwandlung

$J_{act}^{NO_x}$



Zwei Ansätze sind grundsätzlich möglich:

- (a) Chemische Modellierung
- (b) Empirische Bestimmung

Bestimmung der Umwandlungsrate: Chemische Modellierung

Annahme:

Die Umwandlung wird entweder durch den atmosphärischen NO_x Zufluss oder durch die chemische Umwandlungsgeschwindigkeit der Fläche limitiert:

$$J_{act}^{NO_x} = \min \left(J_{atm}^{NO_x}, J_{chem}^{NO_x} \right)$$

Atmosphärischer NO_x Zufluss:

$$J_{atm}^{NO} = \frac{1}{r_a + r_b} c_{NO}$$

r_a, r_b : Transferwiderstände an der Oberfläche
 c_{NO} : lokale Konzentration von NO_x

Chemische Umwandlungsgeschwindigkeit:

$$J_{chem}^{NO} = R_{NO}$$

Nach dem Langmuir-Hinshelwood
Reaktionsmodell:

$$R_{NO} = \frac{k_{NO} \cdot K_{NO} \cdot c_{NO}}{1 + K_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + K_{NO} \cdot c_{NO} + \sum_i K_i C_i} I_{kw}$$

K_x : Adsorptionskonstante von Stoff X
 k_x : Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktion X
 I_{kw} : verfügbarer Photonenfluss an der Oberfläche

Bestimmung der Umwandlungsrate: Chemische Modellierung

Problem:

- Die chemische Modellierung benötigt eine große Zahl empirisch zu bestimmender Größen (vor allem Adsorptionskonstante K und Geschwindigkeitskonstante k).
- Die Bestimmung ist aufwändig und beinhaltet zahlreiche Unsicherheiten.



(voll) Empirische Modellierung

Bestimmung der Umwandlungsrate: Empirische Modellierung

Bestimmung der Flussrate im Reaktor über systematische Experimente:

$$J_{act}^{NOx} = (C_{in} - C_{out}) \cdot \frac{M(NO)}{V_0} \cdot F \cdot \frac{1}{A}$$

C_{in} : NO_x Konzentration einströmende Luft
 C_{out} : NO_x Konzentration ausströmende Luft
 V_0 : Volumenstrom
 A : aktive Oberfläche
 M : Molmasse NO_x



Die empirische Depositionsgeschwindigkeit ist dann:

$$v_d = \frac{J_{act}^{NOx}}{C} = \frac{1}{r_{a,chem}}$$

oder

$$J_{act}^{NOx} = v_d \cdot C$$

Bestimmung der Umwandlungsrate: Empirische Modellierung

Parametrisierung der Labormessungen

Veränderliche Größen im Laborexperiment:

- NO_x Ausgangskonzentration (0.125, 0.250, 0.500 und 1.000 ppm)
- Volumenstrom (1.0, 1.5, 2.0 und 3.0 l/min)
- Relative Feuchte (30, 50 und 70%)
- kurzwellige Strahlung (10.0, 6.3 und 2.9 W/m² UV-A)

Gemeinsamer **Referenzpunkt** wurde in allen Experimenten gemessen und ergibt die Referenz-Depositionsgeschwindigkeit:

$$v_{d,0} = 0,28 \text{ cm/s}$$

Bestimmung der Umwandlungsrate: Empirische Modellierung

Skalierung der Referenz-Depositionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den im Modell berechneten Parametern $f_1 \dots f_n$:

$$v_d = f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot \dots \cdot f_n \cdot v_{d,0}$$

Im vorliegenden Fall ergeben sich drei Abhängigkeiten:

$$v_d = f_c(C) \cdot f_{rf}(rF) \cdot f_{rad}(Q) \cdot v_d^0$$

C : Eingangskonzentration NO_x

rF : relative Feuchte

Q : UV-A Strahlung

Bestimmung der Umwandlungsrate: Empirische Modellierung

Parametrisierung nach Dyckerhoff- Messungen:

$$v_d = f_c (C) \cdot f_{rf} (rF) \cdot f_{rad} (Q) \cdot v_d^0$$

mit:

$$f_c = 5,880 - 0,747 \ln(C)$$

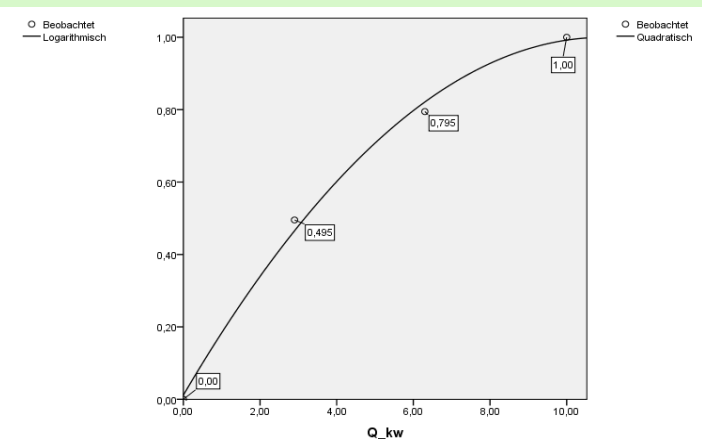
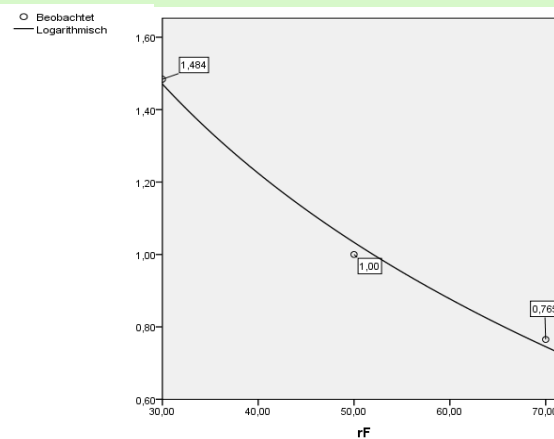
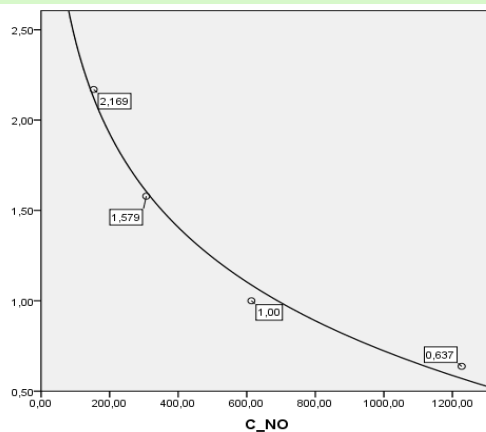
$$f_{rf} = 4,383 - 0,856 \ln(rF)$$

$$f_{rad} = 0,011 + 0,18Q - 0,008Q^2$$

C : Eingangskonzentration NO_x

rF : relative Feuchte

Q : UV-A Strahlung



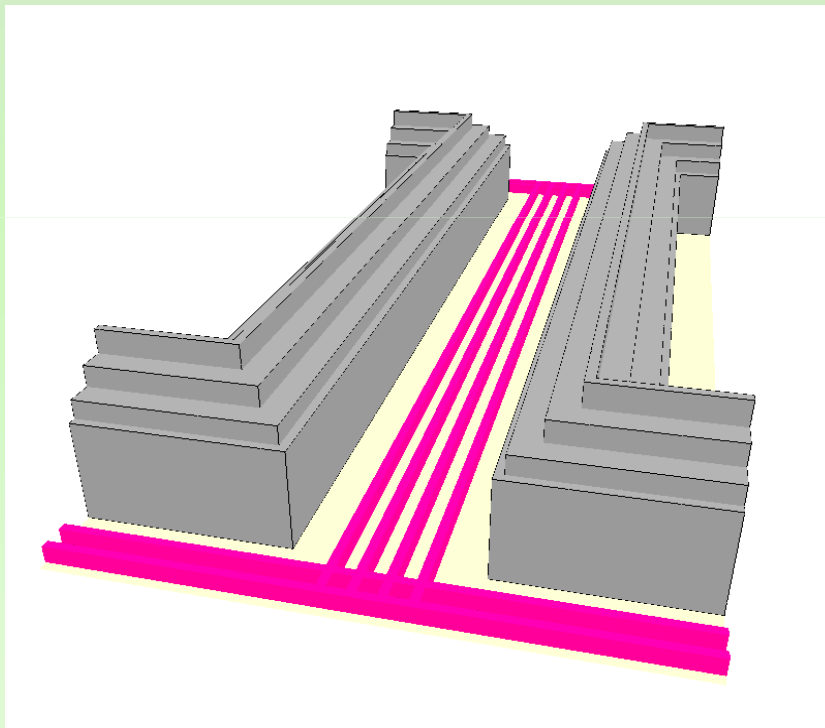
Agenda

- Einführung
- Experimentelle Untersuchungen
- Numerische Modellierung mit ENVI-met
- **Exemplarische Simulationsrechnungen**
- Zusammenfassung und Ausblick

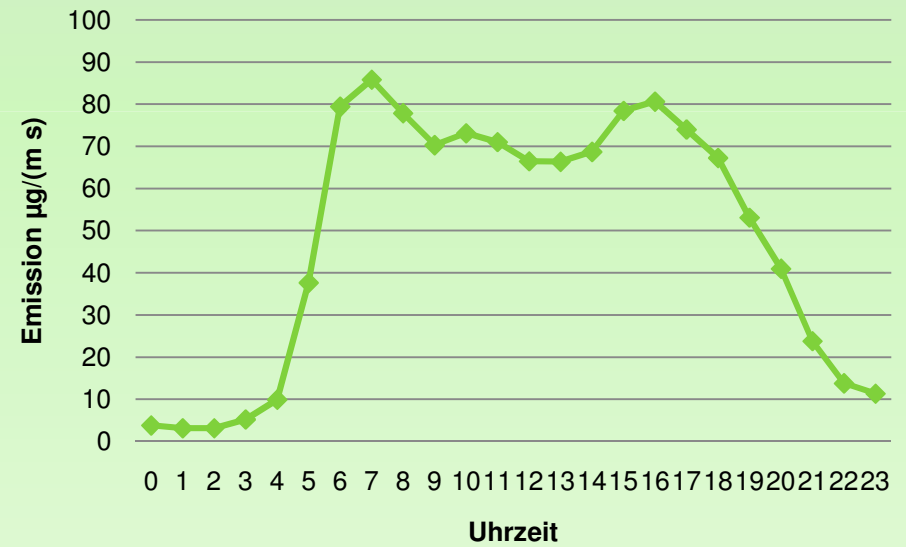
Beispielergebnisse

Test:

Nord-Süd ausgerichtete Straße, Höhe-Breite 20 m : 20 m, H-B-Verhältnis 1

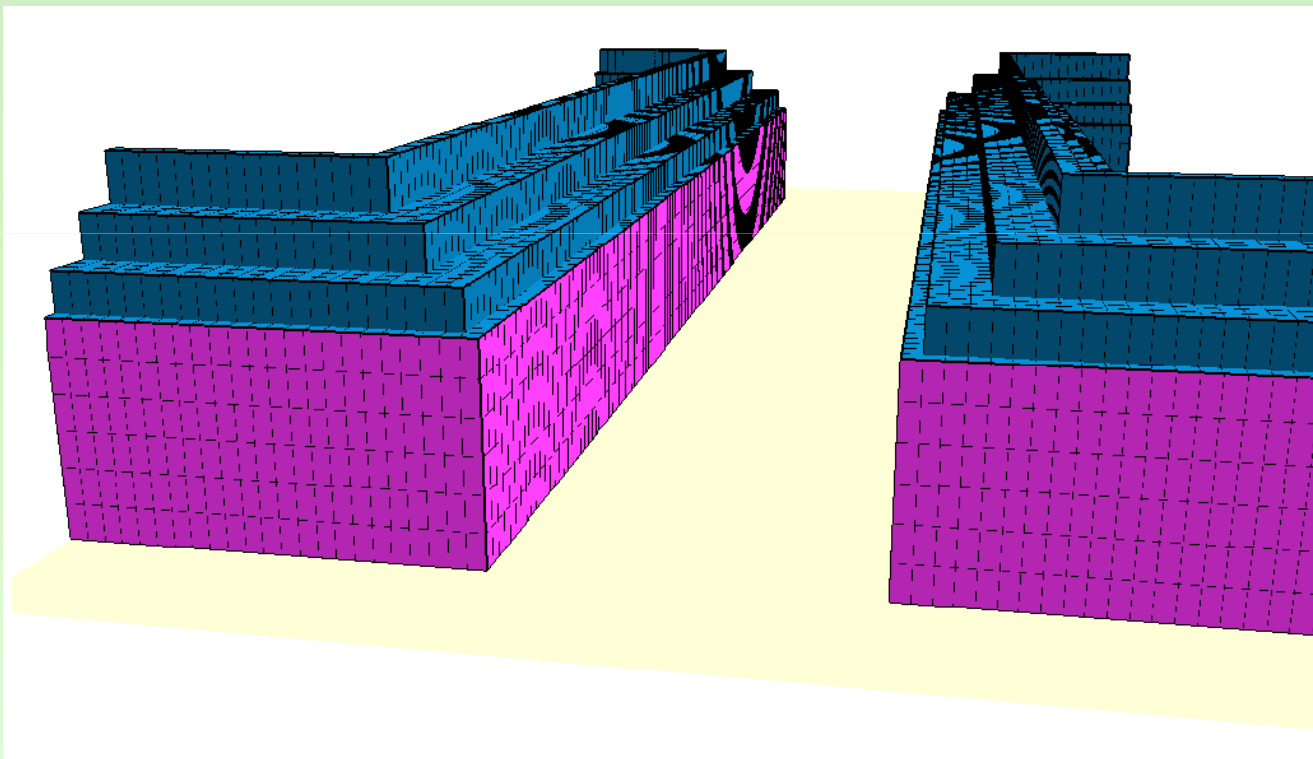


- DTV 60.000 Kfz/d, 4 Fahrspuren -



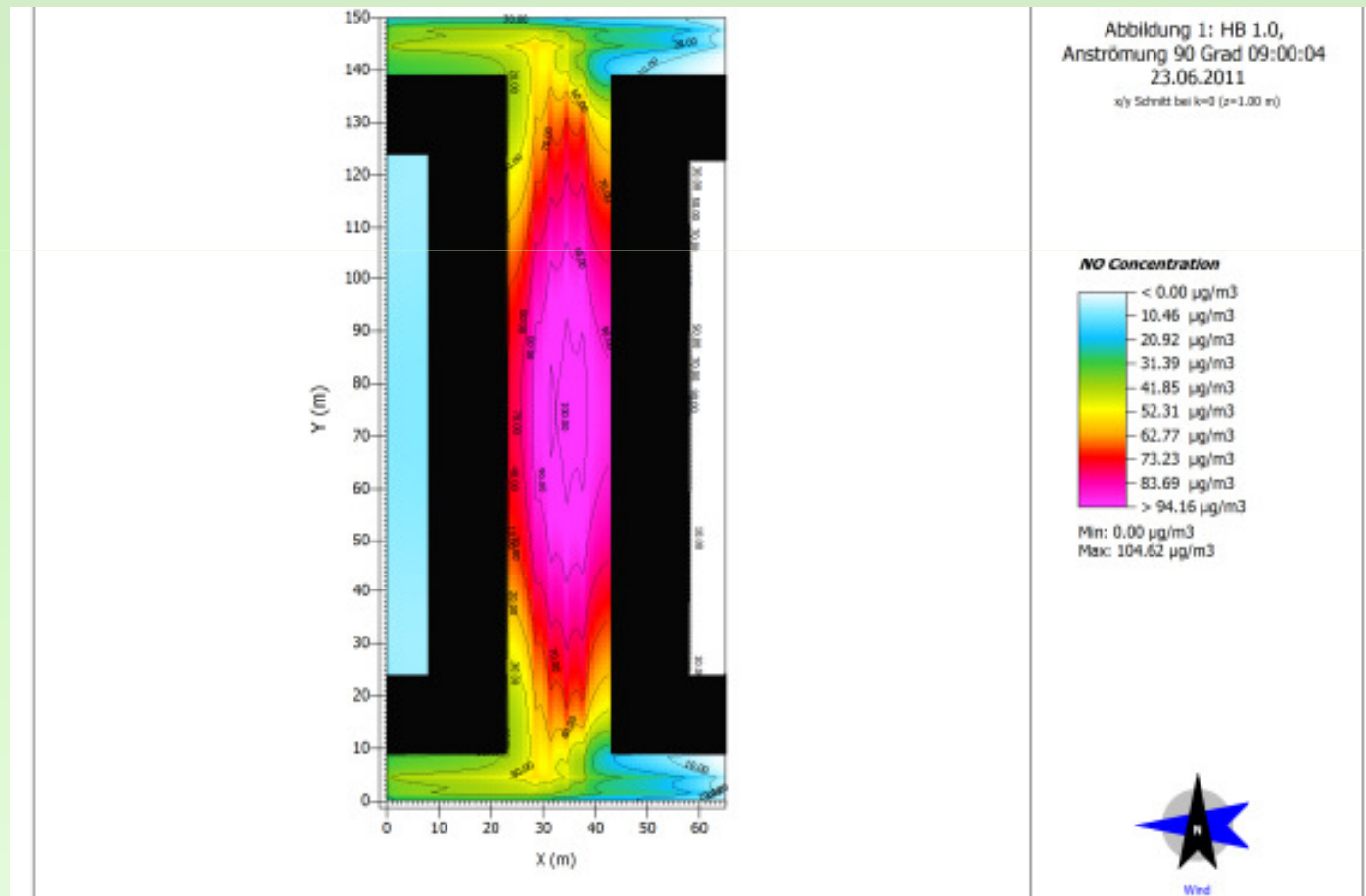
Beispielsergebnisse

Szenario 1: Photokatalytisch aktive Fassaden (cyan)



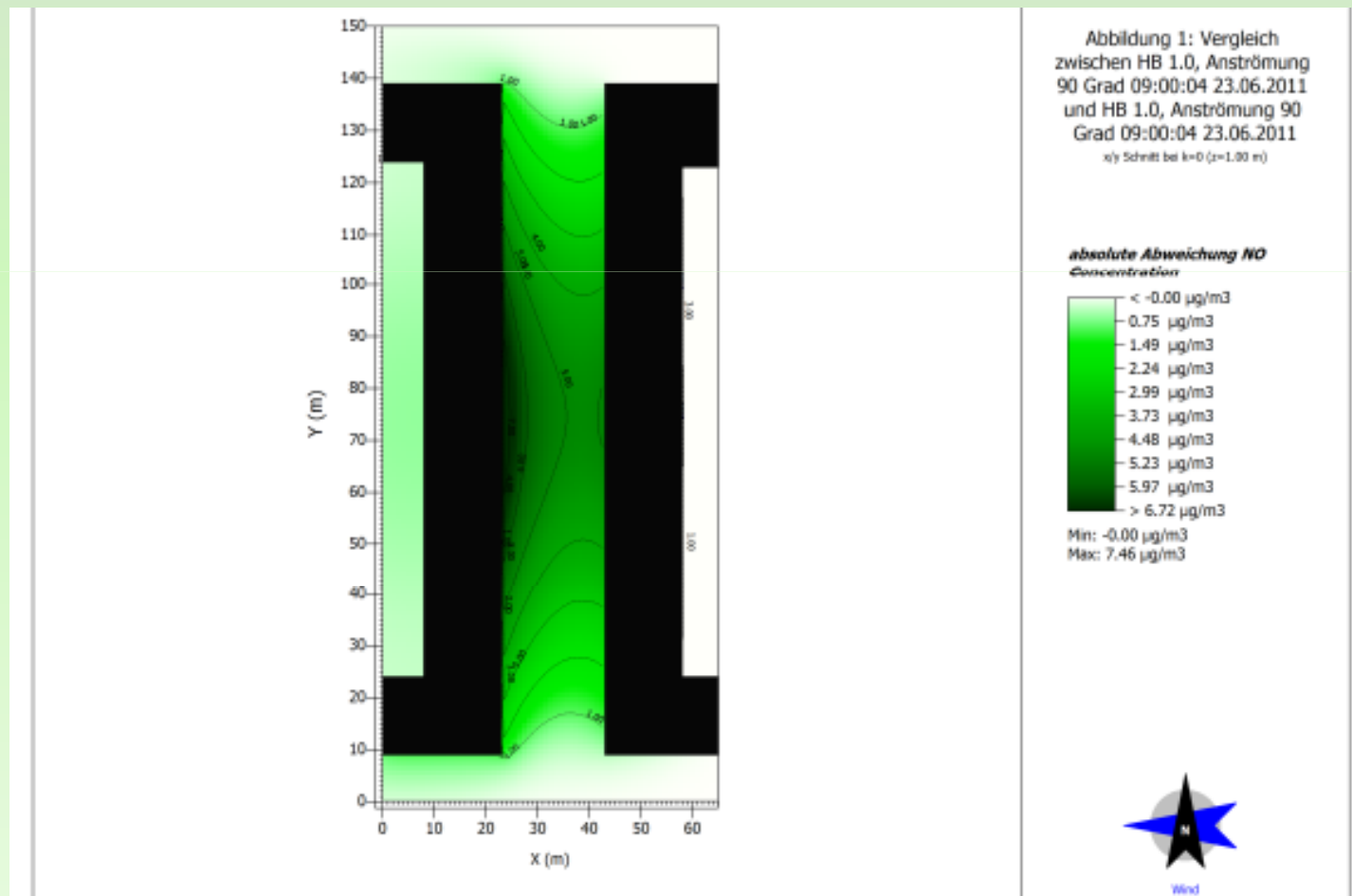
Beispiel: Bodennahe NO_x Konzentrationen

Anströmung Ost (90°), 09:00 Uhr, **OHNE** aktive Fassaden



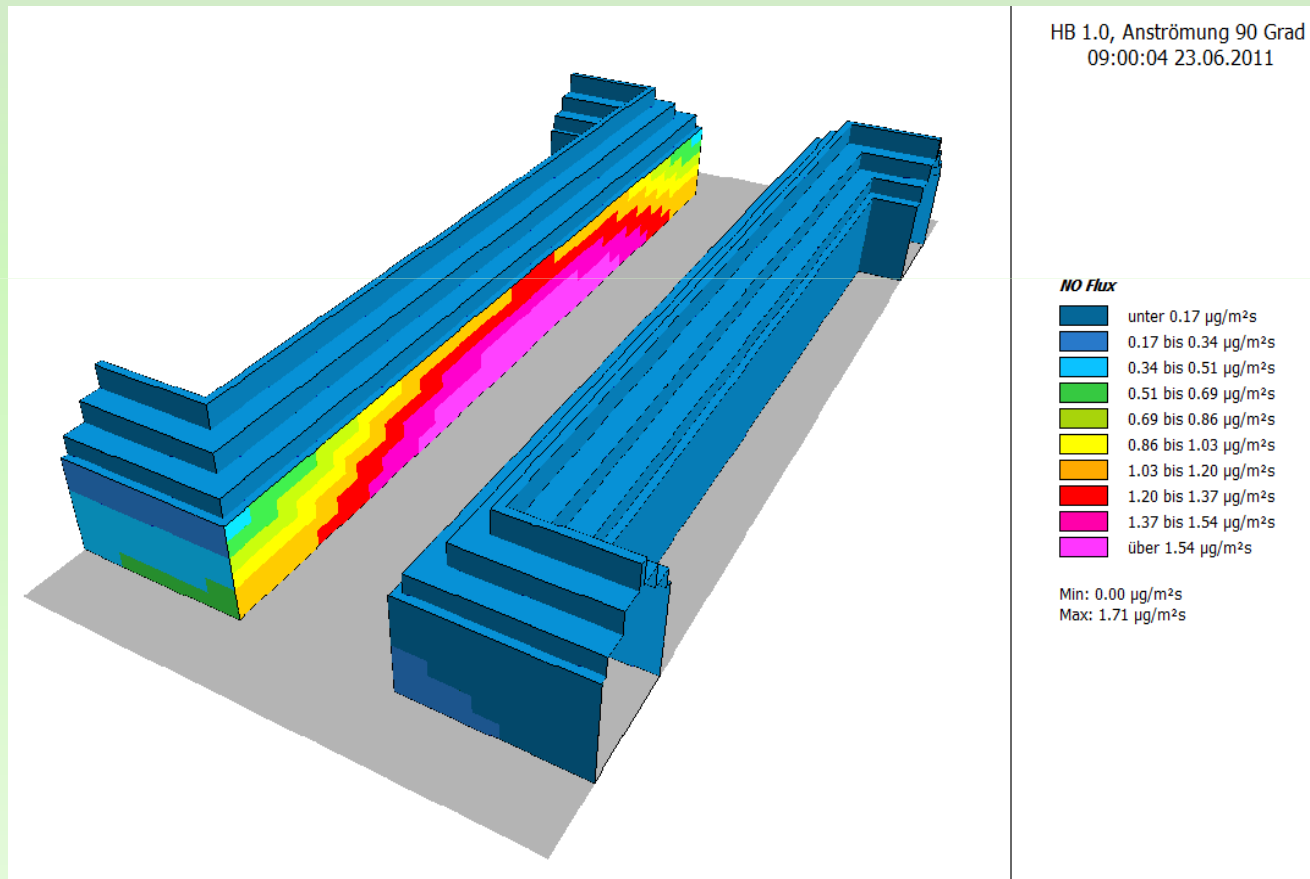
Beispiel: NO_x Konzentrationen

Anströmung Ost (90°), 09:00 Uhr, Differenz **MIT** aktiven Fassaden



Beispiel: NO_x Fluss an Fassaden

Anströmung Ost (90°), 09:00 Uhr



Beispiel: Zusammenfassung Simulationen aktive Fassaden

Maximaler Rückgang der NO_x Konzentrationen bei photokatalytisch aktiven Fassaden

| H/B 1.0 (Gebäudehöhe 20 m), aktive Fassaden | | | |
|--|---------|----------------------------------|------------------------------|
| Windrichtung (Grad) | Uhrzeit | Max. Reduzierung absolut (µg/m³) | Max. Reduzierung relativ (%) |
| 90 (senkrecht) | 09:00 | 7,46 | 9,75 |
| | 12:00 | 2,57 | 5,11 |
| | 16:00 | 5,63 | 7,99 |
| 135 (diagonal) | 09:00 | 3,32 | 6,42 |
| | 12:00 | 1,32 | 4,55 |
| | 16:00 | 3,06 | 6,18 |
| 180 (parallel) | 09:00 | 3,92 | 3,92 |
| | 12:00 | 1,85 | 1,85 |
| | 16:00 | 4,06 | 4,06 |

Beispiel: Zusammenfassung Simulationen aktive Fassaden + aktiver Straßenbelag

Maximaler Rückgang der NO_x Konzentrationen bei photokatalytisch aktiven
Fassaden und aktivem Straßenbelag

| H/B 1.0 (Gebäudehöhe 20 m), aktive Fassaden+ Straßenbelag | | | |
|--|---------|---|------------------------------|
| Windrichtung (Grad) | Uhrzeit | Max. Reduzierung absolut (µg/m ³) | Max. Reduzierung relativ (%) |
| 90 (senkrecht) | 09:00 | 9,78 | 12,94 |
| | 12:00 | 6,04 | 13,33 |
| | 16:00 | 5,96 | 10,70 |
| 135 (diagonal) | 09:00 | 4,06 | 8,63 |
| | 12:00 | 3,53 | 10,13 |
| | 16:00 | 3,87 | 8,51 |
| 180 (parallel) | 09:00 | 5,03 | 8,83 |
| | 12:00 | 5,15 | 11,48 |
| | 16:00 | 5,36 | 9,71 |

(war 1,84%)

Agenda

- Einführung
- Experimentelle Untersuchungen
- Numerische Modellierung mit ENVI-met
- Exemplarische Simulationsrechnungen
- **Zusammenfassung und Ausblick**

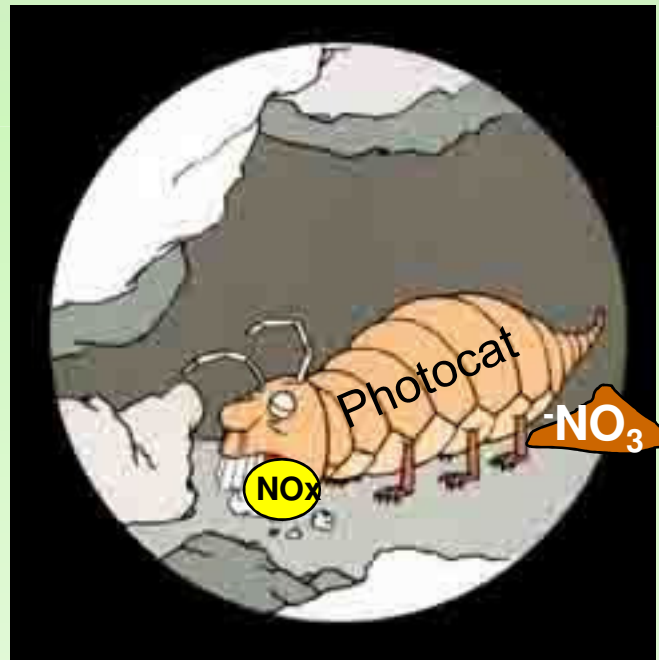
Zusammenfassung und Ausblick

- An photokatalytisch aktivierten Betonoberflächen werden signifikante Mengen NO (NO_x) oxidiert und als Nitrate im Beton gebunden (und bei Regen weggewaschen).
- Testsimulationen mit ENVI-met ergaben folgende Ergebnisse :
 - **Fassadenaktivierung:** Abbau bis 10% d.h. $7,46 \mu\text{g m}^{-3}$
 - **Fassaden-Bodenaktivierung:** Abbau bis 13% d.h. $9,8 \mu\text{g m}^{-3}$
 - Wegen der Sonneneinstrahlung erfolgt keine Addition beider Effekte sondern eine komplementäre zeitliche maximale Wirkung.
- **Forschungsbedarf**
 - Quantitative Untersuchungen der NO/ NO_x -Deposition in Form von Nitraten in die Betonoberfläche
 - Wirkungsweise in Schattenbereichen
 - Im sichtbaren Bereich wirksame Photokatalysatoren (BMFT HelioClean)
 - Langzeitwirkung
 - Verbesserung des Kosten-Nutzen-Verhältnisses bei der Herstellung von photokatalytisch aktivierten Betonoberflächen
 - Ausweitung des Modells auf NO_2 Abbau

Zusammenfassung und Ausblick

- Simulationsberechnung eignen sich besonders zur Auswahl von geeigneten Flächen und zum Nachweis der nachhaltigen Wirkung von photokatalytisch aktivierten Betonoberflächen
 - Große, weil dann umweltrelevant wirksame Musterflächen sind sehr kostenaufwändig
 - Geeignete Flächen für einen NO_x -Abbau sind aktive Flächen in der Nähe der Schadstoffquelle (Straßenbetone, Gehwege, Oberflächen von Verkehrsbauwerken, untere Fassadenbereiche)

Herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!



(nach Loriot, 1965)

ENVI-met Simulation

