

Photocatalysis applied to concrete products

Part 3: Practical relevance and modeling of the degradation process

Martin Hunger, Götz Hüskens, Jos Brouwers
University of Twente, Enschede/The Netherlands

Summary: The third and last part of this article series concludes the characterization of influencing factors on the degradation performance illustrated by the influence of pigments. Furthermore, the results of an accelerated durability test carried out on coated samples described in the second part of this article series will be presented. Here, attention was not only paid to the investigation of the durability of the coated samples but also to the inhibition of the growth of green algae on the surface of paving blocks. Besides the practical issues, an approach for modeling the reaction process within a reactor cell will be briefly introduced.

Photokatalytische Betonprodukte

Teil 3: Praxisrelevanz und Modellierung des Abbauprozesses

Zusammenfassung: Der dritte und letzte Teil dieser Artikelserie beschließt die Charakterisierung von Einflussfaktoren anhand des Einflusses von Farbpigmenten. Des Weiteren werden die Ergebnisse eines beschleunigten Dauerhaftigkeitsversuchs an beschichteten Proben des zweiten Teils beschrieben. Dabei wurde das Augenmerk nicht nur auf die Untersuchung der Dauerhaftigkeit gelegt, sondern auch auf die Verhinderung des Algenwachstums auf der Oberfläche von Betonpflastersteinen. Neben diesen praktischen Bezügen wird weiterhin auch ein Ansatz zur Modellierung des Reaktionsprozesses innerhalb einer Reaktorzelle kurz beschrieben.

Produits de béton photocatalitiques

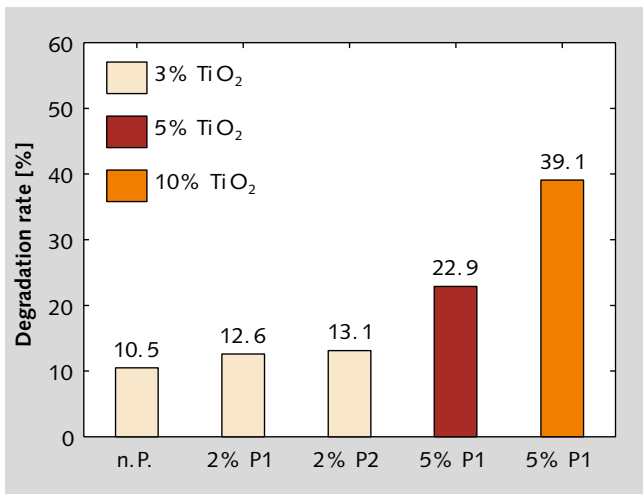
Partie 3: Application pratique et modélisation du processus de dégradation

Résumé: La troisième partie de cette série d'articles achève la caractérisation des facteurs influents avec l'influence exercée par les pigments de couleur. D'autre part, il est donné une description des résultats d'un essai de durabilité accéléré effectué sur les échantillons enduits décrits dans la seconde partie. L'attention n'a pas seulement été portée ici sur la durabilité, mais aussi sur l'inhibition de la croissance des algues à la surface des pavés de béton. À côté de ces éléments pratiques, il est par ailleurs aussi donné une brève description de la modélisation du processus de réaction au sein de la cellule de réacteur.

La fotocatalisis aplicada a los productos del hormigón

Parte 3: Relevancia práctica y modelización del proceso de degradación

Resumen: La tercera parte de esta serie de artículos concluye con la caracterización de los factores de influencia en la degradación, ilustrada por la influencia de los pigmentos. Se presentan también los resultados de un ensayo acelerado de durabilidad llevado a cabo con muestras con recubrimiento, descritas en la segunda parte de esta serie de artículos. La atención se centró aquí no sólo en investigar la durabilidad de las muestras revestidas, si no también en la inhibición del crecimiento de algas verdes en la superficie de bloques de pavimento de hormigón. Junto a estas consideraciones prácticas, se introduce brevemente la modelización del proceso de reacción en una célula de reactor.



1 Influence of red pigments on the degradation rate: no pigment (n. P.); 2 % pigment type 1 (2 % P1); 2 % pigment type 2 (2 % P2); 5 % pigment type 1 (5 % P1)

Einfluss von Rotpigmenten auf die Abbaurate: kein Pigment (n. P.); 2 % Pigment Typ 1 (2 % P1); 2 % Pigment Typ 2 (2 % P2); 5 % Pigment Typ 1 (5 % P1)

1 Influence of pigments on the degradation process

Enhanced aesthetic and architectural requirements in inner-city areas on the paving of public places demand the application of colored concrete paving blocks. The application of pigments helps to integrate a concrete paving within an already existing architectural situation. This meets the public perceptions regarding the aesthetic quality of public places but also causes problems when photocatalytic materials are applied. Problems mainly result from the increased water demand of the mixtures when fine pigment particles are added.

For a demonstration project in the Dutch city of Hengelo (ca. 1000 m²), the influence of two different red pigments on the degradation of photocatalytic paving blocks was investigated. The main results of this investigation are shown in **Figure 1**. The direct comparison shows that the degradation rate of the mix containing 3 % TiO₂ (no pigment, 2 % P1, and 2 % P2) is not influenced by the added pigments. The values of the degradation rates vary in the same order of magnitude as expected for the scattering of the measuring data. Also, higher contents of TiO₂ (5 % and 10 %) associated with higher pigment contents (5 % P1) do not verifiably reduce the degradation rates. Solely the workability of the fresh concrete mix was reduced significantly as the content of fine particles (TiO₂ and red pigment) was increased.

2 Prevention of algae growth

The staining of concrete due to the growth of green algae poses a problem when concrete is exposed to shady and permanently humid conditions. This biological staining is typical for roof tiles and façades facing north or in the direct neighborhood of the outskirts of a forest. Paved areas without direct sunlight are also affected by this phenomenon. For roof tiles and façades, the consequences are reduced aesthetics but in the case of concrete paving blocks, safety issues are also affected as the paving blocks become slippery when they are wet.

Besides the oxidative destruction of a wide range of organic and inorganic compounds, biological species (bacteria, algae and molds) can also be decomposed by means of UV-A in the pres-

1 Einfluss von Farbpigmenten auf den Abbauprozess

Erhöhte ästhetische und architektonische Anforderungen an gepflasterte Flächen von öffentlichen Plätzen im innerstädtischen Bereich erfordern die Verwendung von eingefärbten Betonpflastersteinen. Der Einsatz von Farbpigmenten erleichtert hier die Einbeziehung der neuen Pflasterfläche in bereits bestehende Strukturen. Dies entspricht den öffentlichen Erwartungen hinsichtlich der Qualität öffentlicher Plätze, führt aber auch zu Problemen, beispielsweise wenn photocatalytische Materialien verwendet werden. Probleme entstehen überwiegend durch den erhöhten Wasseranspruch der Betonmischung bei der Zugabe feiner Farbpigmente mit großer innerer Oberfläche.

Im Rahmen eines Demonstrationsprojekts der niederländischen Gemeinde Hengelo (ca. 1000 m²) wurde der Einfluss zweier verschiedener Rotpigmente auf die Abbauraten von Pflastersteinen untersucht. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Untersuchung sind in **Bild 1** dargestellt. Der direkte Vergleich zeigt, dass die Abbaurate der Mischung mit 3 % TiO₂ (kein Pigment [n. P.], 2 % P1 und 2 % P2) nicht durch die Art der zugegebenen Pigmente beeinflusst wird. Die Werte der Abbauraten variieren hier in derselben Größenordnung wie sie für die Messwertabweichung erwartet wurden. Ebenso ist eine Reduzierung der Abbauraten für höhere TiO₂-Gehalte (5 % und 10 %) in Verbindung mit erhöhter Pigmentzugabe (5 % P1) nicht verifizierbar. Lediglich die Verarbeitbarkeit der Mischung reduzierte sich signifikant durch den höheren Gehalt an Feinstoffen (TiO₂ und Rotpigment).

2 Vermeidung von Algenwachstum

Die Verschmutzung von Betonoberflächen durch das Wachstum von Grünalgen stellt ein erhebliches Problem dar, wenn Betonprodukte schattigen und dauerhaft feuchten Umgebungsbedingungen ausgesetzt sind. Diese biologische Art der Verschmutzung ist ein typisches Phänomen für nach Norden ausgerichtete Dachflächen und Fassaden oder in unmittelbarer Nähe zu Waldrändern. Aber auch Pflasterflächen ohne direkte Sonnenbestrahlung sind von diesem nachteiligen Effekt betroffen. Für Dachflächen und Fassaden resultieren die Konsequenzen in verminderten ästhetischen Eigenschaften und im Fall der Betonpflastersteine ebenso in Sicherheitsaspekten, da die Pflastersteine im feuchten Zustand rutschig sind.

Neben dem oxidativen Abbau einer Vielzahl von organischen und anorganischen Substanzen können ebenso biologische Substanzen (Bakterien, Algen und Schimmel) durch UV-A-Strahlung in Anwesenheit von TiO₂ abgebaut werden. Der Abbau von Grünalgen (*Cladophora*) wurde erfolgreich an mit TiO₂ beschichteten Glaskugeln gezeigt [1]. Daher wird der oxidative Zersetzungsmechanismus von TiO₂ in der Anatasmodifikation ebenso für photocatalytische Betonprodukte erwartet.

Für die Durchführung des Versuchs zur Verminderung des Grünalgenwachstums wurden ein Betonpflasterstein mit TiO₂ in der Decklage und ein gewöhnlicher Pflasterstein an einer Stelle mit dauerhafter Feuchtigkeit und geringer Sonneneinstrahlung platziert. An dieser Stelle ist die Verschmutzung des bereits vorhandenen Pflasters durch Grünalgen ein typisches Problem (**Bild 2**). Nach kurzer Zeit war die Referenzprobe (a) in Bild 2 an den Seitenflächen sowie auf der Oberseite mit Grünalgen bedeckt. Dieser Prozess fand auch an den Seitenflächen des Pflastersteins mit TiO₂ statt. Hier fand das Algenwachstum aber nur bis zur Höhe der Kernmischung, die kein TiO₂ bein-

ence of TiO_2 . The decomposition of green algae (*Cladophora*) was successfully shown on TiO_2 coated glass beads [1]. Therefore, the decomposing mechanism of TiO_2 in its anatase modification is also expected for concrete paving blocks.

To carry out the test on inhibiting the growth of green algae, a concrete paving block containing TiO_2 in its functional top-layer and a blank sample were placed at a location with humid conditions and low direct sunlight where the staining of an already existing paving by algae is a typical problem (Fig. 2). After a short period of time, the reference sample (a) of Figure 2 was covered with algae on its lateral side as well as on its top side. This process also occurred on the lateral side of the concrete paving block containing TiO_2 , but here only up to the level of the core mix which did not contain photocatalytic active TiO_2 . The remaining lateral side of the functional top-layer as well as the top side of the paving block is not covered by any algae as here the photocatalytic material prevents fouling by algae. This exposition of concrete paving blocks at a location, which is not suitable for the degradation of NO caused by high humidity and low natural light, showed another potential of photocatalytic products regarding the prevention of undesirable staining due to algae growth.

3 Durability

The deterioration of the degradation ability of the photocatalytic paving block describes both, (i) the abatement of the paving block's performance immediately after exposure and (ii) the recovery of the NO_x removal performance after every cleaning cycle.

The first mentioned abatement (i) of the degradation performance is hardly referred to in literature [2] and was also not quantified during in-house experiments. Explanations for this phenomenon could not be found in the relevant literature. Therefore, it is not in the scope of the present paper. All results presented in this report refer to the state after this initial loss of performance. Therefore, no further decrease of performance is expected. The second and for practical application more relevant deterioration process is the recovery of the NO_x removal performance. The basic principle of this process is shown in Figure 3. NO_x removal performance will decrease during the operation caused by the agglomeration of the reaction products on the active surface. Reaction products and intermediates produced during the photocatalytic oxidation process will occupy the active sites of the catalyst surface and result in the deactivation of the catalyst. The deactivation of the catalyst can be reversed by removing the reaction products from the surface. Therefore, no special treatment is required. A washing process by means of rain has been proven to be efficient enough. After removing the reaction products, the performance of the catalyst is fully recovered and the NO_x removal performance will again reach the original value (Fig. 3).

Durability should be understood as the maintenance of all properties of the entire expected lifecycle of a system including the impact of the corresponding environmental influences. From the perspective of durability, it seems to be of interest to assess how long the PCO can be maintained at the surface, i. e. how long the active catalyst is available at the surface.

As mentioned in [3] there are two different fundamental procedures for the application of powder-like photocatalysts on min-



2 Staining of concrete paving blocks due to algae growth: untreated sample (a); paving of untreated paving blocks (b); paving block containing TiO_2 in the functional top layer (c)

Verschmutzung von Pflastersteinen durch Grünalgenwachstum: unbehandelte Probe (a); Pflasterfläche mit unbehandelten Pflastersteinen (b); Pflasterstein mit TiO_2 in der Decklage (c)

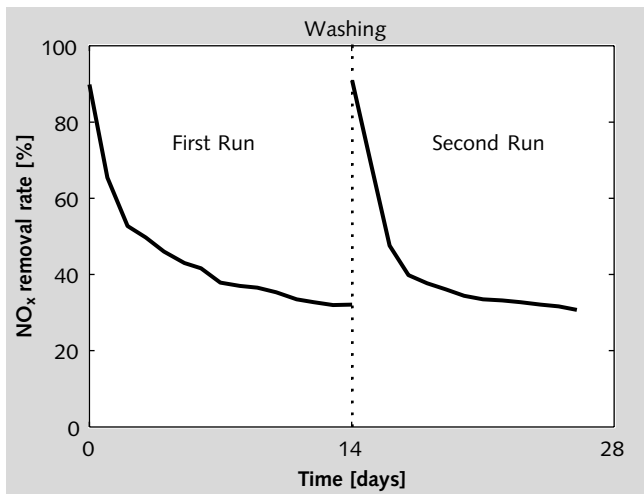
haltet, statt. Die verbleibenden Seitenflächen des Pflastersteins sowie dessen Oberseite sind nicht mit Grünalgen belegt, da hier das photocatalytische Material einen Befall mit Grünalgen verhindert. Die Exposition von Betonpflastersteinen an Stellen, die für den Abbau von NO aufgrund ihrer hohen Feuchtigkeit und geringen natürlichen Bestrahlung als nicht geeignet erscheinen, zeigt ein weiteres Potenzial von photocatalytischen Betonprodukten hinsichtlich der Vermeidung von Verschmutzungen durch Grünalgen.

3 Dauerhaftigkeit

Der Rückgang der photocatalytischen Effizienz von Pflastersteinen wird durch zwei unterschiedliche Vorgänge beschrieben, nämlich (i) die sofortige Abnahme der Umsatzleistung nach der Herstellung sowie (ii) das Wiedererreichen der vollen NO_x -Umsatzleistungsfähigkeit nach jedem Reinigungszyklus.

Das ersterwähnte Nachlassen der Umsatzzraten (i) wird in der Literatur kaum beachtet [2] und wurde auch während der eigenen Messungen nicht nachgewiesen. Erklärungsansätze für dieses Phänomen wurden in der einschlägigen Literatur nicht gefunden. Aus diesem Grund wird dies auch hier nicht diskutiert. Alle hier aufgeführten Ergebnisse basieren auf dem stabilen Zustand dieser Systeme nach einem noch näher zu definierendem anfänglichen Leistungsverlust. Der zweite und für praktische Anwendungen relevantere Alterungsprozess bezieht sich auf die Wiederherstellung des NO_x -Abbauvermögens nach erfolgter Oberflächenreinigung. Der schematische Ablauf dieses Prozesses ist in Bild 3 dargestellt. Die NO_x -Abbauleistung nimmt mit der Zeit infolge einer Anlagerung von Reaktionsprodukten an der aktiven Oberfläche stetig ab. Zwischen- und Reaktionsendprodukte besetzen zunehmend freie aktive Oberflächen des Katalysators und führen so zu einer Deaktivierung des Katalysators. Diese Deaktivierung kann durch Entfernen der Reaktionsprodukte von der Oberfläche wieder aufgehoben werden. Eine spezielle Behandlung ist hierfür nicht notwendig, ein Waschprozess, wie beispielsweise ein Regenschauer, ist nachweislich ausreichend. Nach einem solchen Reinigungsvorgang ist die volle Leistungsfähigkeit des Katalysators wieder hergestellt und der NO_x -Abbau erreicht erneut die anfänglichen Umsatzzraten (Bild 3).

Unter Dauerhaftigkeit versteht man die Aufrechterhaltung aller Eigenschaften während des gesamten erwarteten Lebenszyklus eines Systems unter der Einwirkung der entsprechenden Umwelteinflüsse. Aus dieser Betrachtungsweise erscheint es



3 Recovery of NO_x degradation performance (data obtained from [2])
Regenerierung des NO_x-Abbaus (Daten ermittelt aus [2])

erally-bound material surfaces. These are the bulk mixing of the powder with other mixture constituents, which results in a distribution of the catalyst in the product volume, and secondly, the application of coatings on the surface. Regarding the first procedure, no durability problems are expected, as any abrasion caused loss of catalyst at the surface is accompanied by the emergence of new catalyst from deeper layers. Therefore, the coating systems are in the focus of the presented research.

In order to demonstrate the stability of the coatings, the samples introduced in chapter 3 of [3] were selected and subjected to a defined physical treatment. These samples are coated with a water-catalyst suspension (5 % TiO₂ concentration) not containing any binder. However, the application technique of the suspension was varied. One group of samples was coated in already hardened state (hardened substrate, 28 days) whereas for the other group of samples the catalyst suspension was sprayed on the fresh mortar surface (fresh-in-fresh). This way a better fixation of the catalyst on the surface was demonstrated [3] but also lower degradation rates were measured compared to the hardened substrate samples.

For an analysis of the environmental influences on the degradation efficiency, the above-mentioned samples were subjected to an accelerated aging procedure. This treatment incorporated ten cycles of which one cycle was characterized by a water saturation step, a freezing period and a subsequent washing. After an initial saturation of the samples with water they were exposed to a temperature of -45°C for 16 h. Subsequently, the samples were immersed into water of room temperature for quick thawing and further saturation. This step takes 32 h. Then the samples were flushed with a hard water jet for 5 min. This marks the end of the first cycle and with the exposure of the samples to frost another cycle is started.

In the following, the experimental results of the samples treated with the above-described procedure are explained. The applied measurement procedure is again identical to the one explained in [4]. As we can see from **Figure 4**, the degradation rates of the hardened substrate samples decreases with an average of 78 % whereas the fresh substrate samples do not experience a measurable difference before and after the accelerated aging treatment. After the aging process the degradation rates of both

von Interesse, zu untersuchen, wie lange die photokatalytische Aktivität dieser Systeme aufrechterhalten werden kann, das heißt wie lange katalytisches Material auf der Oberfläche zur Verfügung steht.

Wie bereits in [3] erwähnt, gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren für das Aufbringen von pulverartigen Photokatalysatoren auf mineralisch gebundene Oberflächen. Dies ist zum einen das direkte Mischen des Katalysators mit den anderen Bestandteilen, was in einer guten Durchmischung des Katalysators im Beton resultiert, und zum anderen das Aufbringen einer Beschichtung. Im Hinblick auf das erste Verfahren werden keine Dauerhaftigkeitsprobleme erwartet, da jeglicher Oberflächenabtrag immer wieder neues TiO₂ aus tieferen Schichten freilegt. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die Beschichtungsverfahren näher betrachtet.

Um die Dauerhaftigkeit der in Kapitel 3 von [3] eingeführten Beschichtungen zu untersuchen, wurden die entsprechenden Proben einem definierten Alterungsverfahren unterzogen. Die genannten Proben sind alle mit einer wasserbasierten, bindemittelfreien Katalysatorsuspension (5 % TiO₂ Konzentration) beschichtet. Die Beschichtungstechnik wurde jedoch variiert. Ein Teil der Proben wurde mittels Spritzverfahren im bereits erhärteten Zustand (nach 28 Tagen) beschichtet, während bei dem anderen Teil der Proben die Suspension auf die frisch hergestellten Oberflächen (frisch in frisch) aufgespritzt wurde. Auf diesem Weg konnte eine bessere Fixierung der TiO₂-Partikel auf der Oberfläche nachgewiesen werden, jedoch wurden auch deutlich geringere Umsatzraten im Vergleich zu den auf erhärteten Oberflächen aufgespritzten Systemen festgestellt.

Im Rahmen einer Untersuchung der Witterungseinflüsse auf die Dauerhaftigkeit der Beschichtungen wurden die genannten Proben einem beschleunigten Alterungsverfahren unterzogen. Diese Behandlung besteht aus zehn Zyklen, wobei ein Zyklus durch Wassersättigung, eine Frostperiode und einen nachfolgenden Waschvorgang gekennzeichnet ist. Nach einer anfänglichen Wassersättigung werden die Proben für 16 h einer Temperatur von -45°C ausgesetzt. Danach werden die Proben über einen Zeitraum von 32 h in Wasser von Raumtemperatur getaucht, um schnelles Auftauen sowie weitere Wassersättigung zu forcieren. In einem nächsten Schritt werden die Proben mit einem Wasserstrahl von definiertem Druck und Abstand für 5 min gestrahlt. Dies ist gleichzeitig auch das Ende des ersten Zyklus und mit der erneuten Befrostung beginnt der zweite Zyklus.

Im Folgenden werden nun die experimentellen Ergebnisse an den zuvor genannten Proben nach erfolgter Alterungsbehandlung erläutert. Das angewandte Messverfahren entspricht dem in [4] genannten. Wie aus **Bild 4** hervorgeht, nimmt die durchschnittliche Umsatzrate der im erhärteten Zustand beschichteten Proben um 78 % ab, während die „frisch in frisch“ beschichteten Systeme kaum eine Änderung nach dem beschleunigten Alterungsprozess erfahren. Dies führt dazu, dass nach dem Alterungsverfahren beide Beschichtungstypen in etwa gleich hohe Umsatzraten aufweisen. Diese Beobachtungen sind auch in guter Übereinstimmung mit den in [3] gemachten mikroskopischen Analysen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Beschichtung der bereits erhärteten Proben in einer dichten Lage von TiO₂-Teilchen resultiert welche tiefere Schichten kaum penetriert. Eine scharf getrennte Grenzfläche

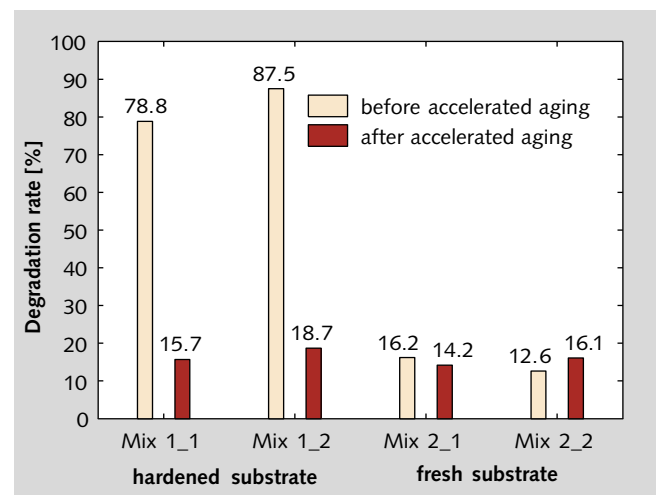
sample types appear to be in the same range. This is in good agreement with the microscopic findings presented in [3]. Here, it was found that the coating on the hardened substrate results in a thick catalyst layer on the surface, which hardly penetrates deeper layers. A clear interface between mortar and coating was found. This surface seems to be removed by the accelerated treatment. Analyzing the fresh substrate samples, it was observed that a large part of the suspension was absorbed by the outer surface layers during hydration. Therefore, despite equal TiO_2 concentrations, the efficiency of these samples was not as high as for the hardened substrate samples. However, due to the better fixation of TiO_2 particles on the surface, these types of coating applications appear not to be vulnerable for the experienced accelerated aging procedure. It can be concluded that the spraying technique with binder-free systems on fresh concrete or mortar surfaces is a cheap and durable way of applying photocatalytic degradation ability. The relatively low degradation rates of the fresh substrate samples can be increased by increasing the catalyst concentration of the suspension used. Some tentative results on degradation rates of fresh substrate samples presented in [3] (Fig. 11) indicate an almost linear relationship between catalyst concentration and the obtained degradation rate. Even a considerable increase of the catalyst dosage still would result in clearly more efficient systems compared to samples containing the catalyst mixed in bulk.

The following facts illustrate this point more clearly. It is assumed that a representative photocatalytic paving stone, with a top layer thickness of 8 mm contains about 4.6 g TiO_2 per stone. Such a stone was measured with a degradation rate of 12 % under standard conditions (1 ppmv pollutant concentration, volumetric flow of 3 l/min and 50 % RH). A comparison of degradation rate [%] per mass of TiO_2 used per stone results in a factor of about 3. In the case of the coated fresh substrate samples, the amount of TiO_2 per stone amounts to 0.10–0.15 g. These samples achieved average degradation rates of 15 % so that their efficiency ratio is about 160, i. e. more than 50 times higher compared to the paving stone. This comparison is not exactly fair as most of the TiO_2 of the bulk mixed sample is inactive in deeper layers but note that also for the fresh substrate samples a large quantity of TiO_2 suspension was absorbed by the mortar during hydration. This fact is reflected in the notably decreased performance of fresh substrate samples compared to hardened substrate samples sprayed with suspensions of equal concentration [3].

4 Modeling of the degradation process

This section is dedicated to the modeling of the reaction process taking place in the reactor. In order to perform modeling work, one active paving stone from [4] was taken and subjected to a number of measurements under varying pollutant concentrations and volumetric flow rates (Table 1), while maintaining the light intensity of 10 W/m² and the relative humidity of 50 %. The PCO in this case is a two-step process with first the diffusion of NO to the concrete surface and the subsequent conversion to NO_2 and NO_3^- . So the process consists of two transfer steps, the mass transfer from gas to wall and the conversion at the reactive surface.

In [5] it is demonstrated that not the diffusion but the conversion is the rate-limiting step. For the prevailing photocatalytic gas-solid surface reaction, only adsorbed NO can be oxidized. In the past therefore the Langmuir-Hinshelwood rate model



4 Loss of NO-degradation performance after accelerated aging procedure in dependence of the application technique

Rückgang der NO-Abbauleistungsfähigkeit nach beschleunigter Alterung in Abhängigkeit von der Beschichtungstechnik

zwischen Mörtelsubstrat und Beschichtung konnte hier nachgewiesen werden. Diese TiO_2 -Schicht wurde durch das Alterungsverfahren größtenteils entfernt. Die mikroskopische Analyse der „Frisch-in-frisch“-Systeme hingegen zeigte, dass große Mengen der Suspension durch das Mörtelgefüge während des Abbindevorgangs durch Hydratationssog aufgesaugt wurden. Aus diesem Grund ist auch die Umsatzrate dieser Systeme trotz gleicher TiO_2 -Konzentrationen deutlich niedriger als bei den im erhärteten Zustand beschichteten Systemen. Durch die deutlich bessere Fixierung der TiO_2 -Partikel an der Oberfläche scheinen die „Frisch-in-frisch“-Systeme jedoch nicht anfällig gegen das oben beschriebene Alterungsverfahren zu sein. Es kann also zusammengefasst werden, dass die Spritztechnik mit bindemittelfreien Systemen auf der Oberfläche frisch hergestellter Mörtelpräparate eine kostengünstige und zudem auch dauerhafte Methode für die photocatalytische Aktivierung von zementgebundenen Oberflächen darstellt. Die in diesem Beispiel geringen Umsatzraten der „Frisch-in-frisch“-Systeme können jedoch durch erhöhte TiO_2 -Konzentrationen gesteigert werden. Einige orientierende Werte sind bereits in [3] (Bild 11) gegeben und deuten auf einen direkten linearen Zusammenhang zwischen TiO_2 -Konzentration und erzielter Umsatzrate hin. Hierbei würde selbst eine deutliche Erhöhung der Katalysatorkonzentration zu wesentlich effizienteren Systemen führen als solche mit homogen zugemischtem TiO_2 -Partikeln.

Die folgenden Anhaltswerte sollen dies näher erläutern. Es wird angenommen, dass ein repräsentativer Pflasterstein (aus [4]), mit einer Deckschichtdicke von 8 mm ungefähr 4.6 g TiO_2 enthält. Ein solcher Stein ist unter Standardbedingungen (1 ppmv Schadstoffkonzentration, volumetrischer Durchsatz von 3 l/min und 50 % r.F.) mit einer 12%igen Umsatzrate gemessen worden. Ein Vergleich der Abbauraten [%] mit den eingesetzten Mengen an TiO_2 je Stein ergibt einen Faktor von etwa 3. Im Falle der beschichteten „Frisch-in-frisch“-Proben beträgt die Menge TiO_2 jedoch nur etwa 0,10–0,15 g je Stein. Diese Proben erreichten Umsatzraten von 15 %, sodass hier ein Effizienzfaktor von ungefähr 160 erreicht wird, d. h. um den Faktor 50 mehr als bei zuvor genanntem Pflasterstein. Dieser Vergleich ist nicht exakt, da beim Pflasterstein ein Großteil des untergemischten TiO_2 inaktiver in tieferen Schichten vorliegt.

has been widely used, e. g. by [6, 7] as well as [8], and will also be applied again here. According to this model, the disappearance rate of reactant reads:

$$r_{NO} = \frac{kK_d C_g}{1 + K_d C_g} \quad (1)$$

with k as the reaction rate constant ($\text{mg}/\text{m}^3\text{s}$), K_d as the adsorption equilibrium constant (m^3/mg) and C_g the NO concentration (in mg NO per m^3 gas) in the inlet gas flow. The NO balance equation now reads:

$$v_{air} \frac{dC_g}{dx} = -r_{NO} = -\frac{kK_d C_g}{1 + K_d C_g} \quad (2)$$

Supposing that $C_g = C_{g,in}$ and considering the reactor geometry, integration of Eq. (2) yields:

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{kK_d} \frac{\ln\left(\frac{C_{g,in}}{C_{g,out}}\right)}{(C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{L}{v_{air} (C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{V_{reactor}}{Q (C_{g,in} - C_{g,out})} \quad (3)$$

as $V_{reactor} = LBh$ and $Q = v_{air}Bh$, again, $C_{g,out} = C_g(x = L)$.

In Table 1 this $C_{g,out}$ of the experiments with the paving stones is summarized. The inlet concentration $C_{g,in}$ had values of 0.1, 0.3, 0.5 and 1 ppmv NO (equivalent to 0.135, 0.404, 0.674 and 1.347 mg/m^3), and the flow rate Q was 1, 3 and 5 l/min. In Figure 5, $y = V_{reactor}/Q(C_{g,in} - C_{g,out})$ is set out versus $x = \ln(C_{g,in}/C_{g,out})/(C_{g,in} - C_{g,out})$, and the data fit with the line $y = (1.19 s)x + 2.37 \text{ m}^3/\text{mg}$. The intersection with the ordinate corresponds to $1/k$, so that $k = 0.42 \text{ mg}/\text{m}^3\text{s}$, and the slope to $1/kK_d$, so that $K_d = 2.00 \text{ m}^3/\text{mg}$. With the obtained values of k and K_d the conversion rate and diffusion rate can be compared.

The air-purification results obtained with the photocatalysis reactor show that a successful decomposition of NO_x along photocatalytic concrete paving stone surfaces is feasible by using PCO in the presence of UV light. For this research both experimental and modeling work has been conducted. With the derivation of a reaction model, based on Langmuir-Hinshelwood kinetics, now the treatment performance of certain air-purifying concrete products for decomposition of gaseous pollutants (NO) can be predicted. Furthermore, now the unique characterization of photocatalytic concrete products is possible by the derivation of its conversion and adsorption rate constants. The derived model also confirms that in the con-

Tab. 1: NO outlet concentrations of the reactor considering varying inlet concentrations and flow rates for the photocatalysis of the paving stone example

NO Ausgangskonzentrationen des Reaktors für verschiedene Eingangskonzentrationen und Durchflussraten einer Pflastersteinprobe

C_{in} [ppmv]	C_{out} [ppmv]			NO_x removal rate [%]		
	Volumetric flow rate Durchflussrate Q [l/min]			Volumetric flow rate Durchflussrate Q [l/min]		
	1	3	5	1	3	5
0.1	0.011	0.032	0.041	89.0	68.4	59.4
0.3	0.039	0.157	0.197	87.1	47.6	34.3
0.5	0.210	0.309	0.356	58.0	38.3	28.9
1.0	0.334	0.729	0.779	66.6	27.1	22.1

Jedoch ist dies bei den „Frisch-in-frisch“-Proben ähnlich, da auch hier ein erheblicher Anteil der TiO_2 -Suspension während der Hydratation vom Mörtelsubstrat aufgesogen wurde. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den deutlich verminderten Umsatzraten der „Frisch-in-frisch“-Präparate im Vergleich zu den bereits erhärteten Proben bei gleicher Katalysatorkonzentration wider [3].

4 Modellierung des Abbauprozesses

Der nun folgende Abschnitt beschreibt die Modellierung der Reaktionsprozesse innerhalb des vorgestellten Photoreaktors. Um eine Modellierung vorzunehmen, wurde ein photokatalytisch aktiver Pflasterstein aus [4] herangezogen und verschiedenen Messungen mit variierenden Schadstoffkonzentrationen und Durchflussraten (Tabelle 1) unterworfen, wobei die Bestrahlungsstärke auf $10 \text{ W}/\text{m}^2$ und die relative Luftfeuchtigkeit auf 50 % eingestellt wurden. Bei der photokatalytischen Oxidation handelt es sich in diesem Fall um einen zweistufigen Prozess mit anfänglicher Diffusion des NO aus der Gasphase an die reaktive Oberfläche und, nachfolgend, dem Umsatz zu NO_2 und NO_3^- . Der Prozess besteht also aus zwei Phasen: dem Stoffübergang aus der Gasphase an die Oberfläche sowie dem Umsatz auf der reaktiven Oberfläche.

In [5] wird aufgezeigt, dass nicht die Diffusion, sondern der Umsatz auf der Oberfläche der reaktionsbestimmende Prozess ist. Bei der hier vorliegenden Gas-Festkörper-Reaktion kann nur adsorptiv an den Katalysator gebundenes NO oxidiert werden. In der Vergangenheit wurde hierfür das Langmuir-Hinshelwood-Reaktionsmodell herangezogen, z. B. von [6, 7] oder auch [8], welches auch hier wieder angewandt werden soll. Nach dieser Modellvorstellung setzt sich die Abbaurrate eines Reaktionspartners wie folgt zusammen:

$$r_{NO} = \frac{kK_d C_g}{1 + K_d C_g} \quad (1)$$

Dabei sind k eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($\text{mg}/\text{m}^3\text{s}$), K_d eine Adsorptionsgleichgewichtskonstante (m^3/mg) und C_g die NO-Konzentration (in mg NO per m^3 Gas) im eingehenden Gastrom. Die NO-Gleichgewichtssituation setzt sich daher zusammen aus:

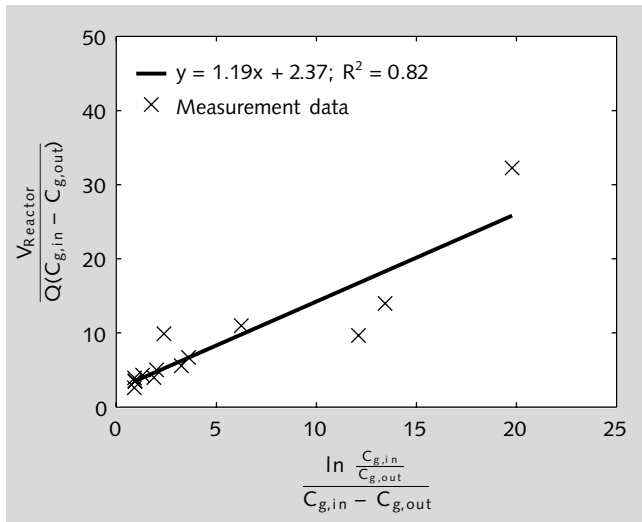
$$v_{air} \frac{dC_g}{dx} = -r_{NO} = -\frac{kK_d C_g}{1 + K_d C_g} \quad (2)$$

Unter der Annahme $C_g = C_{g,in}$ und unter Berücksichtigung der Reaktorgeometrie, ergibt die Integration von Gl. (2):

$$\frac{1}{k} + \frac{1}{kK_d} \frac{\ln\left(\frac{C_{g,in}}{C_{g,out}}\right)}{(C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{L}{v_{air} (C_{g,in} - C_{g,out})} = \frac{V_{reactor}}{Q (C_{g,in} - C_{g,out})} \quad (3)$$

da $V_{reactor} = LBh$, $Q = v_{air}Bh$ und wiederum $C_{g,out} = C_g(x = L)$.

In Tabelle 1 sind die Reaktorausgangskonzentrationen $C_{g,out}$ des Experiments mit Pflastersteinen zusammengefasst. Die Eingangskonzentration $C_{g,in}$ umfasste Werte von 0,1, 0,3, 0,5 und 1 ppmv NO (das entspricht 0,135, 0,404, 0,674 und 1,347 mg/m^3) und die Durchflussmenge Q beläuft sich auf 1, 3 und 5 l/min. In Bild 5 ist $y = V_{reactor}/Q(C_{g,in} - C_{g,out})$ gegen $x = \ln(C_{g,in}/C_{g,out})/(C_{g,in} - C_{g,out})$ aufgezeichnet sowie der Datenfit mit der Geraden $y = (1,19 s)x + 2,37 \text{ m}^3/\text{mg}$. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinatenachse entspricht $1/k$, sodass sich $k = 0,42 \text{ mg}/\text{m}^3\text{s}$ ergibt, während der Anstieg $1/kK_d$



5 Regression results of data presented in Table 2 for the photocatalysis of the paving stone example

Regressionsanalyse der Daten der Photokatalyse aus Tabelle 2 für die untersuchte Pflastersteinprobe

sidered reactor the conversion of NO_x is the rate-determining step in the photocatalytic oxidation of NO_x . Furthermore, for the first time a mathematical expression is proposed, describing the performance of photocatalytic active concrete products.

5 Conclusion

A negative influence of two different red pigments on the degradation rate of the photocatalytic paving blocks tested cannot be shown by the present results of the tests carried out on in-house mixtures. It seems that there is no significant influence of red pigments on the obtainable degradation rates but there is a remarkable influence of pigments on the workability of the fresh concrete mixture caused by the high specific surface of these fine particles. Another characteristic of great interest for practical application is the inhibition of algae growth. This is of special practical use for surfaces with high risk of algae growth as both the safety and the appearance of these products will be maintained.

Furthermore, the durability of binder-free coatings is analyzed. The results of these tests show that the coating sprayed on fresh mortar substrate (fresh-in-fresh) showed the highest resistance during the accelerated aging test (simulation of winter climate) and no decline of the degradation rates was detectable. However, samples coated with TiO_2 on the hardened substrate showed a remarkable decline of the degradation rates of approx. 80 %. To conclude, the application of binder-free aqueous suspensions on fresh mortar or concrete surfaces is an appropriate method for coating surfaces in a durable and cost-efficient way. The fresh-in-fresh coating results not only in a financial advantage (less TiO_2 is needed) but also a more efficient and direct use of the TiO_2 at the surface is possible. The simple application of this method can be realized with little device-related efforts.

Based on the numerous measurements of this research, the degradation process can be formulated by an appropriate model. Therefore, the Langmuir-Hinshelwood model for heterogeneous catalysis turns out to be suitable. This model contains relevant parameters of the degradation process such as pollutant concentration and volumetric flow and is currently

sich auf $K_d = 2,00 \text{ m}^3/\text{mg}$ beläuft. Mit den damit erhaltenen Werten k und K_d können nun Umsatz und Adsorptionsraten verglichen werden.

Die Ergebnisse, die mit dem Versuchsaufbau erzielt wurden, zeigen, dass ein Abbau von NO_x auf Beton- und Mörteloberflächen unter Verwendung der photokatalytischen Oxidation und in Anwesenheit von UV-Licht erfolgreich durchgeführt werden kann. Für die vorgestellten Untersuchungen wurden Versuche durchgeführt und Modellierungsarbeit geleistet. Durch die Herleitung eines Reaktionsmodells auf Basis der Langmuir-Hinshelwood-Reaktionskinetik kann nun die Leistungsfähigkeit des NO -Abbaus photokatalytischer Betonprodukte vorhergesagt werden. Weiterhin sind nun auch eine eindeutige Charakterisierung und der Vergleich photokatalytischer Betonprodukte mittels der berechneten Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und Adsorptionsgleichgewichtskonstante möglich. Das abgeleitete Modell bestätigt ebenso, dass der Umsatz von NO_x der reaktionsbestimmende Prozessschritt ist. Somit ist zum ersten Mal eine mathematische Beschreibung für die Leistungsfähigkeit photokatalytischer Systeme verfügbar.

5 Zusammenfassung

Ein negativer Einfluss zweier unterschiedlicher Rotpigmente auf die erzielbaren Abbauraten von photokatalytischen Pflastersteinen konnte an den hergestellten Mörtelproben nicht festgestellt werden. Es scheint daher, dass die Rotpigmente die erreichbaren Umsatzraten nicht signifikant beeinflussen, aber dennoch ein deutlich erkennbarer Einfluss der Pigmente auf die Verarbeitbarkeit der Mischung aufgrund der großen spezifischen Oberfläche der Feinstoffe besteht. Eine weitere charakteristische Eigenschaft mit erhöhtem praktischen Wert besteht in der Verminderung des Algenwachstums. Diese Funktionalität ist von besonderem praktischen Nutzen für Oberflächen mit erhöhtem Risiko von Grünalgenbewuchs, da sowohl Sicherheitsaspekte als auch das Erscheinungsbild dieser Produkte erhalten bleiben.

Des Weiteren wurde die Dauerhaftigkeit von bindemittelfreien Beschichtungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass auf frische Mörtelproben aufgetragene Beschichtungen (frisch in frisch) den größten Widerstand während des beschleunigten Alterungsverfahrens (Simulation von Winterklima) zeigten und keine Verringerung der Umsatzraten gemessen wurde. Proben, die im erhärteten Zustand mit TiO_2 beschichtet wurden, zeigten hingegen eine Abnahme der Abbauraten um bis zu 80 %. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Anwendung von bindemittelfreien wässrigen Suspensionen auf frischen Mörtelproben oder Betonoberflächen eine geeignete Methode der Oberflächenbeschichtung hinsichtlich der Dauerhaftigkeit und Kosteneffizienz darstellt. Die „Frisch-in-frisch“-Beschichtung bietet nicht nur einen finanziellen Vorteil (weniger TiO_2 wird benötigt), sondern ermöglicht auch eine effizientere und direkte Anwendung des TiO_2 auf der Oberfläche. Die Anwendung dieses Verfahrens kann mit geringem gerätetechnischem Aufwand realisiert werden.

Basierend auf zahlreichen Messungen konnte der Abbauprozess durch ein geeignetes Modell formuliert werden. Hierzu eignet sich das Langmuir-Hinshelwood-Modell der heterogenen Katalyse. Dieses Modell enthält die notwendigen Parameter zur Beschreibung relevanter Prozessparameter wie Schadstoffkonzentration und Durchflussrate, die momentan um den Einfluss

extended for the influence of irradiance and relative humidity. The measurements are in good agreement with the predictions of the model.

Acknowledgment

The authors wish to express their sincere thanks to the European Commission (I-Stone Project, Proposal No. 515762-2) and the following sponsors of the research group: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Rokramix, Betoncentrale Twenthe, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Beton, Struyk Verwo Groep, Hülskens, Insulinde, Dusseldorp Groep, Eerland Recycling, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE, Alvon Bouwsystemen, and v. d. Bosch Beton (chronological order of joining).

der Bestrahlungsstärke und relativer Luftfeuchtigkeit erweitert werden. Die vorliegenden Messwerte sind in guter Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Modells.

Danksagung

Die Autoren möchten der Europäischen Kommission (Projekt I-Stone, Vorschlag Nr. 515762-2) und folgenden Sponsoren der Forschungsgruppe ihren aufrichtigen Dank aussprechen: Bouwdienst Rijkswaterstaat, Rokramix, Betoncentrale Twenthe, Graniet-Import Benelux, Kijlstra Beton, Struyk Verwo Groep, Hülskens, Insulinde, Dusseldorp Groep, Eerland Recycling, Enci, Provincie Overijssel, Rijkswaterstaat Directie Zeeland, A&G Maasvlakte, BTE, Alvon Bouwsystemen und v.d. Bosch Beton (in chronologischer Reihenfolge ihres Beitritts).

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Peller, R. J.; Whitman, R. L.; Griffith, S.; Harris, P.; Peller, C.; Scalzitti, J.: TiO₂ as a photocatalyst for control of the aquatic invasive alga, *Cladophora*, under natural and artificial light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 186 (2007), No. 2-3, pp. 212-217.
- [2] Mitsubishi Materials Corporation, NO_x removing paving block utilizing photocatalytic reaction. In brochure Noxer – NO_x removing paving block (2005).
- [3] Hunger, M.; Hüskens, G.; Brouwers, J.: Photocatalysis applied to concrete products - Part 2: Influencing factors and product performance, *ZKG INTERNATIONAL* 61 (2008), No. 10, pp. 76-84.
- [4] Hunger, M.; Hüskens, G.; Brouwers, J.: Photocatalysis applied to concrete products - Part 1: Principles and test procedure, *ZKG INTERNATIONAL* 61 (2008), No. 8, pp. 77-85.
- [5] Hunger, M.; Brouwers, H. J. H.; Ballari, M.: Photocatalytic degradation ability of cementitious materials: A modeling approach, *Proceedings of 1st International Conference on Microstructure related Durability of Cementitious Composites*, October 13-15, 2008, Nanjing, China, pp. 1103-1112, Eds. W. Sun, K. van Breugel, C. Miao, G. Ye and H. Chen.
- [6] Zhao, J.; Yang, X. D.: Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment* 38 (2003), No. 5, pp. 645-654.
- [7] Dong, Y.; Bai, Z.; Liu, R.; Zhu, T.: Decomposition of in-door ammonia with TiO₂-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods, *Atmospheric Environment* 41 (2007), No. 15, pp. 3182-3192.
- [8] Ollis, D. F.: Photoreactors for Purification and Decontamination of air. In Ollis D. F. and Al-Ekabi H. (eds.), *Photocatalytic purification and treatment of water and air*. Amsterdam: Elsevier Science (1993), pp. 481-494.