

---

# Photocatalytic concrete products

## Practical application and modeling

# Photokatalytische Betonprodukte

## Praktische Anwendung und Modellierung

---

### Autoren



Dipl.-Ing. Götz Hüsken studied Civil Engineering at the Bauhaus-University Weimar, Germany, with a specialization in the area of structural engineering. He did his graduation work to the nonlinear load bearing behavior of wood under longitudinal load. After finishing his master thesis he started as Ph.D. student at the University of Twente (Enschede, The Netherlands) in 2005. As from 2009 he is working as researcher at Eindhoven University of Technology. His research project comprises concrete technology with focus on Earth-Moist Concrete and innovate concrete mass products  
[g.husken@tue.nl](mailto:g.husken@tue.nl)



Dipl.-Ing. Martin Hunger studied Civil Engineering at Bauhaus-University Weimar, with a specialization in building materials and reconstruction. He did his graduation work in the field of restoration of historic terracotta bodies. In 2005 he started as Ph.D. student at the University of Twente (The Netherlands). His research project comprised concrete technology with focus on SCC and Self-Cleaning surfaces. Since mid 2009 he is working as research leader in the field of concrete for the Mexican cement producer GCC  
[mhunger@gcc.com](mailto:mhunger@gcc.com)

• The air quality in inner-city areas remains a major problem for the future. Promising solutions are available by the use of air-purifying concrete products since available filters for particulate matters are not affecting the emission of nitrogen oxides. An effective application of air-purifying concrete products requires knowledge both on the theoretical background of the photocatalytic reaction as well as their practical application. These will be addressed in the present article.

However, the overall interest on air quality in inner-city areas will increase as rising traffic rates will cause a number of conflicts with the limiting values given by the European Council [1]. The exceed of critical values is expected in densely settled areas, caused by the reduction of already existing thresholds till 2010 on the one hand and increasing traffic rates, especially for diesel powered passenger cars and freight vehicles, on the other hand. The application of filters reduces the emission of particulate matter originated by diesel powered vehicles but does not effect the emission of nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ). Here, the photochemical conversion of nitrogen oxides to low-concentrated nitrates by means of heterogeneous **photocatalytic oxidation (PCO)** is a promising solution.

For the photocatalytic oxidation, titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in low concentration is used as photocatalyst. This photocatalyst is making use of the UV-A part of the sun light for the chemical conversion of  $\text{NO}_x$ .

The basic working principles of the PCO and their practical application in building materials are studied intensively during the past years and resulted in various building materials applicable for air-purification. A comparative study on selected concrete products of the European market was carried out in 2007 to show the efficiency of air-purifying concrete products under laboratory conditions [2]. This study was followed by the modeling of the degradation process using the **Langmuir-Hinshelwood kinetics** which is widely used for the modeling of gas-solid surface reactions [3, 4].

Both experimental and modeling results have been used for setting up a demonstration project in the Dutch city of Hengelo to confirm the laboratory experiments by measurements under practical conditions and will be guided by a CFD modeling of the local situation.

### Demonstration project

Within the scope of a planned street renovation in the Dutch city of Hengelo, the possibility to replace a part of an existing paving by photocatalytic concrete paving blocks in an area of about 1,000 m<sup>2</sup> was provided. The

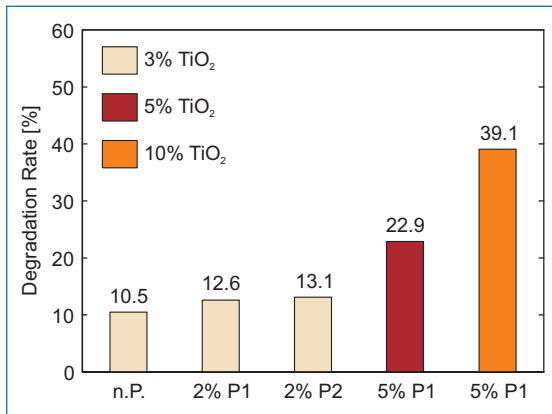
• In innerstädtischen Bereichen stellt auch in Zukunft die Luftqualität eines der Hauptprobleme dar. Vielversprechende Lösungen sind durch die Verwendung von luftreinigenden Betonprodukten gegeben, da vorhandene Feinstofffilter nicht die Emission von Stickoxiden beeinflussen. Eine effektive Anwendung von luftreinigenden Betonprodukten erfordert sowohl theoretische Grundlagen der Photokatalyse als auch der praktischen Anwendung. Diese Themen werden im nachfolgenden Artikel näher erläutert.

Das allgemeine Interesse an der innerstädtischen Luftqualität wird in den kommenden Jahren zunehmen, da steigende Verkehrsraten eine Vielzahl von zu erwartenden Konflikten mit europäischen Grenzwerten [1] hervorrufen werden. Eine Überschreitung der Grenzwerte wird besonders in dicht besiedelten Gebieten erwartet. Dies wird sowohl durch die Reduzierung von bereits vorhandenen Grenzwerten als auch durch zunehmende Verkehrsraten, insbesondere im Bereich der Dieselfahrzeuge, hervorgerufen. Die Verwendung von Filtersystemen reduziert lediglich die Emission von Feinstaub jener Dieselfahrzeuge aber beeinflusst nicht die Emission von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ). In diesem Bereich ist die photochemische Umwandlung von Stickoxiden zu gering konzentrierten Nitraten durch die heterogene **photokatalytische Oxidation (PCO)** eine vielversprechende Lösung.

Die photokatalytische Oxidation verwendet gering dosiertes Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) als Photokatalysator. Dieser Photokatalysator nutzt den UV-A Anteil im Sonnenlicht für die chemische Umwandlung von  $\text{NO}_x$ .

Die grundlegenden Prinzipien der PCO und ihre praktische Anwendung in Baustoffen wurden in den vergangenen Jahren intensiv erforscht und resultierten in zahlreichen luftreinigenden Baumaterialien. Eine vergleichende Untersuchung von ausgewählten Betonprodukten wurde im Jahr 2007 durchgeführt, um die Effizienz von luftreinigenden Betonprodukten unter Laborbedingungen zu prüfen [2]. Dieser Studie folgte die Modellierung des Abbauprozesses unter Verwendung der **Langmuir-Hinshelwood Reaktionskinetik**, welche vielfach für die Modellierung von Gas-Festkörper-Reaktionen [3, 4] verwendet wird.

Die Ergebnisse aus Modellierung und Experimenten wurden für die Planung eines Demonstrationsprojektes in der niederländischen Gemeinde Hengelo verwendet. Ziel dieses Projektes ist es, die Laborexperimente durch Messungen unter praktischen Bedingungen als auch das Projekt durch eine CFD-Modellierung der örtlichen Situation zu begleiten.



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

**Abb. 1** Einfluss von Rotpigmenten auf die NO Abbauraten: kein Pigment (n.P.); 2% Pigment Typ 1 (2% P1); 2% Pigment Typ 2 (2% P2); 5% Pigment Typ 1 (5% P1).

demonstration project is supported by measurements of the air-quality and other relevant climate data prior to and after the street renovation. Therefore, two different locations have been selected. Changes of the air-quality in the modified street will be recorded and compared with background measurements in a parallel control-street with unchanged pavement but comparable traffic volume. The recorded data is used for a 2-D simulation model of the cross-section of the street canyon. Further information on the location of the demonstration project and the simulation model can be found in [5].

A concrete paving block in two-layer technique was designed in close cooperation with a paving block producer and the residents of the street. The color of the new paving blocks is oriented on the reddish brown color of the existing paving. Therefore, investigations have been carried out on the influence of different red color pigments on the degradation performance. The pigments have been applied both as powder or if available as suspension.

The main results of the investigations on the degradation performance under the use of pigments are depicted in Fig. 1. The direct comparison shows that the degradation rate of the mix containing 3% TiO<sub>2</sub> (no pigment, 2% P1, and 2% P2) is not influenced by the added pigments. The values of the degradation rates are varying in the same order of magnitude as expected for the scattering of the measuring data. Also, higher contents of TiO<sub>2</sub> (5% and 10%) associated with higher pigment contents (5% P1) do not reduce the degradation rates verifiably. Solely the workability of the fresh concrete mix was reduced significantly as the content of fine particles (TiO<sub>2</sub> and red pigment) was increased.

These problems were caused by adding the pigments as dry powder since the water demand of the mix increases due to the fines of the pigments. Consequently, agglomerates of fine particles are formed when the water content is maintained or plasticizers are not used (Fig. 2). However, the problem of agglomeration could be solved by modifications in the concrete mixing and the use of plasticizing admixtures in that way that an attractive surface quality is achieved.

Based on the suggested mix design of the top-layer mix, concrete paving blocks have been produced on in-



**Fig. 2** Agglomerates of TiO<sub>2</sub> formed at the surface of a concrete paving block.

**Abb. 2** Agglomeriertes TiO<sub>2</sub> auf der Oberfläche eines Betonpflastersteins.

### Demonstrationsprojekt

Im Rahmen der Sanierungsmaßnahme einer Straße in der niederländischen Gemeinde Hengelo ergab sich die Möglichkeit, auf einer Fläche von ca. 1.000 m<sup>2</sup> den vorhandenen Pflasterbelag gegen photokatalytisch aktive Pflastersteine auszutauschen. Dieses Demonstrationsprojekt wird durch die Messung der Luftqualität sowie anderer relevanter Klimadaten vor und nach der Sanierungsmaßnahme begleitet. Aus diesem Grund wurden zwei getrennte Messstellen ausgewählt. Veränderungen der Luftqualität in der Straße mit modifiziertem Pflasterbelag werden mit Messungen in einer unveränderten Parallelstraße mit gleichem Verkehrsaufkommen verglichen. Die aufgezeichneten Daten werden in einem 2-D Simulationsmodell des Straßenquerschnittes verwendet. Weitere Informationen zur örtlichen Begebenheit und dem Simulationsmodell können aus [5] entnommen werden.

Ein zweischichtiger Pflasterstein wurde in enger Zusammenarbeit mit einem Pflastersteinproduzenten und unter Einbeziehung der Straßenanwohner entwickelt. Die Farbe des neuen Pflastersteins orientiert sich an der rotbraunen Farbe des ursprünglichen Pflasterbelags. Hierzu wurden Untersuchungen zum Einfluss von verschiedenen Rotpigmenten auf die Abbauraten durchgeführt. Die Pigmente wurden in Pulverform oder, falls verfügbar, als Suspension verwendet.

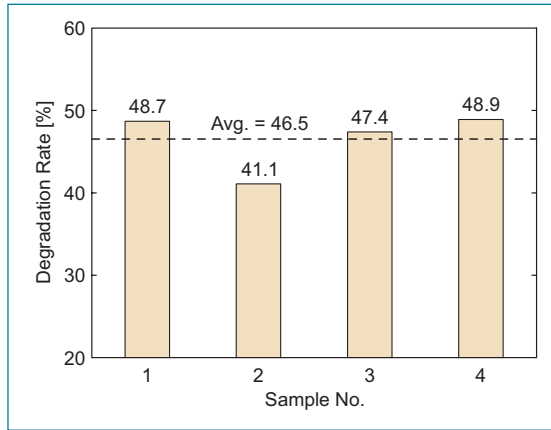
Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen zum Abbauverhalten bei Verwendung von Pigmenten sind in Abb. 1 dargestellt. Der direkte Vergleich zeigt, dass die Abbauraten der Mischung mit 3% TiO<sub>2</sub> (Kein Pigment, 2% P1 und 2% P2) nicht durch die Zugabe von Pigmenten beeinflusst wird. Die Werte der Abbauraten variieren in derselben Größenordnung wie die zu erwartende Messwertstreuung. Ebenso blieben die Abbauraten bei erhöhtem Pigment (5% P1) und erhöhtem TiO<sub>2</sub> Gehalt (5% und 10%) gleich. Es wurde ausschließlich die Verarbeitbarkeit der Betonmischung merklich reduziert, da der Feinstoffgehalt (TiO<sub>2</sub> und Pigmente) zunahm.

Diese Probleme wurden durch die pulverförmige Zugabe der Farbpigmente und den dadurch erhöhten Wasseranspruch hervorgerufen. Demzufolge kommt es im Fall eines unveränderten Wassergehalts oder ohne Verwendung von Fließmitteln zur Bildung von Agglomeraten (Abb. 2). Das Problem der Agglomeration konnte



*Prof. Dr. Ir. H.J.H. Brouwers* studied Mechanical Engineering at Eindhoven University of Technology (The Netherlands) and did his graduation work in the field of Nonlinear Dynamics. After his graduation in 1986, he worked at Akzo Nobel Central Research in Arnhem on plastic production processes and products. In 1990, he completed his PhD thesis on the heat and mass transfer in plastic heat exchangers and condensers. From 1992 till 2009 he was appointed by the University of Twente, with as fields of interest: Sustainable Building and Construction Materials. As from 2009 he is working as full professor for building materials at Eindhoven University of Technology.

[jos.brouwers@tue.nl](mailto:jos.brouwers@tue.nl)



**Fig. 3** NO degradation rates of tested paving blocks produced on industrial scale.

**Abb. 3** NO Abbauraten getesteter Pflastersteine aus industrieller Produktion.

dustrial scale by the paving block producer for the street renovation in Hengelo. A representative number of paving blocks has been tested according to the test procedure described in [2]. The results of the measurements on 4 paving blocks of this series are depicted in Fig. 3. This shows that the deviation of the measurements is low and that an average degradation rate of 47 % is obtained by the produced paving blocks. That means that almost 50 % of the air pollutant is decomposed under laboratory conditions. The paving blocks of this series will be used for the street renovation in Hengelo and their effect on the NO<sub>x</sub> reduction under outside conditions will be shown by later measurements.

### Modeling of the degradation process

The successful application of air-purifying concrete paving blocks under practical conditions requires both fundamental knowledge on the working principle of the photocatalytic reaction as well as the modeling of the degradation process. In the considered case, the PCO is a two-step process with first the diffusion of NO to the concrete surface, its adsorption, and the subsequent conversion to NO<sub>2</sub> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Hence, the process consists of two transfer steps, the mass transfer from gas to wall and the conversion at the reactive surface.

In [6] 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 has been widely used, e.g. by [3] and [4]. The application of the Langmuir-Hinshelwood model is explained in detail in [7] and is used for the modeling of the experimental data presented in [8]. The model gives an equation for calculating the reaction rate constant  $k$  (mg/m<sup>3</sup>s) and the adsorption equilibrium constant  $K_d$  (m<sup>3</sup>/mg) of the PCO. These two constants describe the chemical reaction and allow for a better comparison of different air-purifying concrete products. They can also be used in computational fluid dynamics (CFD) for the modeling of the degradation abilities of air-purifying pavements as well. Equation 1 gives the solution of the Langmuir-Hinshelwood model as follows:

durch Veränderungen der Betonrezeptur und die Verwendung von Fließmitteln gelöst werden, so dass eine ansprechende Oberflächengüte erreicht wird.

Basierend auf dem erarbeiteten Mischungsentwurf der Vorsatzschicht wurden durch den Pflastersteinproduzenten auf industrieller Ebene Pflastersteine für das Demonstrationsprojekt in Hengelo hergestellt. Eine repräsentative Anzahl von Steinen wurde entsprechend des in [2] erläuterten Versuchsaufbaus getestet. Die Ergebnisse der Messungen an 4 Pflastersteinen dieser Serie sind in Abb. 3 [3] dargestellt. Die Grafik zeigt, dass die Differenz der einzelnen Messungen gering ist und mit einer durchschnittlichen Abbauraten von 47 % zu rechnen ist. Dass bedeutet, dass circa 50 % des Luftschadstoffs unter Laborbedingungen abgebaut wird. Die Pflastersteine dieser Serie werden für die Straßensanierung in Hengelo verwendet und ihr Einfluss auf die NO<sub>x</sub>-Reduktion unter natürlichen Bedingungen soll durch spätere Messungen dokumentiert werden.

### Modellierung des Abbauprozesses

Die erfolgreiche Anwendung von luftreinigenden Pflastersteinen unter natürlichen Umweltbedingungen erfordert grundlegendes Wissen zur Wirkungsweise der photokatalytischen Reaktion sowie zur Modellierung des Abbauprozesses. Im vorliegenden Fall stellt die PCO einen zweistufigen Prozess dar, der durch die Adsorption des NO an der Betonoberfläche und der nachfolgenden Umwandlung zu NO<sub>2</sub> und NO<sub>3</sub><sup>-</sup> charakterisiert ist. Demzufolge besteht der Abbauprozess aus zwei Schritten, dem Stoffübergang aus dem gasförmigen Zustand zur Oberfläche und der Umwandlung an der reaktiven Oberfläche.

In [6] wird verdeutlicht, dass nicht der Anlagerungsprozess, sondern die Stoffumwandlung der begrenzende Faktor ist. Für die vorliegende Gas-Festkörperreaktion kann nur adsorbiertes NO oxidiert werden. In der Vergangenheit wurde durch [3] und [4] hierfür das Langmuir-Hinshelwood Modell verwendet. Die Anwendung des Langmuir-Hinshelwood Modells ist detailliert in [7] beschrieben und wird für die Modellierung der in [8] enthaltenen Versuchsdaten genutzt. Das Modell stellt eine Gleichung zur Berechnung der Reaktionskonstanten  $k$  (mg/m<sup>3</sup>s) und der Adsorptionskonstanten  $K_d$  (m<sup>3</sup>/mg) der PCO zur Verfügung. Diese beiden Konstanten beschreiben die chemische Reaktion näher und erlauben einen zielgerichteteren Vergleich von unterschiedlichen luftreinigenden Betonprodukten. Die Konstanten können weiterhin in numerischen Strömungssimulationen (CFD) zur Modellierung des Abbauverhaltens von luftreinigenden Straßenbelägen verwendet werden. Gleichung 1 stellt die Lösung des Langmuir-Hinshelwood Modells wie folgt dar:

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

mit dem Reaktorvolumen  $V_R = LBh$ , der Eingangs- und Ausgangskonzentration  $C_{g,in}$  und  $C_{g,out}$  sowie der Durchflussrate  $Q = v_{air} Bh$ .

Die Verwendung der Versuchsdaten aus [8] in Gleichung 1 zeigt eine gute Korrelation zwischen Versuchsdaten und dem Modell (Abb. 4 links). Zur Bestätigung des Langmuir-Hinshelwood Modells wurden nicht nur eige-

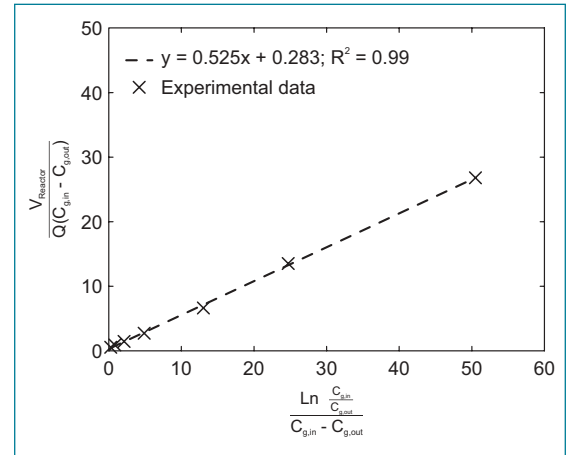
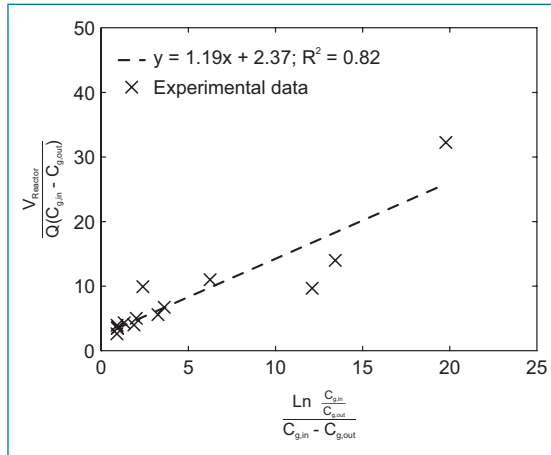


Fig. 4 Regression analysis of experimental data presented in [8] (left) and data taken from [9] (right).

Abb. 4 Regressionsanalyse von Versuchsdaten aus [8] (links) und Werte aus [9] (rechts).

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

with the volume of the reactor  $V_{Reactor} = LBh$ , the inlet and outlet concentration  $C_{g,in}$  and  $C_{g,out}$ , and the flow rate  $Q = v_{air} Bh$ .

Applying Equation 1 to the experimental data presented in [8] shows a good correlation between experimental results and the model (Fig. 4 left). However, not only own data validate the Langmuir-Hinshelwood model but also experimental data given in [9] are in good agreement with the model (Fig. 4 right).

A comprehensive modeling of the reaction kinetics should take into account that environmental conditions are varying in practice. In the considered case, the solar irradiance, expressed by the UV-A irradiance, and the relative humidity can vary due to changing weather conditions. This fact is addressed in the following.

### Influence of irradiance

In order to start the photocatalytic degradation process, UV-A light of the appropriate wavelength  $\lambda$  and irradiance  $E$  is necessary. Fig. 5 shows the results of an outside measurement using standard conditions as described in [2] but substituting the artificial light source by natural sun light. This measurement was conducted on a cloudy day and is

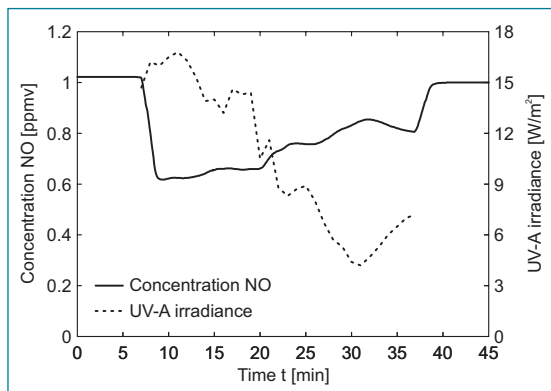


Fig. 5 NO degradation versus present UV-A irradiance for an outside measurement.

Abb. 5 Gegenüberstellung von NO Abbau und vorhandener UV-A Einstrahlung einer Außenmessung.

ne Daten verwendet, sondern auch experimentell bestimmte Daten aus [9] zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Modell (Abb. 4 rechts).

Eine vollständige Modellierung der Reaktionskinetik sollte die Veränderung von Umweltbedingungen berücksichtigen. Im betrachteten Fall kann die solare Strahlungsintensität, ausgedrückt durch die UV-A Bestrahlungsstärke, und die relative Luftfeuchtigkeit durch veränderliche Wetterbedingungen beeinflusst werden. Dieser Umstand soll nachfolgend näher erläutert werden.

### Einfluss der Bestrahlungsstärke

Für den photokatalytischen Abbauprozess ist UV-A Strahlung geeigneter Wellenlänge  $\lambda$  und Bestrahlungsstärke  $E$  notwendig. Abb. 5 zeigt das Ergebnis einer Außenmessung unter Anwendung der in [2] beschriebenen Versuchsbedingungen und dem Austausch der künstlichen Lichtquelle gegen natürliches Sonnenlicht. Diese Messung wurde an einem bewölkten Tag durchgeführt und verdeutlicht die Effektivität von photokatalytischen Systemen bei geringen Bestrahlungsstärken. Der Literatur kann entnommen werden, dass die UV-A Bestrahlungsstärke an einem heiteren Sommernachmittag in Zentral-europa ungefähr  $35 \text{ W/m}^2$  beträgt. Folglich ist der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionskonstante  $k$  und die Adsorptionskonstante  $K_d$  von Interesse für die Modellierung des Abbauprozesses unter natürlichen Umweltbedingungen.

Entsprechend den Angaben in [10], kann die Zunahme der photokatalytischen Aktivität aufgrund erhöhter Bestrahlungsstärke in zwei Phasen unterteilt werden: i) für den Bereich  $E \leq 250 \text{ W/m}^2$  nimmt die Abbaurat proportional zur Bestrahlungsstärke zu und ii) für den Bereich  $E > 250 \text{ W/m}^2$  wächst die Abbaurat im Wurzelverhältnis zur Bestrahlungsstärke. Das lineare Verhalten im Bereich geringer Bestrahlungsstärken konnte durch eigene Versuche nicht nachgewiesen werden. Zur Beurteilung des Einflusses der Bestrahlungsstärke auf  $k$  und  $K_d$  wurde eine Analyse ähnlich der zuvor beschriebenen durchgeführt. Diese Analyse berücksichtigt Bestrahlungsstärken im Bereich von 1 bis  $11 \text{ W/m}^2$  in Schritten von jeweils  $1 \text{ W/m}^2$ . Dazu ist eine Reihe von Messungen mit unterschiedlichen NO-Eingangskonzentrationen notwendig (11x5 Matrix). Dies bedeutet, dass jeder Wert von

confirming the effectiveness of the photocatalytic system even for low irradiance values. It is given in the literature that the mean UV-A irradiance of a cloudless summer midday amounts to approximately 35 W/m<sup>2</sup> for Central Europe. In the following, the influence of the irradiance on the reaction rate constant  $k$  and the adsorption equilibrium constant  $K_d$  is of interest for the modeling of the degradation process under outside conditions.

According to [10], the increasing photocatalytic activity, caused by increased irradiance, can be divided into two regimes: i) for  $E \leq 250$  W/m<sup>2</sup> the degradation increases proportional to  $E$  and ii) for  $E > 250$  W/m<sup>2</sup> the photocatalytic activity grows as the square root of  $E$ . This linear behavior in the range of low irradiance ( $E < 15$  W/m<sup>2</sup>) could not be confirmed by own experiments [11]. For evaluating the influence of the irradiance on  $k$  and  $K_d$ , an analysis similar to the one presented before is carried out for every state of irradiance, starting from 1 to 11 W/m<sup>2</sup> in steps of 1 W/m<sup>2</sup>. This results in a set of measurements with varying NO inlet concentration (11x5 matrix). That means every value of  $k$  and  $K_d$  is represented by a linear fit similar to the one presented in Fig. 4 left and 4 right, which again is based on 5 individual measurements (55 data points)

In order to incorporate the dependency of the reaction rate constant  $k$  on the UV-A irradiance, a suitable mathematical expression can be found in [12]. Therewith, the influence of the UV-A irradiance on the reaction rate constant  $k$  can be described by:

$$k = \alpha_1(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 E}) \quad (2)$$

with  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$  being factors to be fitted from the experiments and not depending on RH. Equation 2 considers the linear and nonlinear behavior of the degradation process for varying UV-A irradiance. The experimental data as well as the fit of Equation 2 are depicted in Fig. 6 and show good agreement. Furthermore, it is assumed that the adsorption equilibrium constant  $K_d$  is not influenced by the UV-A irradiance. This assumption is also confirmed by the experimental data depicted in Fig. 6. The grey marked values in Fig. 6 are considered as outliers caused by very low irradiance levels where the light source might not operate under stable conditions.

### Influence of relative humidity

Besides varying UV-A irradiance, changes of the relative humidity have a major influence on the photocatalytic degradation of NO and will be caused by changing weather conditions. According to [13], increasing relative humidity of the test gas is reducing the degradation rate. This behavior is caused by the hydrophilic effect at the surface of the photocatalyst which prevails over the oxidizing effect. This is in line with findings for the application of self-cleaning glasses or anti-fogging glasses. Here, no water droplets are formed as the photo-induced super-hydrophilicity of the photocatalytic surface forms a uniform thin water layer. This thin water layer can either undergo pollutants which adhere to the surface or can prevent the fogging of mirrors. Due to the higher roughness of the concrete surface compared to glass, the self-cleaning effect is of minor interest for concrete as a free flowing of the formed water layer is hampered by the roughness of the concrete surface.

Furthermore, TiO<sub>2</sub> particles are homogeneously distributed and embedded in the cement matrix of the con-

$k$  und  $K_d$  durch eine lineare Regressionsgerade ähnlich der Geraden in Abb. 4 links und rechts gekennzeichnet ist. Jede dieser Geraden ist durch 5 individuelle Messwerte (55 Datenpunkte) beschrieben.

Eine geeignete Gleichung für die Berücksichtigung der Abhängigkeit der Reaktionskonstanten  $k$  von der UV-A Bestrahlungsstärke kann in [12] gefunden werden. Hiermit kann der Einfluss der Bestrahlungsstärke auf die Reaktionskonstante  $k$  wie folgt beschrieben werden:

$$k = \alpha_1(-1 + \sqrt{1 + \alpha_2 E}) \quad (2)$$

mit  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  als anzupassende Parameter, die nicht von der relativen Luftfeuchtigkeit abhängig sind. Gleichung 2 berücksichtigt das lineare und nichtlineare Verhalten des Abbauprozesses bei veränderlicher UV-A Bestrahlungsstärke. Die experimentellen Daten und die Regressionsgerade zu Gleichung 2 sind in Abb. 6 dargestellt und zeigen eine gute Übereinstimmung. Des Weiteren wird angenommen, dass die Adsorptionskonstante  $K_d$  nicht durch die UV-A Bestrahlungsstärke beeinflusst wird. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Werte in Abb. 6 bestätigt. Die grau markierten Werte in Abb. 6 werden als Ausreißer betrachtet, da sie im Bereich geringer Bestrahlungsstärken liegen in denen die verwendete Lichtquelle nicht unter stabilen Bedingungen arbeitet.

### Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit

Neben variierenden UV-A Bestrahlungsstärken haben auch Veränderungen der relativen Luftfeuchtigkeit, wie sie beispielsweise durch veränderte Wetterbedingungen hervorgerufen werden können, einen nachhaltigen Einfluss auf den photocatalytischen Abbau von NO<sub>x</sub>. Basierend auf den Werten aus [13] haben steigende Luftfeuchtigkeitswerte einen nachteiligen Einfluss auf die Abbauraten. Dieses Verhalten gründet sich auf dem hydrophilen Verhalten der behandelten Oberfläche, welcher dem oxidierenden Potential der Oberfläche überwiegt. Dieses Verhalten machen sich Produkte wie selbstreinigendes Glas oder „Anti-Beschlag“ Spiegel zunutze. Hierbei werden durch das Wasser keine Tropfen auf der Oberfläche gebildet, sondern es kommt aufgrund der lichtinduzierten Super-Hydrophilität zur Bildung eines dünnen Wasserfilms. Dieser Flüssigkeitsfilm kann oberflächliche Verschmutzungen unterwandern und wegsplelen oder das Beschlagen von Spiegeln verhindern. Dieser selbst-

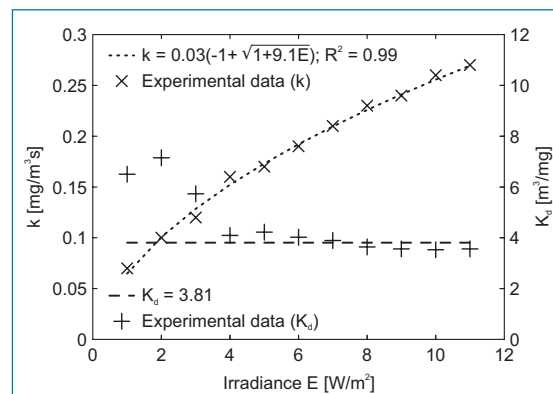
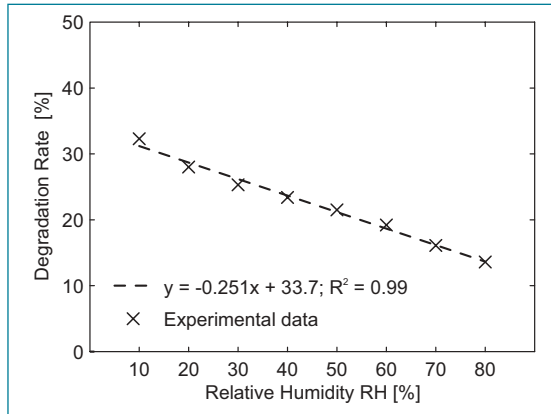


Fig. 6 Influence of the UV-A irradiance  $E$  on the reaction rate constant  $k$  and the adsorption equilibrium constant  $K_d$ .

Abb. 6 Einfluss der UV-A Bestrahlungsstärke  $E$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  und das Adsorptionsgleichgewicht  $K_d$ .



**Fig. 7** Influence of the relative humidity on the NO degradation rate.

**Abb. 7** Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die NO Abbaurrate.

crete and not available as constant  $\text{TiO}_2$  layer as applied for the production of self-cleaning glasses.

However, water molecules are adsorbed at the surface of the catalyst which prevents the pollutant molecules to be adsorbed at the catalysts surface and further reactions are therefore hampered or cannot occur. The behavior under increasing relative humidity of the pollutant gas is depicted in **Fig. 7**. The experimental data clearly show that with increasing RH the total efficiency of the system regarding the degradation of NO decreases linearly.

For a thorough analysis of the influence of the relative humidity on the constants in the Langmuir-Hinshelwood model, measurements with varying relative humidity have been conducted. Similar measurements as discussed in the previous paragraph but now with varying relative humidity in steps of 10 % from 10 % to 70 % are performed. Again, every value depicted in **Fig. 8** is based on 5 individual measurements. Considering the experimental data given in **Fig. 8**, the influence of the relative humidity on the reaction rate constant  $k$  follows a power law and can be explained by:

$$k = \alpha_3 \text{RH}^{\alpha_4} \quad (3)$$

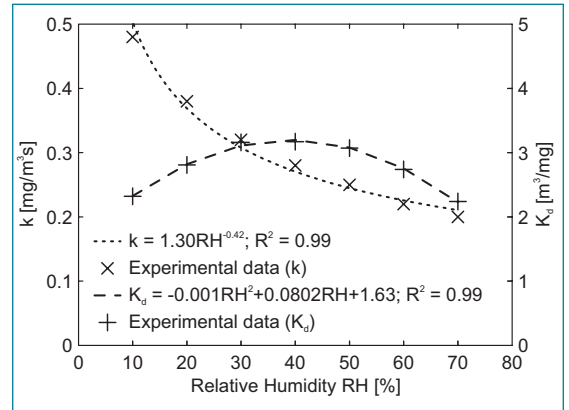
Whereas the adsorption equilibrium  $K_d$ , as depicted in **Fig. 8**, shows an optimum regarding the NO adsorption around 40 %. This behavior can be described by a polynomial equation of the second degree that reads:

$$K_d = \alpha_5 \text{RH}^2 + \alpha_6 \text{RH} + \alpha_7 \quad (4)$$

A thorough analysis of the experimental data shows that both reaction rate as well as adsorption equilibrium are influenced by changes of the relative humidity. Increasing RH values are reducing the degradation rate and consequently the reaction rate constant is decreasing as well. This effect is caused by the prevailing hydrophilic effect of the photocatalyst. A predominant adsorption of water molecules for higher RH values can only be validated for values larger than 40 %.

## Conclusions

A negative influence of the tested red pigments on the degradation rate of designed top-layer mixes cannot be shown by the present test results. It seems that there is no significant influence of red pigments on the obtainable



**Fig. 8** Influence of relative humidity RH on the reaction rate constant  $k$  and the adsorption equilibrium constant  $K_d$ .

**Abb. 8** Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit RH auf die Reaktionsgeschwindigkeit  $k$  und das Adsorptionsgleichgewicht  $K_d$ .

reinigende Effekt ist für Betonoberflächen angesichts der höheren Oberflächenrauigkeit im Vergleich zu Glasoberflächen von untergeordneter Bedeutung, da hier ein ungehindertes Abfließen des entstandenen Wasserfilms nicht gegeben ist. Des Weiteren sind  $\text{TiO}_2$ -Partikel homogen in der gesamten Matrix verteilt und nicht, wie im Beispiel des selbstreinigenden Glases, als Schicht an der Oberfläche.

Im vorliegenden Fall werden aufgrund des hydrophilen Verhaltens Wassermoleküle an der Oberfläche des Photokatalysators adsorbiert und verhindern somit die Adsorption von Schadstoffen und deren weiteren Abbau. Das Abbauverhalten unter zunehmender Luftfeuchtigkeit ist in **Abb. 7** dargestellt. Die Messungen zeigen deutlich, dass mit zunehmender Luftfeuchtigkeit die Leistungsfähigkeit des Systems hinsichtlich des NO-Abbaus linear abnimmt.

Für eine genauere Untersuchung des Einflusses der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Konstanten des Langmuir-Hinshelwood Modells wurden Messungen mit veränderlicher Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Diese Messungen sind den im vorigen Abschnitt diskutierten Messungen ähnlich, weisen aber einen Unterschied hinsichtlich der relativen Luftfeuchtigkeit auf. In diesem Fall variiert die Luftfeuchtigkeit in Schritten von 10 % im Bereich von 10 % bis 70 %. Die in **Abb. 8** dargestellten Messwerte sind jeweils auf 5 Einzelmessungen beruhend. Unter Berücksichtigung der in **Abb. 8** dargestellten Messwerte kann der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Reaktionskonstante  $k$  durch eine Potenzfunktion wie folgt beschrieben werden:

$$k = \alpha_3 \text{RH}^{\alpha_4} \quad (3)$$

Hingegen zeigt die Adsorptionskonstante  $K_d$  in **Abb. 8** ein Optimum der NO-Adsorption bei ungefähr 40 %. Dieses Verhalten kann durch eine quadratische Gleichung beschrieben werden:

$$K_d = \alpha_5 \text{RH}^2 + \alpha_6 \text{RH} + \alpha_7 \quad (4)$$

Eine weitere Auswertung der Messwerte zeigt, dass durch Veränderungen der relativen Luftfeuchtigkeit die Reaktionskonstante  $k$  und die Adsorptionskonstante  $K_d$  beeinflusst werden. Steigende RH-Werte reduzieren die Abbaurrate und folglich kommt es zu einer Verringerung der

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. However, this fact can be accounted for by an appropriate mix design and the use of plasticizers.

Based on numerous measurements conducted in this research project, the degradation process can be expressed 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 like pollutant concentration and volumetric flow. Furthermore, the influence of irradiance and relative humidity on the reaction rate constant  $k$  and the adsorption equilibrium  $K_d$  was investigated and can be formulated by mathematical expressions as presented in this paper. The measurements are in good agreement with the predictions of the model.

Both experimental work in the lab and the modeling of the degradation process under laboratory conditions are the cornerstones for the transfer of the photocatalytic reaction to the next level considering outside conditions.

To show the beneficial effect of photocatalytic concrete products on the air quality in inner-city areas, a demonstration project in the Dutch city of Hengelo was started in 2008. First results of this demonstration project will be reported in the near future.

#### *Acknowledgment*

*The authors wish to express their thanks to the European Commission (I-Stone Project, Projekt Nr. 51562-2) 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, v. d. Bosch Beton, Twee "R" Recycling Groep and GMB Beheer (chronological order of joining).*

*Furthermore, the assistance of Dr. M.M. Ballari is gratefully acknowledged for conducting the measurements on the produced photocatalytic concrete paving blocks.*

Reaktionskonstanten  $k$ . Eine überwiegende Adsorption von Wassermolekülen konnte im vorliegenden Fall nur bei einer relativen Luftfeuchtigkeit größer 40 % nachgewiesen werden.

#### **Zusammenfassung**

Eine negative Auswirkung der untersuchten Rotpigmente auf die Abbauraten der entworfenen Vorsatzmischungen konnte durch die Versuche nicht nachgewiesen werden. Es ist ersichtlich, dass ein deutlich negativer Einfluss der Rotpigmente auf die erzielten Abbauraten nicht vorhanden ist. Jedoch haben die Pigmente aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche eine erhebliche Auswirkung auf die Verarbeitbarkeit der Betonmischung. Diesem Fakt kann jedoch durch einen geeigneten Mischungsentwurf und die Verwendung von Fließmitteln begegnet werden.

Basierend auf den zahlreichen in diesem Forschungsprojekt durchgeführten Messungen wurde der Abbauprozess durch ein geeignetes Modell beschrieben. Für diesen Zweck eignete sich das Langmuir-Hinshelwood Modell der heterogenen Katalyse. Dieses Modell enthält relevante Parameter des Abbauprozesses wie Schadstoffkonzentration und Durchflussrate. Weiterhin wurde der Einfluss der Reaktionskonstanten  $k$  und des Absorptionsgleichgewichts  $K_d$  untersucht und durch mathematische Gleichungen beschrieben. Die Messwerte und die Ergebnisse des Modells sind in guter Übereinstimmung zueinander.

Die Laborversuche und die Modellierung des Abbauprozesses unter Laborbedingungen legen den Grundstein für weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung natürlicher Umweltbedingungen.

Der positive Einfluss von photokatalytischen Betonprodukten auf die Luftqualität in innerstädtischen Bereichen soll anhand eines Demonstrationsprojekts in der niederländischen Gemeinde Hengelo gezeigt werden. Erste Resultate des im Jahr 2008 begonnenen Demonstrationsprojekts werden in Kürze veröffentlicht.

Götz Hüsken, Martin Hunger, H.J.H Brouwers

#### *Danksagung*

*Die Autoren möchten der Europäischen Kommission (I-Stone Project, Projekt Nr. 51562-2) und den nachfolgenden 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, v. d. Bosch Beton, Twee "R" Recycling Groep and GMB Beheer (in chronologischer Reihenfolge ihres Beitritts).*

*Des Weiteren sei Frau Dr. M.M. Ballari für die Durchführung der Messungen an den produzierten photokatalytischen Pflastersteinen gedankt.*

## References/Literatur

---

- [1] The Council of the European Union: Council Directive 1999/30/EC (1999) - relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, 1999
- [2] Hüsken, G., Hunger, M., Brouwers, H.J.H.: Comparative study on cementitious products containing titanium dioxide as photocatalyst. Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Florence, Italy, October, 2007, pp. 147-154
- [3] Zhao J., Yang X.: Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Building and Environment* 2003; pp. 645-654. doi:10.1016/S0360-1323(02)00212-3
- [4] Dong, Y.; Bai, Z.; Liu, R.; Zhu, T.: Decomposition of indoor ammonia with TiO<sub>2</sub>-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods. *Atmospheric Environment*, 2007; pp. 3182-3192, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.056
- [5] Overman, H.T.J.: Simulation model for NO<sub>x</sub> distributions in a street canyon with air purifying pavement. Master thesis, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2009
- [6] 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, Nanjing, China, October, 2008
- [7] Hunger, M. Hüsken, G., Brouwers, H.J.H.: Photocatalysis applied to concrete products – Part 3: Practical relevance and modeling of the degradation process. *ZKG INTERNATIONAL* 62, No. 2, 2009, pp. 63–70
- [8] Hüsken, G.; Hunger, M.; Ballari, M.M.; Brouwers, H.J.H.: The effect of various process conditions on the photocatalytic degradation of NO. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Nanotechnology in Construction, Prague, Czech Republic, May 31- June 2, 2009; pp. 223-229
- [9] Mitsubishi Materials Corporation: NO<sub>x</sub> removing paving block utilizing photocatalytic reaction. In: brochure Noxer – NO<sub>x</sub> removing paving block, 2005
- [10] Herrmann, J.M.; Péruchon, L.; Puzenat, E.; Guillard, C.: Photocatalysis: From fundamentals to self-cleaning glass application. Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Florence, Italy, October, 2007; pp. 41-48
- [11] Hunger, M.; Hüsken, G.; Brouwers, H.J.H.: (2008) Photocatalysis applied to concrete products – Part 2: Influencing factors and product performance. *ZKG International* 61(10):pp. 76-84
- [12] Imoberdorf, G.; Irazoqui, H. A.; Cassano, A.E.; Alfano, O.M.: (2005) Photocatalytic Degradation of Tetrachloroethylene in Gas Phase on TiO<sub>2</sub>-Films: A Kinetic Study. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 44(16): pp. 6075-6085
- [13] Beeldens A.: Air purification by road materials: results of the test project in Antwerp. Proceedings of the International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials, Florence, Italy, October, 2007; pp. 187-194