

Abschlussbericht

Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster

F.C. Nüdling Betonelemente GmbH + Co. KG
36037 Fulda
Ruprechtstraße 24

in Zusammenarbeit mit:

Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie
Auf dem Aberg 1
57392 Schmallenberg

Gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Förderkennzeichen: AZ 25306-31

Erratum

Die in diesem Bericht erwähnten Laboruntersuchungen „in Anlehnung an ISO 22197-1“ wurden mit einer Bestrahlungsstärke durchgeführt, die mit 90 W/m^2 um ein 9-faches über der in der Richtlinie geforderten lag. Die Abweichung von der Richtlinie liegt damit in der erhöhten Bestrahlungsstärke. Sie wurde gewählt, um auch bei niedriger Effizienz des Testgutes eine ausreichende Differenzierung zu erzielen und damit verlässliche Aussagen zur Strategie der Optimierung von Zuschlagstoffen und Herstellungsverfahren zu erhalten.

Zur Erhöhung der Transparenz der Ergebnisdarstellung sind die Bezeichnungen „in Anlehnung an ISO 22197-1“, „nach ISO“, „ISO-Kammer“ und „ISO-Messungen“ zu ersetzen durch:

„in Anlehnung an ISO 22197-1 mit einer gegenüber der Richtlinie 9-fach erhöhten Bestrahlungsstärke“.

Das bezieht sich auf die folgenden Seiten des Berichtes:

S. 2, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 13, 14, 15, 17, 18, 19, 20, 22, 27, 31, 35, 37, 40, 41, 44, 45, 46, 50, 73, 74, 75, 79.

| | | | | | |
|---|---|--|-----------------|---|--------------------|
| 06/02 | | Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt | |  | |
| Az | 25306 | Referat | 31 | Fördersumme | 115436,00 € |
| Antragstitel | | Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytische Pflastersteine | | | |
| Stichworte | | Emission, Klima, Umweltchemikalien, Schadstoffe, Verfahren | | | |
| Laufzeit | Projektbeginn | Projektende | Projektphase(n) | | |
| 33 Monate | 01.04.2007 | 31.12.2009 | 1 | | |
| Zwischenberichte | 30.06.2008 | | | | |
| Bewilligungsempfänger | F.C. Nüdling Betonelemente GmbH + Co. KG Ruprechtstraße 24 (FCN) | | | Tel | 0661 8387-215 |
| | 36037 Fulda | | | Fax | 0661 8387-270 |
| | | | | Projektleitung | Dr. Werner Tischer |
| | | | Bearbeiter | | |
| Kooperationspartner | | Fraunhofer Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie Bereich Angewandte Oekologie – Dr. Monika Herrchen Auf dem Aberg 1, 57392 Schmallenberg | | | |
| <p>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</p> <p>Durch eine Reihe von Experimenten ist belegt, dass Schadstoffe photokatalytisch durch spezielle Betonoberflächen, die mit TiO₂ angereichert sind, abgebaut werden. Bei Weiterverfolgung der vielversprechenden Ansätze blieben jedoch einige Fragen offen. Ziele des Vorhabens waren es entsprechend:</p> <ul style="list-style-type: none"> – Optimierung des Abbaupotentials photokatalytisch wirksamer Betonoberflächen für Luftschadstoffe (insb. NO_x) unter deutschen Klimabedingungen durch Veränderung von Zusatzstoffen und der Oberfläche. Dabei sollte auch die Sorptionskapazität für Luftschadstoffe an Betonsteinen erhöht und die photokatalytische Aktivität über lange Zeiträume erhalten bleiben (Langzeitstabilität). – Nachweis einer Umweltentlastung durch die Verwendung von TiO₂-dotierten Pflastersteinen durch Durchführung einer prospektiven Umweltrisikoprüfung. <p>Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden</p> <ul style="list-style-type: none"> – Optimierung der Zuschläge und des Herstellungsverfahrens zur Optimierung der photokatalytischen Oberflächen (FCN) mit anschließender Untersuchung der Varianten im Labor in Anlehnung an ISO 22197-1 (FhG). – Beleg der Wirksamkeit der entwickelten Steine und Erstellung einer Anleitung zur Verlegung der Pflastersteine durch <ul style="list-style-type: none"> * Messungen mit einer mobilen Messkammer unter Standardbedingungen (Schadstoffzufuhr, Bestrahlung) (FhG) * Messungen mit mobiler Messkammer unter realen Umweltbedingungen (Canyon, Plätze; FhG+FCN) * Messung der NO_x-Konzentration in angelegten Straßenschluchten und an realen Standorten (FCN) – Beleg der Qualität hinsichtlich Langzeitstabilität <ul style="list-style-type: none"> * Verlegung von Mustersteinen auf vielbefahrener Betriebsfläche (FCN) * Untersuchung dieser Mustersteine über Zeitraum von 23 Monaten ähnlich ISO 22197-1 (FhG) – Prospektive Umweltrisikoprüfung für gebildetes Nitrat <ul style="list-style-type: none"> * Basis: eluiertes Nitrat aus Untersuchungen ähnlich ISO 22197-1 und aus verlegtem Pflaster (FhG). <p>Durch sukzessive Anwendung dieser Schritte konnten die Ziele des Vorhabens erreicht werden.</p> | | | | | |
| Deutsche Bundesstiftung Umwelt □ An der Bornau 2 □ 49090 Osnabrück □ Tel 0541/9633-0 □ Fax 0541/9633-190 □ http://www.dbu.de | | | | | |

Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Schritt wurden Mustersteine hergestellt unter Variation der folgenden Parameter: Oberfläche, Farbe, Vorsatzzusammensetzung, Herstellungsverfahren (Zugabe von frei erwerblichem TiO_2 zum Zement), TiO_2 -Gehalt (insb. Verhältnis TiO_2 zu Bindemittel), Zementsorte, TiO_2 -Formen. Die Mustersteine wurden in Anlehnung an ISO 22197-1 getestet. Hierbei konnte gezeigt werden, dass

- die Messapparatur verlässlich die Möglichkeit bietet, diejenigen Oberflächen respektive Rezepturen zu identifizieren, die die höchste Wirksamkeit zur photokatalytischen Minderung von NO_x aus der Luft besitzen.
- auf dieser Basis eine fundierte Entscheidung getroffen werden konnte, welche der Steine bzw. welche Rezeptur(en) für die großflächige Verlegung am besten geeignet sind.
- Es konnte eine Abbaupazität von etwas mehr als 90% (ausgedrückt als % NO -Abbau) nachgewiesen werden.

Mittels einer mobilen Messkammer wird die Wirksamkeit einer Pflastersteinfläche von ca. 2m^2 und bei einer betrachteten Höhe von 35 cm über dem Pflaster unter standardisierten Bedingungen (konstante, definierte Schadstoffzufuhr, konstante Bestrahlungsintensität) und an realen Standorten (verlegter „Canyon“, Seiferts; Gothaer Platz, Erfurt) gemessen. Messungen unter standardisierten Bedingungen zeigten zunächst, dass lediglich eine etwa 5-15%-ige NO -Reduzierung festgestellt wird. Nachfolgende Messungen zeigten, dass die geringe Abbauleistung auf die niedrige Bestrahlungsintensität zurück zu führen ist. Bei Messungen an realen Standorten unter Sonnenlichteinstrahlung konnten Abbauraten je nach Musterstein von 30-70% (ausgedrückt als % NO -Abbau) gemessen werden.

Weiterhin wurde die Wirksamkeit der im ersten Schritt optimierten Steine belegt durch Direktmessungen von NO_x in angelegten Straßenschluchten („Canyon“) und an realen Plätzen, insbesondere am Gothaer Platz in Erfurt, auf dem bereits photokatalytisches Pflaster verlegt ist. Hier konnten durch Vergleich mit photokatalytisch inaktiven Flächen Abbaupazitäten von 20 - 35% (3 m Höhe über Pflaster) gezeigt werden. Neben dem photokatalytischen Abbau tragen auch Sorptionsprozesse zur Schadstoffminderung bei.

Langzeituntersuchungen zeigten, dass auch nach 23-monatiger Nutzung die anfängliche Abbaupazität für NO_x vorhanden war.

Die Erfassung der Bildung von eluierbarem Nitrat zeigt, dass NO zunächst zu NO_2 , dann zu Nitrat umgesetzt wird. Unter Bildung von multi-worst-case Szenarien zur Versickerung in das Grundwasser sowie urbanem runoff mit anschließendem Transport in ein Oberflächengewässer kann abgeschätzt werden, dass die in die Umwelt eingetragenen Nitratmengen um einen Faktor von 1.3 – 10 unterhalb der zurzeit gültigen Grenzwerte liegen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

- Präsentation anlässlich eines Erfahrungsaustausches mit der Universität Enschede (NL) am 4.12.2007: „Vorgehen bei der Testung von photokatalytischem Pflaster“
- Vortrag im Rahmen des Workshops „Wirksamkeitsmesstechnik für Beschichtungen mit Nanomaterialien“ am 12./13.3.2008, Schmallenberg: „Problemangepasste Teststrategien zur Bestimmung von Effektivität und Umweltauswirkungen photokatalytischer Beschichtungen“
- Poster, European SETAC-Conference, Warschau, 26.-29.5.2008: „Photocatalytic pavement significantly improves air quality“
- Poster, Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Friedrichroda, 15.-17.9.2009: „Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster“.
- Fernsehsendungen: „Aktuell“, Mitteldeutschen Rundfunks (mdr); „Herkules“, Hessischer Rundfunk (HR); „Alle Wetter“, Hessischer Rundfunk (HR); „Alles wissen“, Hessischer Rundfunk (HR); „ZDF-Mittagsmagazin“ (zdf)

Fazit

Es konnten Oberflächen hergestellt werden, die in der Lage sind, die NO_x -Konz. in der Luft zu reduzieren und damit einen Beitrag zum Umweltschutz zu leisten. Eine Umweltbelastung durch entstehende Abbauprodukte ist nicht zu erwarten, Grenzwerte werden eingehalten. FCN ist damit in der Lage, seine Produktpalette und das Portfolio nachhaltig zu erweitern. Darüber hinaus wird FCN zukünftig Service für andere KMUs anbieten, deren Produkte hinsichtlich NO_x -Abbaupazität zu testen.

Inhaltsverzeichnis

| | Seite |
|--|-------|
| Zusammenfassung | 7 |
| Gegenüberstellung von Zielsetzung und Erfüllungsgrad | 11 |
| 1. Optimierung der Zuschläge und des Herstellungsverfahrens zum Design eines innovativen Produktes | 15 |
| 1.1 Herstellung von Mustersteinen unter Variation der Zuschlagstoffe und des Herstellungsverfahrens | 15 |
| 1.1.1 Lieferung 1 | 15 |
| 1.1.2 Lieferung 2 | 16 |
| 1.1.3 Lieferung 3 | 16 |
| 1.1.4 Lieferung 4 | 16 |
| 1.1.5 Lieferung 5 | 16 |
| 1.1.6 Lieferung 6 | 16 |
| 1.1.7 Lieferung 7 | 16 |
| 1.1.8 Lieferung 8 | 17 |
| 1.1.9 Lieferung 9 | 17 |
| 1.2 Vergleichende Untersuchungen der Varianten im Labor in Anlehnung an ISO 22197-1 | 17 |
| 1.2.1 Testappartur und Testbedingungen | 17 |
| 1.2.2 Messergebnisse | 24 |
| 1.2.3 Bewertung der Messergebnisse | 27 |
| 1.3 Orientierende Untersuchungen zum Abbau von VOCs | 34 |
| 1.3.1 Erweiterung des betrachteten Stoffspektrums | 34 |
| 1.3.2 Erzielung von Aussagen zu möglichen Zwischenprodukten | 35 |
| 1.4 Ausweitung auf andere Produkte | 37 |
| 2. Beleg der Wirksamkeit der entwickelten Steine und Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen | 38 |
| 2.1 Bau der mobilen Messkammer | 38 |
| 2.2 Messungen mit der mobilen Messkammer im Technikum | 39 |
| 2.2.1 Künstliche Lichtquelle: HQI | 39 |
| 2.2.2 Künstliche Lichtquelle: komplexes Beleuchtungssystem | 40 |
| 2.2.3 Optimierung der mobilen Messkammer | 41 |
| 2.3 Wirksamkeitsmessungen mit der mobilen Messkammer unter realen Bedingungen | 43 |
| 2.4 Wirksamkeitsmessung unter realen Belastungs- und Bestrahlungsbedingungen unter Nutzung der ISO-Labormesskammer | 44 |
| 2.5 Messungen der NO _x -Konzentration in angelegten Straßenschluchten („Canyon“) | 47 |
| 2.5.1 Aufbau einer Testfläche zur Durchführung von Messungen unter realen Belastungs- und Strahlungsbedingungen | 47 |
| 2.5.2 Wirksamkeitsmessungen unter realen Belastungs- und Strahlungsbedingungen auf der Testfläche Seiferts | 55 |
| 2.6 Messung der NO _x -Konzentrationen an realen Standorten | 62 |
| 2.6.1 Profilmessungen am Gothaer Platz | 62 |
| 2.6.2 Messungen an der Messstation Heinrichstraße der TLUG | 64 |
| 2.6.3 Messung der NO _x -Konzentration über einen Zeitraum von 7 h | 65 |
| 2.7 Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen | 70 |
| 3. Beleg der Qualität der entwickelten Steine hinsichtlich Langzeitstabilität | 71 |

| | | |
|----------|---|----|
| 3.1 | Verlegen von Mustersteinen auf viel befahrener Betriebsfläche | 71 |
| 3.2 | Untersuchung von Mustersteinen – Langzeituntersuchung | 72 |
| 4. | Prospektive Umweltrisikoaabschätzung durch Transformationsprodukte | 73 |
| 4.1 | Erfassung der Bildung von eluierbarem Nitrat | 73 |
| 4.1.1 | Aus Untersuchungen in Anlehnung an ISO 22197-1 | 73 |
| 4.1.2 | Aus Untersuchungen an verlegtem Pflaster | 75 |
| 4.2 | Abschätzung des maximalen Nitratreintrags in Grund- und Oberflächen- gewässer | 75 |
| 5. | Öffentlichkeitsarbeit | 76 |
| 5.1 | Implementierung der Ergebnisse in der Praxis | 76 |
| 5.2 | Vorträge und Poster | 76 |
| 5.3 | Fernsehsendungen | 77 |
| 5.4 | Gutachten für die Stadt Erfurt | 77 |
| | Literaturverzeichnis | 79 |
| | Abbildungsverzeichnis | |
| Abb. 1: | Bestrahlungseinheit der Messapparatur nach ISO 22197-1 | |
| Abb. 2: | Messzelle zur Bestrahlung nach ISO 22197-1 | |
| Abb. 3: | Überprüfung der Linearität der NO-Konzentrationsmessung bei Zuspeisung verschiede- ner NO-Prüfgasmengen. Die NO-Prüfgasmengen werden durch Zumischung von synthe- tischer Luft variiert | |
| Abb. 4: | Lichtspektren verschiedener Lichtquellen | |
| Abb. 5: | Lichtspektren verschiedener Lichtquellen „gezoomt“ auf den Bereich 250 – 350 nm | |
| Abb. 6: | Photokatalytische Wirksamkeit der Probe XII A ausgedrückt in [% NO-Abbau] (Mehr- fachbestrahlung); zusätzliche Bestrahlung mit 250 W (statt standardmäßig mit 700 W) | |
| Abb. 7: | Photokatalytische Wirksamkeit der Probe XVII A ausgedrückt in [% NO-Abbau] (Mehr- fachbestrahlung) | |
| Abb. 8: | Pflasterstein Probennummer 1 | |
| Abb. 9: | Pflasterstein Probennummer 2 | |
| Abb. 10: | Pflasterstein Probennummer 3 | |
| Abb. 11: | Pflasterstein Probennummer 4 | |
| Abb. 12: | Pflasterstein Probennummer 5 | |
| Abb. 13: | Karbonatkristalle an der Oberfläche des Betonsteins | |
| Abb. 14: | Sichtbarmachung der Carbonatisierung durch „Einfärbung“ des Kalziums | |
| Abb. 15: | Deutliche Reduzierung des Kalziums nach Oberflächenbehandlung | |
| Abb. 16: | Entmischung in verfestigtem Zement | |
| Abb. 17: | Entmischung im Betonstein | |
| Abb. 18: | Schemazeichnung der mobilen Messkammer | |
| Abb. 19: | 3D-Darstellung der mobilen Messkammer | |
| Abb. 20: | Aufstellung der mobilen Messkammer im Technikum | |
| Abb. 21: | Gaszufuhr, innen | |
| Abb. 22: | Gaszufuhr, Außenansicht | |
| Abb. 23: | Gaszufuhr und –leitblech, Ansicht in der Kammer | |
| Abb. 24: | Ansicht mit Hindernis in der Mitte | |
| Abb. 25: | NO _x -Quelle | |
| Abb. 26: | ISO-Messkammer, direkte Sonnenbestrahlung | |
| Abb. 27: | Gesamtaufbau | |
| Abb. 28: | Messergebnisse für die Messung mit der ISO-Kammer, reale Bedingungen | |
| Abb. 29: | Canyon-Testfläche vor Verlegung von photokatalytisch aktivem Pflaster | |
| Abb. 30: | Verlegung von photokatalytisch aktivem Pflaster auf Canyon-Testfläche | |
| Abb. 31: | Canyon-Testfläche nicht abgedeckt, mit Gasflasche als NO _x -Quelle | |
| Abb. 32: | Canyonfläche halbseitig abgedeckt, mit Gasflasche als NO _x -Quelle | |
| Abb. 33: | Halbseitige Abdeckung mit Dachpappe | |
| Abb. 34: | Halbseitige Abdeckung mit Geo-Flies | |
| Abb. 35: | Zufahrt zur Canyon-Testfläche mit Standort Emissionsquelle | |

- Abb. 36: Canyon-Testfläche mit Abgasleitungen, Ansicht von Norden
- Abb. 37: Canyon-Testfläche, Ansicht von Süden
- Abb. 38: Canyon-Testfläche – Belegung photokatalytisch wirkendes Pflaster
- Abb. 39: Canyon-Testfläche – Belegung mit nicht photokatalytisch wirkendem Pflaster
- Abb. 40: Emissionsquelle für Canyon-Testfläche
- Abb. 41: Helligkeitsmesser
- Abb. 42: Windmesser
- Abb. 43: Emissions- und Messanordnung, 0,5 m über dem Boden, Seiferts
- Abb. 44: Emissions- und Messanordnung, 3 m über dem Boden, Seiferts
- Abb. 45: Windgeschwindigkeiten auf der Testfläche Seiferts, 9.9.2009
- Abb. 46: Vergleich der NO₂-Konzentrationen über photokatalytisch aktivem und inaktivem Pflaster, Testfläche Seiferts, 9.9.2009
- Abb. 47: Vergleich der NO₂-Konzentrationen über photokatalytisch aktivem und inaktivem Pflaster, Testfläche Seiferts, 17.9.2009
- Abb. 48: Gemessene Helligkeit am Gothaer Platz, 11.8.2009
- Abb. 49: NO-Vergleich der Messgeräte in unterschiedlichen Höhen, Heinrichstraße
- Abb. 50: Vergleich der NO₂-Konzentrationen in 3 m Höhe am Gothaer Platz und in der Heinrichstraße
- Abb. 51: Windrichtung am Gothaer Platz am 19.8.2009
- Abb. 52: Lichtintensität am Gothaer Platz am 19.8.2009
- Abb. 53: Projekt Gothaer Platz Erfurt
- Abb. 54: Messstelle Erfurt Gothaer Platz
- Abb. 55: Messstation der TLUG in Erfurt Heinrichstraße
- Abb. 56: Messgeräte während Messung Erfurt Gothaer Platz, 11.8.2009
- Abb. 57: Musterfläche für den Langzeittestversuch
- Abb. 58: Abhängigkeit zwischen Nitratbildung und NO-Abbau (%)

Tabellenverzeichnis:

- Tab. 1: Übersicht über Beleuchtungs- und Bestrahlungsintensitäten für verschiedene Lichtquellen und Bedingungen
- Tab. 2: Ergebnisse der Wirksamkeitstestung
- Tab. 3: Rezepturen verschiedener Betonsteine in Bezug auf den prozentualen Abbau
- Tab. 4: Ausgangsaktivität bezüglich NO-Abbau (%)
- Tab. 5: Untersuchung an unbehandelten Oberflächen
- Tab. 6: Prüfung auf Festigkeit (Spaltung-Prüfung)
- Tab. 7: Prüfung auf Abwitterungsverhalten nach CDF-Verfahren
- Tab. 8: Prüfung auf Abwitterung nach Slab-Test-Verfahren
- Tab. 9: Ergebnisse orientierender Messungen zum Abbau von VOCs
- Tab. 10: Abschätzung der Wirksamkeit des photokatalytischen Pflasters in Abhängigkeit von der Geometrie des Luftvolumens über der Fläche sowie der Windgeschwindigkeit
- Tab. 11: Einfluß der Lichtintensität auf NO-Abbaurrate (Messung ähnlich ISO 22197-1)
- Tab. 12: Minderung der NO-Konzentration unter Variation verschiedener Bedingungen in der mobilen Messkammer
- Tab. 13: Messergebnisse auf Canyon-Testfläche, 0,5 m über Boden
- Tab. 14: Messergebnisse auf Canyon-Testfläche, 3 m über Boden
- Tab. 15: Helligkeitswerte in 1000 Lux
- Tab. 16: Ergebnisse der Profilmessungen
- Tab. 17: Meteorologische Kennwerte während der Profilmessungen
- Tab. 18: Meteorologische Parameter im Verlauf des 11.8.09
- Tab. 19: NO-Konzentrationen über den Messzeitraum von 14:42 – 16:45, 11.8.09
- Tab. 20: Vergleich NO_x-Konzentrationen Gothaer Platz und Heinrichstraße, Erfurt
- Tab. 21: Entwicklung der NO₂-Konzentrationen im Tagesverlauf – Vergleich in 3 und 2 m Höhe
- Tab. 22: NO-Abbau zum betreffenden Zeitpunkt
- Tab. 23: Beispiele: Bildung von Nitrat, Wirksamkeitsmessung in Anlehnung an ISO 22197-1
- Tab. 24: Nitratbestimmung an verlegtem Pflaster

Zusammenfassung

Hintergrund

Es werden heute große Anstrengungen unternommen, um die Luftverunreinigung zu reduzieren, die aus diversen Emissionsquellen stammt. Eine der – auch im Zusammenhang mit der Klimaerwärmung – vielfach diskutierten Quellen ist dabei der Kfz-Verkehr. Hinzuweisen sei an dieser Stelle auf die aktuelle Diskussion in der EU zur Minderung der CO₂-Emission aus Fahrzeugen auf 120 mg CO₂/gefahrter Kilometer bis zum Jahr 2012.

Heute wird der photokatalytische Effekt von Titandioxid in einer vielfältigen Weise ausgenutzt, um einerseits einen selbstreinigenden Effekt auf verschmutzten Oberflächen im Innen- und Außenbereich zu erreichen und andererseits aber auch, um die Schadstoffe aus der Luft zu entfernen. Ein großes Interesse besteht darin, die NO_x-Konzentration in der Außenluft zu reduzieren, wobei NO_x vornehmlich vom Autoverkehr emittiert wird. Es soll gemäß der Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 (Richtlinie, 1999) nicht mehr als 18 Mal im Jahr der Stundenwert von 200 µg NO₂/m³ überschritten werden. Zudem gilt seit 1.1.2010 ein Jahresgrenzwert für NO₂ von 40 µg/m³. Messungen von Monatswerten – beispielsweise in der Petersberger Straße in Fulda – haben gezeigt, dass in mindestens der Hälfte der Monate die Jahresgrenzwerte überschritten werden, also Handlungsbedarf in den Großstädten besteht.

In einer Reihe von Untersuchungen ließ sich zeigen, dass die NO_x-Konzentration in belasteter Außenluft über mit Titandioxid dotierten Pflastersteinen oder in der Nähe von mit Titandioxid dotierten Außenfassaden schnell und signifikant erniedrigt wurde (Beeldens, 2006; Cassar et al., 2003; Cassar, 2004; Cassar, 2005; Pepe, 2004; PICADA, 2006a, 2006b, 2006c; Sullivan et al., 2006; Vallee et al., 2004).

Zielsetzung des Vorhabens

Folgende Ziele wurden mit der Bearbeitung des Vorhabens verfolgt.

- ⇒ Modifizierung des Ausgangsmaterials, so dass ein innovatives Produkt entsteht, das auf die gewünschten Eigenschaften hin optimiert ist.
- ⇒ Erarbeitung einer Anleitung zum Verlegen der TiO₂-dotierten Pflastersteine zur Erzielung maximaler Umsatzraten hinsichtlich Schadstoffabbaus bei effektivem Einsatz an Steinen.
- ⇒ Durchführung einer prospektiven Umweltrisikoprüfung. Diese erfolgt die Abschätzung der Bildung von Nitrat sowie durch Simulation des Leachings dieser Stoffe aus den Pflastersteinen.
- ⇒ Screening des Abbaus von organischen Luftschadstoffen durch den Einsatz von TiO₂-dotierten Pflastersteinen
- ⇒ Erstellung eines validen Gutachtens zur Effizienz der Pflastersteine. Darstellung der Übertragungsmöglichkeit auf andere Baustoffe.
- ⇒ Eroberung eines Marktsegmentes für die entwickelten und optimierten Pflastersteine und Abklärung weiterer Einsatzbereiche.

In einigen Fällen wurden die Arbeitspakete über die Zielsetzung hinaus bearbeitet, in anderen Fällen ergaben sich begründet geringfügige Minderungen im Arbeitsumfang. Im Einzelnen ist dies im Kapitel „Zielsetzung und Erfüllungsgrad“ beschrieben.

Generell konnten die Ziele des Vorhabens erfolgreich bearbeitet werden. Die Ergebnisse legen den Grundstein für die gewünschte Marktsegmenteroberung.

Ergebnisse

Optimierung der Zuschläge und des Herstellungsverfahrens zum Design eines innovativen Produktes

In einem ersten Schritt wurden Mustersteine hergestellt unter Variation der folgenden Parameter: Oberfläche, Farbe, Vorsatzzusammensetzung, Herstellungsverfahren (d.h. Zugabe von frei erwerbbaarem TiO_2 zum Zement), TiO_2 -Gehalt (insb. Verhältnis TiO_2 zu Bindemittel), Zementsorte und TiO_2 -Varietäten. Die Mustersteine wurden in Anlehnung an ISO 22197-1 getestet.

Folgende Einflussfaktoren wurden festgestellt:

- Die Farbe und die Körnung haben keinen Einfluss.
- Der Photokatalysator muss so gleichmäßig wie möglich in der Zementmatrix verteilt sein.
- Die Art der Oberflächenbehandlung ist von entscheidender Bedeutung.
- Carbonatisierungsvorgänge mindern die Abbaukapazität und müssen von daher reduziert werden.
- Die Auswahl des Zementes als Bindemittel hat erheblichen Einfluss auf die Anfangsaktivität.
- Die Lagerstabilität des Zementes ist zu beachten, Entmischungen sind zu vermeiden.

Bei den **optimierten Steinen** konnte eine **Abbaukapazität** von bis zu etwas **mehr als 90%** (ausgedrückt als %NO-Abbau) nachgewiesen werden.

Eine Weiterentwicklung hin zu einer anderen Produktgruppe kann in Farben/Anstrichen gesehen werden. Orientierende Messungen zeigten eine Effizienz des geprüften Produktes bis zu 85% NO-Abbau.

Beleg der Wirksamkeit der entwickelten Steine und Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen

Die Wirksamkeit der optimierten Pflastersteine wurde in 4 Schritten getestet:

1. Messungen in mobiler Messkammer unter Standardbedingungen (Schadstoffbelastung, Bestrahlungsintensität)
2. Messung mit mobiler Messkammer unter realen Bedingungen (Platzierung in Straßenschluchten und auf Plätzen)
3. Messungen der NO_x -Abbaukapazität in angelegten „Canyons“

4. Messungen der NO_x-Abbaukapazität auf Straßen und Plätzen (Gothaer Platz, Erfurt)

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Messungen in **mobiler Messkammer** unter **Standardbedingungen** (Schadstoffbelastung, Bestrahlungsintensität): **Abbauraten** lagen bei **5-15%** NO, was auf die niedrige Bestrahlungsintensität von bis zu maximal 40.000 Lux zurück zu führen ist.
2. Messung mit **mobiler Messkammer** unter **realen Bedingungen** (Platzierung in Straßenschluchten und auf Plätzen, Sonneneinstrahlung, aktuelle Schadstoffbelastung): **Abbauraten** je nach Musterstein von **30-70%** NO.
3. Messungen der NO_x-Abbaukapazität in **angelegten „Canyons“**: Reduzierungsraten von **25-30%** NO₂ im Mittel (Messung bis zu 3 m über dem Pflaster; Vergleich zwischen 2 Canyons mit photokatalytisch aktivem und inaktivem Pflaster)
4. Messungen der NO_x-Abbaukapazität am **Gothaer Platz, Erfurt**: durchschnittliche Verminderung um **20%** NO₂ gegenüber der Messstation der ThLUG (Heinrichstraße; Messung bis zu 3 m über dem Pflaster)

Neben dem rein photokatalytischen Abbau tragen auch Sorptionsprozesse zur Schadstoffminderung bei, was das Potential der Steinoberfläche zur Schadstoffminderung deutlich erhöht.

Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen

Die Verlegung von Pflastersteinen erfolgt nach den allgemein gültigen Regeln der „Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Pflasterdecken und Plattenbelägen (ZTV Pflaster-StB 06)“. Hinsichtlich des handwerklichen Vorgehens bei der Verlegung von photokatalytisch wirksamem Pflaster sind keine Besonderheiten zu beachten. Die ZTV Pflaster-StB 06 gilt ebenso. Hinsichtlich der Lage des Pflasters sind zur optimalen Ausnutzung der photokatalytischen Aktivität folgende Maßnahmen zu beachten:

- Verlegung möglichst nahe an der Emissionsquelle, d.h. am Straßenrand beginnend falls dies aus städteplanerischer Sicht möglich ist.
- Optimal wäre eine Belegung der Fahrbahn mit photokatalytisch aktivem Pflaster, was zurzeit jedoch nur in Ausnahmefällen möglich ist.
- Verlegung auf Bürgersteigen an Straßenfahrbahnen ist optimal.
- Bei Verlegung auf Plätzen sollte beachtet werden, dass die NO_x-Immissionen mit zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle abnehmen und von daher der relative Nutzen des Pflasters ebenfalls abnimmt.

Beleg der Qualität der entwickelten Steine hinsichtlich Langzeitstabilität

Der Langzeitversuch zeigt, dass durch die Carbonatisierungseffekte an der Oberfläche in den ersten Monaten nach Produktion die Anfangsaktivität zurückgeht, sowohl bei behan-

delten als auch bei unbehandelten Steinen. Starker Fahrverkehr ist einer Oberflächenbehandlung gleichzusetzen und war auf der Teststrecke ausreichend, um bereits nach 14 Monaten die Anfangskonzentration eines frischen photokatalytisch wirkenden Pflastersteines wiederzuerlangen. Im Zeitraum 14 Monate – 23 Monate nach Verlegung ist keine signifikante Veränderung der photokatalytischen Aktivität zu erkennen. Man kann von daher von einer **guten Langzeitstabilität** unter realen Nutzungsbedingungen ausgehen.

Prospektive Umweltrisikoprüfung durch Transformationsprodukte

Die Erfassung der Bildung von eluierbarem Nitrat zeigt, dass NO zunächst zu NO₂, dann zu Nitrat umgesetzt wird. Unter Bildung von multi-worst-case Szenarien zur Versickerung in das Grundwasser sowie urbanem runoff mit anschließendem Transport in ein Oberflächengewässer kann Folgendes abgeschätzt werden:

Maximaler Eintrag in Oberflächengewässer (worst-case):

- Die maximal gebildete Nitrat-Konzentration beträgt 15 mg/L.
- Der Nitrat-Grenzwert für Fischgewässer liegt bei 20 mg/L.
- Selbst bei einer multi-worst-case Abschätzung liegt die **Nitratkonzentration**, die auf einen Eintrag durch photokatalytisches Pflaster zurückgeführt werden könnte, **unterhalb** des **Grenzwertes** für **Oberflächengewässer** (Faktor 1,3).

Maximaler Eintrag in Grundwasser (worst-case):

- Die maximal gebildete Nitratkonzentration im Grundwasser liegt bei 5 mg/L.
- Der Nitrat-Grenzwert für Grundwasser liegt bei 50 mg/L.
- Selbst bei einer multi-worst-case Abschätzung liegt die **Nitratkonzentration**, die auf einen Eintrag durch photokatalytisches Pflaster zurückgeführt werden könnte, **unterhalb** des **Grenzwertes** für **Grundwasser** (Faktor 10).

Gegenüberstellung von Zielsetzung und Erfüllungsgrad

Im Lauf der Projektbearbeitung wurden – abhängig von den entsprechend erzielten Ergebnissen und sich daraus ergebenden neuen Fragestellungen – geringe Abweichungen in der Bearbeitung der im Angebot beschriebenen Arbeitspakete notwendig. Im Folgenden werden Zielsetzung (laut Angebot) und Erfüllungsgrad gegenüber gestellt.

| Zielsetzung | Arbeitspakete | Detailbeschreibung der AP gemäß Angebot | Erfüllungsgrad | Begründung für Abweichungen vom Angebot |
|--|---|--|---------------------------------------|--|
| Teilziel 1: Optimierung der Zuschläge und des Herstellungsverfahrens zum Design eines innovativen Produktes | AP 1.1 Herstellung von Mustersteinen unter Variation der Zuschlagstoffe und des Herstellungsverfahrens | <ul style="list-style-type: none"> – Kosten/Nutzen-Abschätzung – Änderung der Oberflächenrauigkeit – Beimischung von Stoffen mit unterschiedlichem Sorptionsvermögen – Beimischung von Stoffen mit unterschiedlicher photokatalytischer Aktivität – Einfluss Carbonatisierung – Diskussion mit entsprechenden Herstellern – Eigene Beimischungen – Prüfung der modifizierten Pflaster nach DIN EN 1338 | mehr als erfüllt | während der gesamten Projektlaufzeit fanden immer wieder kontinuierliche Produktverbesserungen statt. Kontakte mit Zulieferern wurden gepflegt, Zahlreiche Treffen und Reisen.. |
| | AP 1.2 Vergleichende Untersuchungen der Varianten im Labor nach ISO 22197-1 | <ul style="list-style-type: none"> – Prüfung nach ISO zum Vergleich der Wirksamkeit | mehr als erfüllt | |
| Teilziel 2: Beleg der Wirksamkeit der entwickelten Steine und Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen | AP 2.1 Testung ausgewählter Varianten (ca. 6) mit einer mobilen Messkammer mit definierter Atmosphäre | <ul style="list-style-type: none"> – Entwicklung der mobilen Messkammer – Ggf. Modifizierung der Kammer – Testung von bis zu 6 ausgewählten Varianten | Testung von 3 Varianten | Eine Variante, die nach ISO eine mittlere Abbaukapazität hatte, zeigte keine Effizienz in der mobilen Messkammer. 2 Varianten mit hoher Kapazität (> 90%) in der ISO-Kammer zeigten erwartete Kapazität in mobiler Messkammer. Damit war die Gesamtaussage bestätigt, weitere Versuche hätten keinen Zusatznutzen gebracht. Deswegen mehr Bearbeitung in AP 1. Ein Umrechnungsmodus (ISO-Kammer → mobile Messkammer) wurde entwickelt. |
| | AP 2.2 Aufbau von „Straßenschluchten“ und „Plätzen“ auf dem Betriebsgelände der Fa. Nüdling und Simulation verschiedener Verkehrssituationen mit Abga- | <ul style="list-style-type: none"> – Vergleichende Messungen bei verschiedenen Wetterverhältnissen – .. bei verschiedenen Verkehrssitu- | weitgehend erfüllt, etwas modifiziert | Es wurde nicht bei verschiedenen Verkehrssituationen gemessen, sondern mit Prüfgas (NO-Flasche) sowie einem Dieselmotor. Messun- |

| Zielsetzung | Arbeitspakete | Detailbeschreibung der AP gemäß Angebot | Erfüllungsgrad | Begründung für Abweichungen vom Angebot |
|--|---|---|----------------------|--|
| | sen durch LKWs | ationen – .. nach verschiedenen Zeitpunkten nach Verlegung | | gen bei verschiedenen Wettersituationen, Auf diese Weise wurden unterschiedliche Situationen simuliert; die erforderliche Aussage konnte erzielt werden. Messungen der Steine nach verschiedenen Zeiten nach Verlegung in der ISO-Kammer wurden durchgeführt. Die erzielten Aussagen sind als verlässlich und ausreichend an zu sehen. |
| | AP 2.3 Analytische Begleitung des AP 2.2 | – Messung in verschiedenen Höhen mit dem NO-Analysator | mehr als erfüllt | zusätzlich wurden mathematische Modellierungen zur Verteilung der Stickoxide durchgeführt |
| | AP 2.4 Messung der NO _x -Konzentration an realen Standorten (z.B. Fulda, Erfurt) | – Messung in verschiedenen Höhen mit dem NO-Analysator | erfüllt | |
| | AP 2.5 Messung der Wirksamkeit von optimierten Pflastersteinene unter verschiedenen Umweltbedingungen auf dem Betriebsgelände der Fa. Nüdling („Straßenschluchten“) und an realen Plätzen (z.B. Fulda) mit der mobilen Meßkammer | | weitgehend erfüllt | Aufgrund von ungünstigen Witterungsbedingungen konnten an realen Plätzen mit der mobilen Messkammer nur vereinzelte Messergebnisse erzielt werden. Schwerpunkt lag auf den direkten NO-Messungen. |
| Teilziel 3: Beleg der Qualität der entwickelten Steine hinsichtlich Langzeitstabilität | AP 3.1 Verlegen von Mustersteinen auf vielbefahrener Betriebsfläche; Nutzung (Befahrung) der Betriebsfläche | | | siehe AP 2.2 |
| | AP 3.2 Untersuchungen der Mustersteine vor, während und nach Langzeitnutzung nach ISO/CD 22197-1 und in der mobilen Messkammer | | weitgehend erfüllt | siehe AP 2.2 und dortige Begründung |
| Teilziel 4: prospektive Umweltrisikobewertung durch Transformationsprodukte | AP 4.1 Erfassung der Bildung von eluierbarem Nitrat (innerhalb AP 2.1) sowie bei Versuchen mit der mobilen Messkammer | | erfüllt, modifiziert | Eluierbares Nitrat wurde bei Messungen nach ISO 22197-1 sowie aus real verlegten Steinen bestimmt. |
| | AP 4.2 Abschätzung des Ausmaßes einer möglichen Belastung des Grund- und Oberflächenwassers sowie von Kläran- | | erfüllt | |

| Zielsetzung | Arbeitspakete | Detailbeschreibung der AP gemäß Angebot | Erfüllungsgrad | Begründung für Abweichungen vom Angebot |
|---|--|--|----------------|---|
| | lagen | | | |
| Teilziel 5: Erweiterung des Schadstoffspektrums und damit der Einsatzbereiche | AP 5.1 Vergleichende Screening-Untersuchungen mit realer anorganischer <u>und</u> organischer (VOCs) Schadstoffbelastung vor-Ort (Flughafengelände Fraport) in der mobilen Meßkammer | | modifiziert | Durchführung in der ISO-Kammer. Übertragbarkeit der Aussagen von ISO-Kammer auf mobile Messkammer (Umrechnungsmodus entwickelt, siehe AP 2.1) Screening in ISO-Kammer ergibt befriedigende Aussagen. |
| | AP 5.2 Auswertung der Screening-Ergebnisse hinsichtlich vorhandener Wirksamkeit | | modifiziert | Aussagen aus 5.1 wurden als ausreichend angesehen |
| Teilziel 6: Erstellung eines Gutachtens zur Effizienz der Pflastersteine und Beleg des Modellcharakters des Vorhabens durch Aufzeigen der Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Betonelemente | AP 6.1 Zusammenstellung der erarbeiteten Ergebnisse in Form eines Gutachtens zur Weitergabe an potentielle Kunden | | erfüllt | Gutachten für Stadt Erfurt: „Messdaten zum Ausmaß des Abbaus von NO _x durch photokatalytisch wirkende Betonsteinoberflächen“ (FhG + FCN) |
| | AP 6.2 Abschätzung der aufgrund der Screening-Untersuchungen erarbeiteten Daten hinsichtlich der Effektivität und des Optimierungspotentials für den Abbau organischer Schadstoffe sowie Darstellung weiterer Einsatzbereiche durch Einbeziehung anderer Baelemente | | modifiziert | Es wurde eine neue Produktpalette (Farben/Anstriche) hinsichtlich Abbaupotential für NO _x getestet und als weiter verfolgenswert eingeschätzt. |
| Teilziel 7: Ergebniskommunikation | AP 7.1 Darstellung der Ergebnisse auf Fachmessen und in Firmenprospekten | <ul style="list-style-type: none"> – Fachmessen – Wissenschaftl. Veranstaltungen – Firmenprospekt | erfüllt | SETAC und IME-Veranstaltung als wissenschaftliche Veranstaltung ThOT als Fachtagung div. Fernsehaufzeichnungen |
| | AP 7.2 Nutzung des Gutachtens zur Auftragsakquisition bei Städten, Flughäfen etc. | | erfüllt | Nutzung der unter 6. und 7.1. erarbeiteten Dokumente zur Akquisition |

1. Optimierung der Zuschläge und des Herstellungsverfahrens zum Design eines innovativen Produktes

1.1 Herstellung von Mustersteinen unter Variation der Zuschlagstoffe und des Herstellungsverfahrens

Die Mustersteine werden jeweils von der Firma F.C. Nüdling Betonelemente hergestellt, auf entsprechende Maße geschnitten und dem Fraunhofer-Institut zur Messung zur Verfügung gestellt. Dabei kam eine Vielzahl von verschiedenen Rezepturen zum Einsatz. Ausgehend von Veröffentlichungen des europäischen PICADA-Projektes (PICADA, 2006a, 2006b, 2006c), der eigenen Produktion von Betonsteinen auf Betonsteinmaschinen unter Verwendung eines handelsüblich beziehbaren photokatalytisch aktiven Zements (der Zement enthält bereits bei der Anlieferung Photokatalysatoren) und aufbauend auf den parallel dazu verlaufenden Messungen zum photokatalytischen NO_x -Abbaupotential in Anlehnung an ISO 22197-1 (ISO, 2008) wurden neue Rezepturen entwickelt, die gegenüber den Produkten unter Verwendung eines photokatalytisch aktiven Zements deutlich verbesserte Wirksamkeit aufwiesen (siehe Kap. 1.2.1 und 1.2.2).

Damit wurde bereits klar, dass der Grundgedanke für den Arbeitsschritt 1.1 – Erhöhung des photokatalytischen NO_x -Abbaus bei Verwendung eines handelsüblich beziehbaren photokatalytisch aktiven Zements durch Beimischung verschiedener Adsorber und damit verbessertem Sorptionsverhalten für NO_x – so nicht aufrecht erhalten werden konnte. Der Schwerpunkt musste vielmehr darauf gelegt werden, eine Grundrezeptur zu finden, die von Anfang an höhere Abbauraten ermöglichte als es mit dem handelsüblich beziehbaren photokatalytischen Zement möglich war. Nur dann ist es möglich, einen entsprechenden Pflasterstein mit photokatalytischer Wirkung und zwangsläufig den damit verbundenen höheren Kosten am Markt platzieren zu können. Schwerpunkt des weiteren Vorgehens war deshalb in erster Linie die Entwicklung einer vielversprechenden Ausgangsformulierung (Betonrezeptur).

Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Varianten der einzelnen Lieferungen an das Fh-IME zur Überprüfung des NO_x -Abbaupotentials vorgestellt (Kap. 1.1.1 – 1.1.9). Daran schließen sich die erzielten Ergebnisse an (Kap. 1.2.2).

1.1.1 Lieferung 1

Die Proben wurden unter Verwendung des photokatalytisch aktiven Zements hergestellt. Dem Zement sind bereits TiO_2 -Partikel beigemischt. Dieser Zement wurde handelsüblich bezogen. Über die Beschaffenheit der TiO_2 -Partikel selbst und deren Verhältnis zum Bindemittel gab es keine Angaben. Der Hersteller versicherte jedoch, dass die Formulierung in dieser Form auf den Markt gebracht werden darf (kein Patentschutz).

Ziel der Untersuchungen war festzustellen, welche Einflussfaktoren die Oberfläche, die Farbe und die unterschiedliche Vorsatzzusammensetzung auf die Aktivität haben. Die Herstellung der Pflastersteine erfolgte auf herkömmlichen Betonfertigungsanlagen wie bei einer Massenproduktion. Die Lieferung umfasst 3 verschiedene Betonrezepturen.

1.1.2 Lieferung 2

Die Herstellung der Proben erfolgt analog der Lieferung 1. Es werden 2 weitere Rezepturen zum Ansatz gebracht.

1.1.3 Lieferung 3

Da bei einem anonymen Ringversuch in den Niederlanden festgestellt wurde, dass im Vergleich zu anderen Pflastersteinherstellern in Europa mit dem verwendeten und Photokatalysatoren enthaltenen Zement geringe Abbauraten erzielt werden, wurde in ersten Versuchen getestet, ob mit frei erwerbbaarem TiO_2 und der separaten Zumischung bessere Ergebnisse erzielt werden können. Die Proben wurden ausschließlich im Labor hergestellt.

An maschinell hergestellten Betonsteinen mit photokatalytisch aktivem Zement wird untersucht, ob unterschiedliche Oberflächenbehandlungsverfahren einen Einfluss auf die photokatalytische Aktivität haben. Ferner enthält die Lieferung Proben für den Langzeittest. Die Lieferung 3 umfasst insgesamt 19 Proben.

1.1.4 Lieferung 4

Die 4. Lieferung verfolgte die gleiche Zielsetzung wie Lieferung 3. Nunmehr wurden auch Proben mit frei erwerbbaarem TiO_2 einer Oberflächenbehandlung unterzogen.

Ferner wurde untersucht, welchen Einfluss der TiO_2 -Gehalt (Anteil TiO_2 am Bindemittel) auf die photokatalytische Aktivität besitzt. Die Lieferung 4 umfasst 10 Proben.

1.1.5 Lieferung 5

Zielsetzung der 5. Lieferung war herauszufinden, welchen Einfluss die Zementsorte bei gleichem TiO_2 -Gehalt auf die photokatalytische Aktivität besitzt. Dazu wurden unterschiedliche Zementsorten verschiedener Zementlieferanten getestet.

Alle Proben wurden im Labor hergestellt. Die Lieferung umfasst 14 Proben.

1.1.6 Lieferung 6

Die 6. Lieferung galt der Zielsetzung, weitere erhältliche TiO_2 -Varietäten zu testen. Ferner sollte untersucht werden, ob Unterschiede bei der Verarbeitung von TiO_2 feststellbar sind, das in verschiedener Konsistenz bereit gestellt wurde.

Alle Proben wurden im Labor hergestellt. Die Lieferung umfasst 42 Proben.

1.1.7 Lieferung 7

Die 7. Lieferung umfasst Proben, die für eine Musterfläche für Canyon-Versuche hergestellt wurden und Proben, die auf der Referenzfläche Erfurt verlegt wurden (siehe Kap. 2.3, Messung an realen Standorten). Die Proben entstammen der Serienproduktion.

Der diesbezügliche Teil der Lieferung umfasst 5 Proben. Ferner enthält die Lieferung Proben für den Langzeittest.

1.1.8 Lieferung 8

Die 8. Lieferung beschäftigt sich nochmals mit dem Thema des Verhältnisses Anteil TiO_2 zum Bindemittel, um die verwendete Betonsteinrezeptur zu optimieren. Alle Proben wurden im Labor hergestellt. Die Lieferung umfasst 15 Proben. (Die Ergebnisse werden aus Vertraulichkeits-Gründen nicht vorgestellt).

1.1.9 Lieferung 9

Zielsetzung ist die Verfolgung der Langzeitwirkung. Hierzu wurden Steine der 5 verschiedenen Varietäten aus dem Fahrweg entnommen.

1.2 Vergleichende Untersuchungen der Varianten im Labor nach ISO 22197-1

1.2.1 Testapparatur und Testbedingungen

Die ISO-Guideline „*Fine ceramics – Test method for air purification performance of semi-conducting photocatalytic materials – part 1: removal of nitric oxide*“ (ISO, 2008) gibt die genaue Untersuchungsmethode zur Testung der Effektivität von mit Photokatalysatoren dotierten Materialien vor. Durch Befolgung der Richtlinie sowie weiterer dort aufgeführter Guidelines ist eine Vergleichbarkeit und Belastbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Eine komplette Übernahme der Richtlinie ist nicht möglich, da es sich um Pflastersteine und nicht um keramische Materialien handelt.

Es wurde zunächst die in ISO 22197-1 beschriebene Testapparatur errichtet, die Messkammer wurde angepasst und auf Dichtigkeit geprüft. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen Ansichten der Messkammer. Die Graphik in Abbildung 3 zeigt, dass durch Zumischung synthetischer Luft verschiedene NO-Konzentrationen eingestellt werden können und diese in den getesteten Konzentrationsbereichen linear verlaufen.



Abb. 1: Bestrahlungseinheit der Messapparatur nach ISO 22197-1

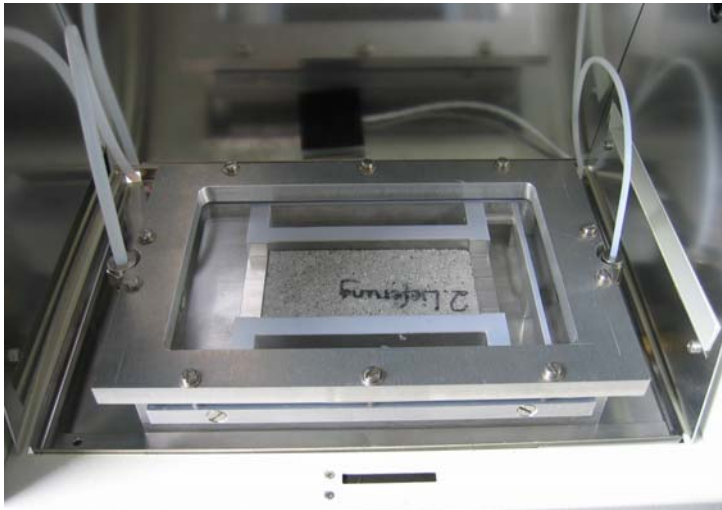


Abb. 2: Messzelle der Messapparatur nach ISO 22197-1

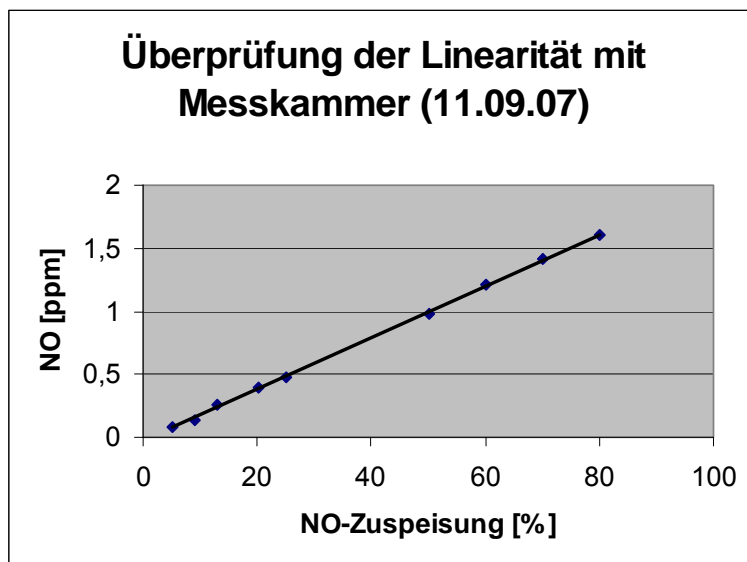


Abb. 3 Überprüfung der Linearität der NO-Konzentrationsmessung bei Zuspeisung verschiedener NO-Prüfgasmengen. Die NO-Prüfgasmengen werden durch Zumischung von synthetischer Luft variiert.

Es war notwendig, den Einfluss von Randbedingungen – wie beispielsweise Luftfeuchte, Durchflussgeschwindigkeit des Testgases, Vor- und Zwischenkonditionierung des Testgutes – auf die Messergebnisse zu beschreiben. Auf der Basis dieser Ergebnisse konnten gezielt die Testbedingungen identifiziert werden, die in diesem Vorhaben standardmäßig zum Einsatz kamen:

Vorkonditionierung des Prüfgutes

- Bestrahlung unter UV-Licht : 4 h
- Waschung mit deionisiertem Wasser: 2 h
- Trocknung über Nacht bei 60° C

- Anschließende Aufbewahrung im Exsikkator bei Raumtemperatur

Zwischenkonditionierung des Prüfgutes

- Bestrahlung unter UV-Licht : 1 h
- Waschung mit deionisiertem Wasser: 2 h
- Trocknung über Nacht bei 60° C
- Anschließende Aufbewahrung im Exsikkator bei Raumtemperatur

Testbedingungen zur Prüfung des Prüfgutes in Anlehnung an ISO 22197-1

- Standardgas NO in N₂: 86.6 ppm
- Testung mit 1 ppm NO
- Flow rate: 1.1 l/min
- Relative Feuchte: 50%
- Temperatur: 25 – 30° C
- Prü fzelle mit Borosilikatglas bedeckt
- Testung mit Hilfe der „suntest“ Apparatur (international anerkannte Standardapparatur zur Testung der photolytischen Abbaubarkeit von Chemikalien nach Pflanzenschutzgesetz oder Chemikaliengesetz)

Wirksamkeitstestung des Prüfgutes in Anlehnung an ISO 22197-1

- Begasung mit NO: 0,5 h bzw. bis zur Konzentrationskonstanz
- Bestrahlung bei Erstmessung: 4 h
- Bestrahlung bei Wiederholungsmessung: je 1 h
- Zwischen den Wiederholungsmessungen: Zwischenkonditionierung wie beschrieben
- NO-Nachlauf nach Bestrahlung: 0,5 h
- Waschung nach Bestrahlung: 2 x 1h
- Überprüfung des Waschwassers auf: pH-Wert, Volumen, Nitrat, Nitrit.

Bestrahlungsstärke, Strahlungsstromdichte in Messapparatur nach ISO 22197-1

Da die photokatalytische Reaktion in starkem Maße von der Lichtintensität abhängig ist, müssen Bestrahlungsstärke der Lichtquelle bzw. die Lichtintensität auf der Messzelle genau dokumentiert werden. Unter den im Folgenden angegebenen Maßeinheiten ist im Einzelnen zu verstehen:

Bestrahlungsstärke oder Strahlungsstromdichte

Die Bestrahlungsstärke oder Strahlungsstromdichte ist der Begriff für die gesamte Leistung der eingehenden elektromagnetischen Energie, die auf eine Oberfläche trifft, bezogen auf die Größe der Fläche. Sie wird normalerweise in Watt pro Quadratmeter [W/m^2] gemessen.

Die Bestrahlungsstärke ist definiert als der Strahlungsfluss $d\Phi$ pro Fläche dA :

$$E = \frac{d\Phi}{dA} = \int_{\Omega} L \cos \epsilon d\Omega$$

(L = Strahldichte,
 $d\Omega$ = Raumwinkelelement,
 ϵ = Winkel des Raumwinkelelementes zur Flächennormalen)

- Formelzeichen: E
- SI-Einheit: Watt pro Quadratmeter
- Einheitenzeichen: W/m^2

Beleuchtungsstärke

Die Beleuchtungsstärke ist die fotometrische Entsprechung zur Bestrahlungsstärke E (W/m^2) in der Radiometrie.

- Formelzeichen E
- SI-Einheit: Lux bzw. lux,
- Einheitenzeichen: lx

E ist der Quotient aus dem einfallenden Lichtstrom Φ_v pro Element der Empfängerfläche A_e , also die Strahlungsleistung je Fläche. Die Beleuchtungsstärke ist damit eine reine Empfängergröße. Die vollkommen analoge Größe für Lichtquellen wird spezifische Lichtausstrahlung genannt.

Der Lichtstrom ist die gesamte, von einer Lichtquelle nach allen Richtungen abgestrahlte Lichtleistung. Die Beleuchtungsstärke, die eine punktförmige Lichtquelle auf einer Fläche hervorruft, nimmt (als Folge der Energieerhaltung) mit dem Quadrat der Entfernung ab. Die Helligkeitsempfindung nimmt nur logarithmisch mit der Beleuchtungsstärke zu.

$$E = \frac{d\Phi_v}{dA_e}$$

Die Bestrahlungsstärke der Lichtquelle der Suntestapparatur bzw. auf der Höhe der Messzelle sowie ein Vergleich mit dem Sonnenlicht sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Die für die Standarduntersuchungen nach ISO genutzten Bedingungen der Suntestapparatur entsprechen, sofern nicht anders angegeben, 700 W auf die Messzelle entsprechend einer der Bestrahlungsstärke von $90 \text{ W}/\text{m}^2$. Dieser Wert liegt oberhalb des En-

de Mai (also kurz vor dem Höchststand der Sonne) gemessenen Wertes von 40 – 50 W/m^2 . In der Literatur tabelliert sind Werte um 60 W/m^2 .

Des Weiteren wurden mithilfe eines Spektroradiometers, das die relativen Intensitäten der Lichtquelle für die verschiedenen Wellenlängen angibt, die entsprechenden Spektren abgebildet und zwar für natürliches Sonnenlicht, die Suntestapparatur bei verschiedenen Bestrahlungsstärken sowie die HQI-Lampe, die in bei der Messung mit der mobilen Messkammer im Technikum (siehe Kap. 2.2) eingesetzt wurde. Auch hier kann sehr gut gezeigt werden, dass beide Lichtquellen dem Sonnenlicht vergleichbare spektrale Verteilungen aufweisen, wenngleich die Intensitäten unterschiedlich sind. Dies ist bei der Interpretation der Werte zu berücksichtigen. Die entsprechenden Graphiken sind in den Abbildungen 4 und 5 wiedergegeben.

Tabelle 1: Übersicht über Beleuchtungs- [Lux] und Bestrahlungsstärke [W/m²] für verschiedene Lichtquellen und Bedingungen

| Datum | Uhrzeit | Beschreibung | Bestrahlungsstärke [W/m ²] | Beleuchtungsstärke [Lux] | Bemerkungen |
|------------|-----------|---|--|--------------------------|---|
| 20.08.2007 | 12.00 Uhr | Erfurt, Sonne | n.a | 90000 | |
| | 13.00 Uhr | Erfurt, Schatten | n.a | 10000 | |
| 28.03.2008 | | Sonne + leichte Wolken | n.a | 43000 - 65000 | Messkammer in Sonne |
| 08.04.2008 | 13.30 Uhr | Sonne, blauer Himmel | 30 | 85000 | Messkammer in Sonne |
| 14.05.2008 | 9.30 Uhr | Sonne, blauer Himmel | 17 | n.a | |
| | 10.00 Uhr | Sonne, blauer Himmel | 20 | n.a | |
| | 11.00 Uhr | Sonne, blauer Himmel | 25 | n.a | |
| | 12.00 Uhr | Sonne, blauer Himmel | 28 | n.a | |
| 21.05.2008 | 12.00 Uhr | Sonne | 42 | >99900 | |
| | 12.30 Uhr | Wolken | 18 | n.a | |
| | 13.00 Uhr | Sonne | 46 | n.a | |
| 26.05.2008 | | Suntest 250 W auf Messzelle | 32 | 57000 | |
| | | Suntest 350 W auf Messzelle | 46 | 78000 | |
| | | Suntest 450 W auf Messzelle | 61 | 93000 | |
| | | Suntest 700 W auf Messzelle | 90 | >99900 | Standardbedingungen für Messung nach ISO |
| 27.05.2008 | 12.30 Uhr | Sonne, diesig | 35 | 57.000 | |
| | 12.35 Uhr | Sonne, diesig, keine spürbare Veränderung | 26 | 35.000 | |
| 28.05.2008 | 13.00 Uhr | Sonne, leicht diesig | 27 | n.a | |
| 09.06.2008 | 12.00 Uhr | Sonne | 39 | 93000 | Sensor im 90°Winkel zur Sonne |
| | 13.00 Uhr | Sonne | 40 | 93500 | Messkammer in Sonne |
| | 15.00 Uhr | Sonne | 38 | 93000 | Messkammer in Sonne |
| | 16.00 Uhr | Sonne | 40 | 93000 | |

n.a. = nicht gemessen

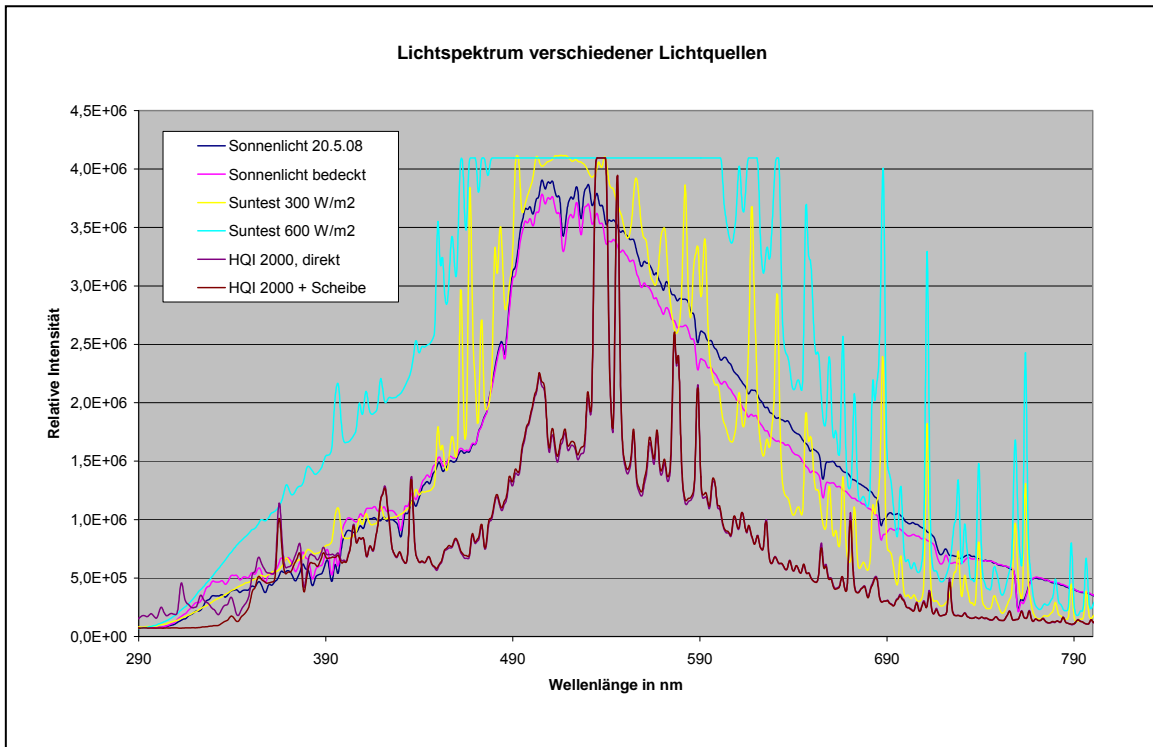


Abb. 4: Lichtspektrn verschiedener Lichtquellen

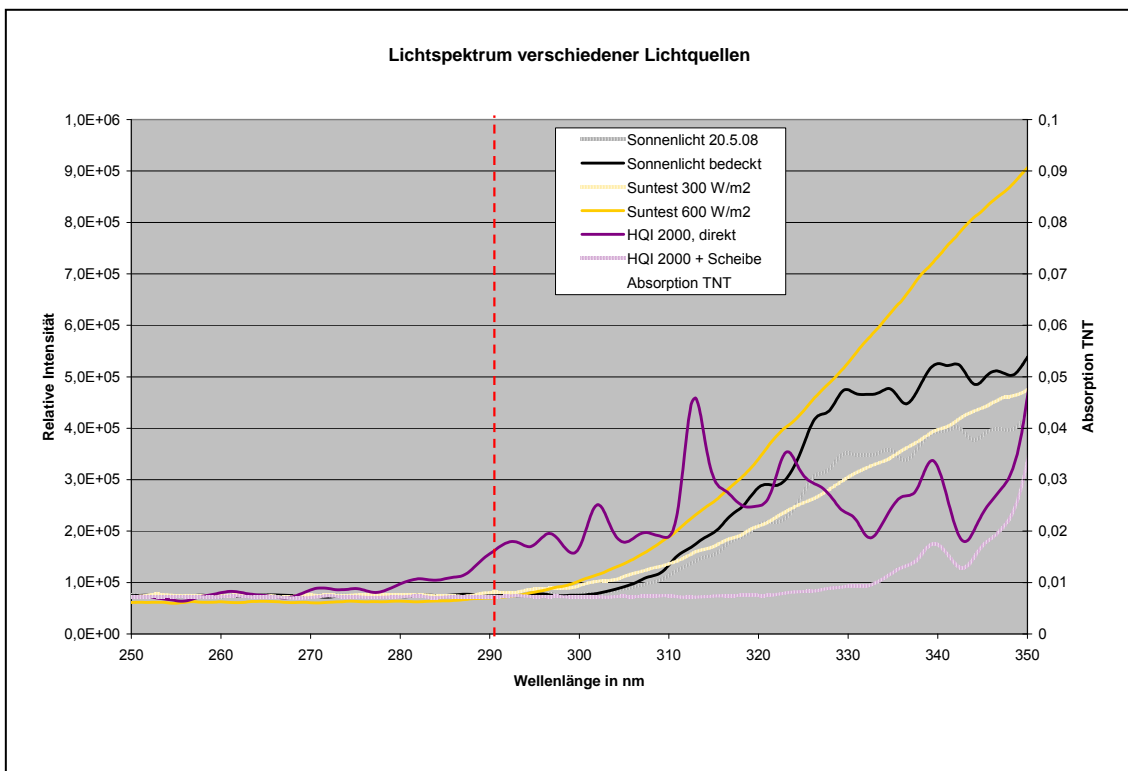


Abb. 5: Lichtspektrn verschiedener Lichtquellen „gezoomt“ auf den Bereich 250 – 350 nm

1.2.2 Messergebnisse

Auf die vorgestellte Weise wurden eine Vielzahl von Einzelmessungen für verschiedene Rezepturen und Applikationstechniken durchgeführt.

Die Abbildungen 6 und 7 zeigen exemplarisch die Wirksamkeit ausgedrückt in % NO-Abbau.

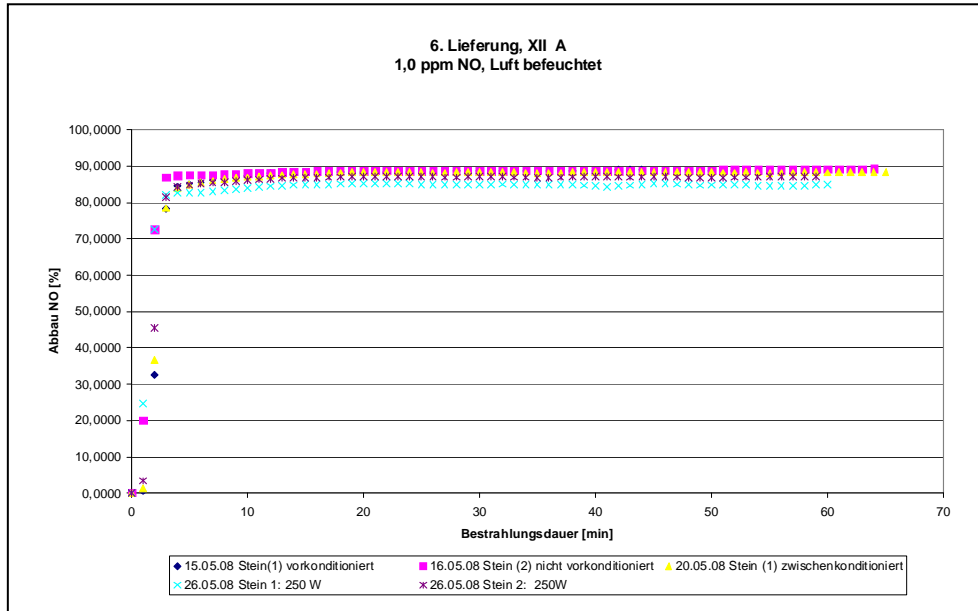


Abb. 6: Photokatalytische Wirksamkeit einer Probe ausgedrückt in [% NO-Abbau] (Mehrfachbestrahlung); zusätzliche Bestrahlung mit 250 W (statt standardmäßig mit 700 W)

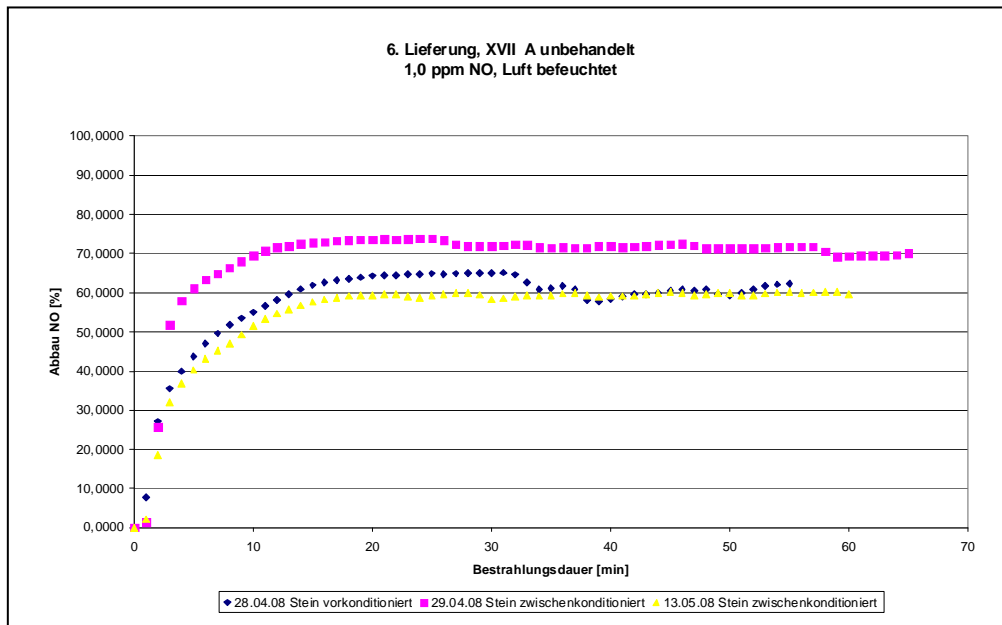


Abb. 7: Photokatalytische Wirksamkeit einer Probe ausgedrückt in [% NO-Abbau] (Mehrfachbestrahlung)

Die folgende Tabelle 2 zeigt für alle getesteten Pflasterstein-Oberflächen die Ergebnisse ausgedrückt in [mittlerer % Abbau von NO]. Die angegebenen Mittelwerte beruhen (bis auf einige Ausnahmen) auf 3-4 Einzelmessungen. Die Messserien sind fortlaufend nummeriert. Des Weiteren ist Bezug genommen worden auf die Lieferungen wie sie in Kapitel 1.1.1 beschrieben worden sind.

Tabelle 2: Ergebnisse der Wirksamkeitstestung

| fortlaufende Probennummerierung | mittlerer Abbau von NO [%] |
|---------------------------------|----------------------------|
| 1. + 2. Lieferung | |
| 1 | 27 |
| 2 | 28 |
| 3 | 26 |
| 4 | 30 |
| 5 | 47 |
| 3. Lieferung | |
| 6 | 8 |
| 7 | 8 |
| 8 | 37 |
| 9 | 6 |
| 10 | 5 |
| 11 | 14 |
| 12 | 5 |
| 13 | n.a. |
| 14 | n.a. |
| 15 | n.a. |
| 16 | n.a. |
| 17 | n.a. |
| 18 | 12 |
| 19 | 14 |
| 20 | 38 |
| 21 | 2 |
| 22 | 18 |
| 23 | 33 |
| 24 | 35 |
| 4. Lieferung | |
| 25 | 20 |
| 26 | 17 |
| 27 | 16 |
| 28 | 22 |
| 29 | 16 |
| 30 | 37 |
| 31 | n.a. |
| 32 | 56 |
| 33 | 54 |
| 34 | 57 |
| 5. Lieferung | |
| 35 | 57 |
| 36 | 53 |
| 37 | 65 |
| 38 | 62 |
| 39 | 54 |
| 40 | 62 |
| 41 | 67 |
| 42 | 70 |

| fortlaufende Probennummerierung | mittlerer Abbau von NO [%] |
|---------------------------------|----------------------------|
| 43 | 40 |
| 44 | 77 |
| 45 | 51 |
| 46 | 64 |
| 47 | 6 |
| 48 | 2 |
| 6. Lieferung | |
| 49 | 41 |
| 50 | 57 |
| 51 | 55 |
| 52 | 67 |
| 53 | 74 |
| 54 | 81 |
| 55 | 69 |
| 56 | 79 |
| 57 | 77 |
| 58 | 81 |
| 59 | 50 |
| 60 | 72 |
| 61 | 76 |
| 62 | 62 |
| 63 | 63 |
| 64 | 71 |
| 65 | 66 |
| 66 | 66 |
| 67 | 59 |
| 68 | 49 |
| 69 | 52 |
| 70 | 56 |
| 71 | 70 |
| 72 | 62 |
| 73 | 88 |
| 74 | 64 |
| 75 | 77 |
| 76 | 65 |
| 77 | 74 |
| 78 | 61 |
| 79 | 79 |
| 80 | 58 |
| 81 | 76 |
| 82 | 81 |
| 83 | 78 |
| 84 | 76 |
| 85 | n.a. |
| 86 | 77 |
| 87 | 87 |
| 88 | 88 |
| 89 | 47 |
| 90 | 62 |
| 7. Lieferung | |
| 91 | 90 |
| 92 | 32 |
| 93 | 21 |
| 94 | 17 |
| 95 | 19 |

| fortlaufende Probennummerierung | mittlerer Abbau von NO [%] |
|---------------------------------|----------------------------|
| 96 | 37 |
| 97 | 77 |
| 98 | 99 |
| 99 | 82 |
| 100 | 99 |
| 101 | 98 |
| 102 | 99 |
| 9. Lieferung | |
| 103 | 18 |
| 104 | 22 |
| 105 | 14 |

Die vorgestellte Tabelle sowie die Abbildungen zeigen, dass unter Anwendung des entwickelten Testsystems in Anlehnung an ISO 22197-1

- distinkte und reproduzierbare Ergebnisse zur Wirksamkeit der untersuchten Materialien erzielt werden.
- Von daher die Messapparatur die Möglichkeit bietet, die Oberflächen respektive Rezepturen zu identifizieren, die die höchste Wirksamkeit zur photokatalytischen Minderung von NO_x aus der Luft besitzen.
- Auf dieser Basis eine fundierte Entscheidung getroffen werden kann, welche der Steine bzw. welche Rezeptur(en) für die großflächige Verlegung am besten geeignet sind.

1.2.3 Bewertung der Messergebnisse

1.2.3.1 Änderung der Rezeptur der aktiven Schicht

Es werden 6 verschiedene Rezepturen verwendet, die sich hinsichtlich der Ausgangsmaterialien unterscheiden. Auch optisch unterscheiden sich die Rezepturen voneinander. Als Zement wurde ein photokatalytisch aktiver Zement verwendet. In diesem Zement ist seitens des Herstellers bereits ein Photokatalysator beigelegt. Vom Zementhersteller wird jedoch nicht mitgeteilt, um welchen speziellen Photokatalysator es sich dabei handelt und wie hoch der Anteil des Photokatalysators bezogen auf das Bindemittel ist.

Die Probe Nummer 5 wurde speziell an der Oberfläche nachbehandelt. Es handelt sich um die gleiche Rezeptur wie in Probennummer 4. Durch die Oberflächenbehandlung wurde die NO-Abbaurrate erhöht.

Proben 25, 26 und 27 haben die gleiche Rezeptur. Die leicht differierenden NO-Abbauraten deuten auf eine mögliche nicht gleichmäßige Verteilung des Photokatalysators in der Zementmatrix hin.

Speziell die Proben 1, 2 und 3 zeigen, dass sowohl Farbänderungen als auch die Veränderung der Körnung an der Oberfläche keinen Einfluss auf die NO-Abbaurrate des Pflastersteins haben.

Tabelle 3: Rezepturen verschiedener Betonsteine in Bezug auf den prozentualen Abbau von NO

| Angaben in Gew.-% | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Lfd. Probennummer | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 25 | 26 | 27 |
| Zementanteil | 17,53 | 17,12 | 14,39 | 19,2 | 19,2 | 15,62 | 15,62 | 15,62 |
| TiO ₂ -Anteil im BM | unbek. | unbek. | unbek. | unbek. | unbek. | unbek. | unbek. | unbek. |
| Farbe | | 2,33 | | | | | | |
| Sand 0/2 rund | 54,89 | 53,61 | 8,12 | 44,84 | 44,84 | 50,31 | 50,31 | 50,31 |
| Sand gebrochen | 12,08 | 11,8 | | 17,07 | 17,07 | 16,78 | 16,78 | 16,78 |
| Splitt | 8,45 | 8,26 | 72,6 | 11,07 | 11,07 | 10,96 | 10,96 | 10,96 |
| Zusatzmittel | 0,04 | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,04 | 0,08 | 0,08 | 0,08 |
| Wasser | 7,01 | 6,85 | 4,87 | 7,67 | 7,67 | 6,25 | 6,25 | 6,25 |
| NO-Abbau [%] | 27 | 28 | 26 | 30 | 47 | 20 | 17 | 16 |



Abb. 8: Pflasterstein Probennummer 1



Abb.9: Pflasterstein Probennummer 2



Abb.10: Pflasterstein Probennummer 3



Abb.11: Pflasterstein Probennummer 4



Abb.12: Pflasterstein Probennummer 5

1.2.3.2 Behandlung der Oberfläche der aktiven Schicht

Die Behandlung der ausgehärteten Betonsteinproben mit unterschiedlich intensiven Methoden der Oberflächenbeanspruchung hat ergeben, dass sich eine derartige Behandlung positiv auf die Anfangsaktivität des Betonsteines auswirkt. Die Art der Oberflächenbehandlung ist daher von wesentlicher Bedeutung. Oberflächenbehandlungsmethoden, die dabei die nach der Aushärtung entstandene Oberfläche verändern sind dabei besonders effektiv.

Tabelle 4: Anfangsaktivität bezüglich NO-Abbau in %

| Laufende Probennummern | NO-Abbau in % | |
|------------------------|---------------|-----------|
| | unbehandelt | behandelt |
| 4 / 5 | 30 | 47 |
| 49 / 50 | 41 | 57 |
| 51 / 52 | 55 | 67 |
| 53 / 54 | 74 | 81 |
| 55 / 56 | 69 | 79 |
| 59 / 60 | 50 | 72 |

Im Zuge der Aushärtung der Betonsteine kann es zu Carbonatisierungsvorgängen kommen, die dazu führen, dass sich an der Oberfläche des Betonsteins verstärkt Carbonatkristalle im μm -Bereich bilden. Diese Kristalle überziehen alle primär an der Oberfläche sichtbaren Minerale unterschiedlicher Korngrößen, so auch die Zementmatrix mit dem TiO_2 . Damit wird der Kontakt der UV-Strahlung mit einem Teil der Photokatalysatorkristalle unterbunden, was zu einer geringeren Anfangskapazität führt.

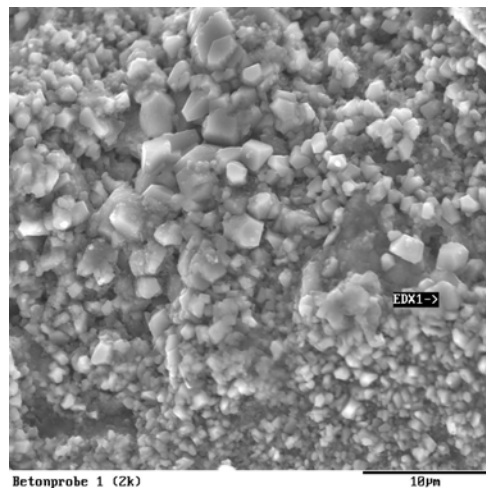


Abb.13: Carbonatkristalle an der Oberfläche des Betonsteins

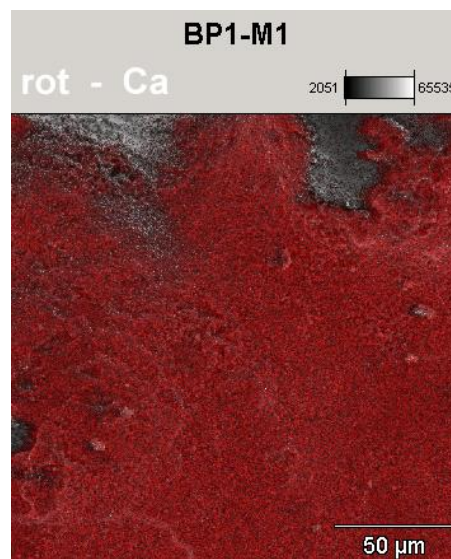


Abb.14 Sichtbarmachung der Carbonatisierung durch „Einfärbung“ des Calciums

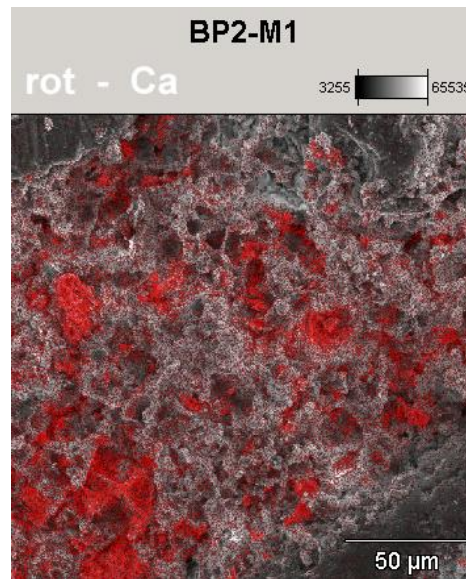


Abb.15 Deutliche Reduzierung des Calciums (Carbonatisierung) nach Oberflächenbehandlung

Durch die Oberflächenbehandlung werden die Carbonatkristalle teilweise oder überwiegend beseitigt, so dass mehr TiO_2 für den Kontakt mit der UV-Strahlung zur Verfügung steht.

1.2.3.3 Beimischung von Stoffen mit unterschiedlichen Sorptionsvermögen

Durch bestimmte Zuschlagstoffe, die als Sorbentien wirken, kann die NO_x -Konzentration im Bereich der photokatalytisch wirksamen Schicht erhöht werden.

Bei der erfolgten Patentauswertung und Literaturrecherche wurde festgestellt, dass diesbezüglich folgende Absorptionsmittel zur Anwendung kommen und patentrechtlich registriert sind (Quelle: Patent-Nr. WO 2005/118726 A1 (Internationale Veröffentlichungsnummer), internationales Anmeldedatum: 6. April 2005, Anmelder: STO AG):

- Aktivkohle
- Kieselsäure
- Mikrosilika
- Silikagel
- Zeolithe
- Bentonite
- Diatomeenerde
- geschäumtes Glas oder dgl.

Damit sind im Wesentlichen die Zusatzmittel genannt, die bei der Betonherstellung verwendet werden können. Die Kapazitäten im Projekt erlaubten es nicht, weitere Adsorptionsmittel in die Untersuchung mit einzubeziehen. Es wurde deshalb im Projekt nach der Literatúrauswertung entschieden, die Untersuchungen praxisorientiert weiterzuführen, auf die Untersuchung des Einflusses des Sorptionspotentials zu verzichten und eine Erhöhung der photokatalytischen Aktivität anderweitig anzustreben.

1.2.3.4 Einfluss der Zementart auf die Anfangsaktivität

Insgesamt wurden 6 verschiedene Zementsorten 4 verschiedener Hersteller für die Untersuchung herangezogen. 2 Zementarten enthielten bereits ab Werk TiO_2 . Den restlichen Zementsorten wurde TiO_2 unmittelbar vor dem Mischprozess zugesetzt. Der Anteil TiO_2 im Verhältnis zum Zement sowie die Varietät des TiO_2 selbst blieben dabei gleich.

Tabelle 5: Untersuchung an unbehandelten Oberflächen

| Lfd. Probennummer | Spezifikation | Zementhersteller / Art | NO-Abbau in % |
|-------------------|---------------|------------------------|---------------|
| 35 | I* | A / 1 | 57 |
| 37 | I* | A / 2 | 65 |
| 39 | I* | A / 3 | 54 |
| 41 | I* | B / 2 | 67 |
| 43 | II** | C / 2 | 40 |
| 49 | II** | D / 2 | 41 |

* Zement selbst nicht photokatalytisch aktiv

** Zement photokatalytisch aktiv

Die Untersuchungen zeigen, dass die Auswahl des Zementes als Bindemittel erheblichen Einfluss auf die Anfangsaktivität des NO-Abbaus hat.

1.2.3.5 Lagerstabilität des verwendeten photokatalytisch aktiven Zements

Es konnte beobachtet werden, dass es trotz der Materialfeinheit des Zements zu Entmischungerscheinungen gekommen ist. Sowohl im Zement selbst als auch in den hergestellten Betonsteinen wurden deutlich aufgehellte Partikel wahrgenommen, die als TiO_2 -Agglomerate identifiziert werden konnten. Dies wurde bereits bei Frischware, jedoch verstärkt bei gelagertem, älterem Zement festgestellt.



Abb.16: Entmischungen in verfestigtem Zement



Abb 17. Entmischungen im Betonstein (schlierenförmig + punktförmig)

1.2.3.6 Prüfung der modifizierten Pflastersteine nach DIN EN 1338

Für das im Versuch verwendete Pflaster liegt die Norm DIN EN 1338 als Prüfung zu Grunde. Dort werden die Abmessungen allgemein und Details wie z.B. Fasenausbildung im Einzelfall festgelegt. Als Grundlage für die Eigenschaft der Festigkeit dient die Bestimmung der Spaltzugfestigkeit des Gesamtsteins. Die NO_x reduzierende Schicht beim Pflaster ist jedoch der sogenannte mit TiO₂ versetzte Vorsatz (ca. 8 - 10 mm).

Eine qualitative Beschreibung dieses Vorsatzes erfolgt durch die normative Prüfung der Wasseraufnahme, des Frost-Tausalz widerstandes und des Abriebwiderstandes. Durch diese Prüfvorgaben wird letztlich die Dauerhaftigkeit des Vorsatzes bewertet.

Normativ sind mehrere Verfahren für diese Prüfungen zulässig. Die zur Anwendung kommenden Verfahren werden nachfolgend kurz dargestellt.

A) Bestimmung des Abriebwiderstandes (Verschleiß) nach Böhme

Prinzip: Auf eine mit Norm-Schleifmittel bestreute Schleifbahn einer Schleifscheibe werden geschnittene Oberflächen aufgesetzt. Die drehende Schleifscheibe mit dem Schleifmittel setzt dem eingespannten Prüfkörper einer Verschleißbelastung aus. Die Anzahl der Schleifperioden ist definiert. Es erfolgt die Bestimmung des Abriebverlustes als cm³/cm² Fläche. Mit dieser Prüfung wird sowohl die Dichtigkeit und Festigkeit des Vorsatzes als auch ggf. die Güte der eingesetzten Vorsatzgesteine festgestellt.

B) Bestimmung des Frost-Tausalz widerstandes durch den Slab-Test

Prinzip: Definiert gelagerte Pflastersteine werden abgedichtet und umhüllt. In eine Umrandung auf der Probe steht eine 3 % NaCl-Lösung. Diese Probe wird 28 Frost-Tauwechseln ausgesetzt. Das dabei abgewitterte Material [kg/m²] wird gesammelt und gewogen.

Diese Prüfung gewährleistet zuverlässige Aussagen über die Langzeitbeständigkeit einer Probe. Stoffliche und verfahrenstechnische Eigenschaften werden im Gesamtkonzept bewertet.

Neben dem Slab-Test wird im Labor der F.C.Nüdling Betonelemente GmbH + Co. zusätzlich noch das CDF-Verfahren angewandt.

In Deutschland kann durch den Frost-Tausalz widerstandstest eine gute Aussage für die Langzeitwirkung von TiO₂ im Vorsatz getroffen werden, da die maximal zulässige Abwitterungsmenge wesentlich kleiner ist als die Menge der TiO₂-haltigen Vorsatzschicht.

Die Prüfung nach DIN EN 1338 wurde an Betonsteinen vorgenommen, die auftragsbezogen maschinell hergestellt und in verschiedenen Baustellen verlegt wurden.

Tabelle 6: Prüfung auf Festigkeit (Spaltzug-Prüfung), geforderte Festigkeit 3,6 Mpa

| Lfd. Probennummer | Herstellerwerk | Mittlere Festigkeit in MPa |
|-------------------|----------------|----------------------------|
| 1 | 1 | 4,40 |
| 3 | 1 | 4,60 |
| 29 | 2 | 5,31 |
| 102 | 2 | 4,28 |
| 98 | 3 | 4,31 |
| 99 | 3 | 4,62 |
| 97 | 3 | 5,34 |

 Tabelle 7: Prüfung auf Abwitterungsverhalten nach CDF-Verfahren, maximale Abwitterung $\leq 1500 \text{ g/m}^2$

| Lfd. Probennummer | Herstellerwerk | Mittlere Abwitterung in g/m^2 |
|-------------------|----------------|--|
| 1 | 1 | 780 |
| 29 | 2 | 612 |
| 102 | 2 | 216 |
| 98 | 3 | 996 |
| 99 | 3 | 671 |
| 97 | 3 | 41 |

 Tabelle 8: Prüfung auf Abwitterung nach Slab-Test-Verfahren, maximale Abwitterung $\leq 1 \text{ kg/m}^2$

| Lfd. Probennummer | Herstellerwerk | Mittlere Abwitterung in g/m^2 |
|-------------------|----------------|--|
| 1 | 1 | 0,021 |
| 102 | 2 | 0,023 |

1.3 Orientierende Untersuchungen zum Abbau von VOCs

Aus einer Reihe von Untersuchungen in Innenräumen ist bekannt, dass – beispielsweise im Küchen- und Sanitärbereich – verschiedene flüchtige organische Stoffe (VOCs) wie zum Beispiel aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe sowie Aldehyde und Ketone auftreten können. Die IRK beispielsweise hat Maßstäbe zur Beurteilung der Innenraumluftqualität mit Hilfe der Summe der flüchtigen organischen Verbindungen (Total Volatile Organic Compounds, TVOC) erarbeitet. Demzufolge sollte in Räumen, die für einen längerfristigen Aufenthalt bestimmt sind, ein TVOC-Wert von $1 - 3 \text{ mg/m}^3$ nicht überschritten werden (Quelle: www.umweltbundesamt.de/gesundheit/innenraumhygiene/richtwert-irluft.htm). Es wurden bereits vielversprechende Ansätze erprobt, diese Schadstoffe durch photokatalytisch ausgerüstete Farben für den Innenbereich zu eliminieren (Beispiel: Sakthivel and Kirsch, 2003).

Den Außenraum betreffend ist aus der Literatur bekannt, dass insbesondere der Flugverkehr zur Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (volatile organic compounds, VOC) beiträgt. Etwa 80% der Flugverkehr-bedingten Kohlenwasserstoffemissionen entstehen bei Start, Landung und Rangieren, wobei hier wiederum Landung und insbesondere Rangieren die Hauptbeiträge liefern. Die messbaren Kohlenwasserstoffe fallen somit in

Bodennähe an. Als Einzelkomponenten, die die Hauptanteile an den Emissionen tragen, werden genannt: Benzol > Mesitylen > Toluol > Naphthalin > Tetrahydronaphthalin (BUA, 2006). Konzentrationsangaben liegen nicht vor, Emissionen wurden lediglich modelliert (Brosthaus und Schneider, 1998).

Im Vergleich dürften VOC-Konzentrationen in Innenräumen die der in Außenräumen jedoch überschreiten.

Unter Kenntnis dieser Fakten soll im letzten Schritt der Untersuchungen in Anlehnung an ISO 22197-1 zwei Aspekten nachgegangen werden:

1. Erweiterung des bereits betrachteten Stoffspektrums und damit des Einsatzbereiches der TiO₂-dotierten Pflastersteine.
2. Erzielung von Aussagen zu möglichen stabilen und/oder (öko)toxischen Zwischenprodukten beim photokatalytischen Abbau von VOCs.

1.3.1 Erweiterung des bereits betrachteten Stoffspektrums und damit des Einsatzbereiches der TiO₂-dotierten Pflastersteine.

Pflastersteine, die auf den Abbau von Stickoxiden hin optimiert worden waren, wurden auf ihre Abbaukapazität für Ethan und Ethylen hin überprüft. Die Überprüfung erfolgte in der Testapparatur in Anlehnung an ISO 22197-1. Es wurde 1 Stunde lang der Schadstoff bei Bestrahlung über die Steinoberfläche geleitet; ansonsten erfolgten die Messungen wie in Kap. 1.2.1 beschrieben. Analysiert wurde mit dem Multi-FID 100 der Fa. Bayer.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über Testbedingungen und Ergebnisse.

Tabelle 9: Ergebnisse orientierender Messungen zum Abbau von VOCs

| Stein | Testgas und Messbedingungen | % Abbau von VOC | % Abbau von NO |
|-------|--|-----------------|----------------|
| A | Ethan, 2 L/min, Startkonzentration: 64 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | 89 |
| | Ethan, 2 L/min, Startkonzentration: 39 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |
| | Ethan, 1 L/min, Startkonzentration: 57 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |
| | Ethan, 0,5 L/min, Startkonzentration: 65 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |
| B | Ethan, 1 L/min, Startkonzentration: 57 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | 77 |
| | Ethylen, 1 L/min, Startkonzentration: 55 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |
| C | Ethylen, 1 L/min, Startkonzentration: 54 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | 78 |
| | Ethylen, 1 L/min, Startkonzentration: 39 ppm | kein Abbau | |

| Stein | Testgas und Messbedingungen | % Abbau von VOC | % Abbau von NO |
|-------|--|-----------------|----------------|
| | [Gesamtkohlenwasserstoff] | | |
| | Ethylen, 1 L/min, Startkonzentration: 25 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |
| | Ethylen, 0,5 L/min, Startkonzentration: 24 ppm [Gesamtkohlenwasserstoff] | kein Abbau | |

Es zeigt sich deutlich, dass die getesteten Steine, die gute Abbaupotentiale für NO aufweisen, flüchtige Kohlenwasserstoffe unter den Versuchsbedingungen nicht abbauen. Eine weitere Optimierung wurde im Rahmen des Vorhabens nicht verfolgt, da der Fokus völlig auf die Optimierung des Abbaupotentials für Stickoxide gelegt wurde.

1.3.2 Erzielung von Aussagen zu möglichen stabilen und/oder (öko)toxischen Zwischenprodukten beim photokatalytischen Abbau von VOCs

Da die experimentellen Untersuchungen der Pflastersteine keinen Abbau der getesteten VOCs und damit auch keine Bildung möglicher Zwischenprodukte zeigten, wurde auf Literaturzitate zurückgegriffen, um eine orientierende Aussage zu erhalten.

Zum Reaktionsmechanismus von VOCs an photokatalytisch aktiven Oberflächen, insbesondere an TiO₂-haltigen Oberflächen, wurden bereits grundsätzliche Aussagen abgeleitet: Für den vollständigen, photokatalytischen Abbau organischer Substanzen (z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fette, etc.) zu CO₂, Wasser und ggf. anorganischen Rückständen (z.B. Salze) ist die Aufspaltung vieler chemischer Bindungen nötig, d.h. es erfolgen aufeinander folgende Zersetzungsreaktionen. Eine vollständige Mineralisierung dieser Substanzen kann nur dann erfolgen, wenn

- eine ausreichende Lichtintensität im UV-A-Bereich und ggf. kurzwelligen VIS-Bereich an den exponierten Stellen vorhanden ist,
- die organischen Moleküle und deren Transformationsprodukte bis zum vollständigen Abbau im Kontakt zur photokatalytisch wirksamen Komponente bzw. zu den aktiven Ladungsträgern und gebildeten aktiven Spezies (z.B. Hydroxylradikale) verbleiben und
- die Redoxpotentiale des Photokatalysators auf das der organischen Substanzen sowie der auftretenden Zwischenprodukte abgestimmt ist, so dass überhaupt ein photokatalytischer Abbau stattfinden kann.

Einige Arbeitsgruppen haben sich mit grundlagenorientierten Untersuchungen zur Erfassung der intermediär entstehenden Reaktionsprodukte befasst. Diese wurden jedoch unter Laborbedingungen und nicht unter Realbedingungen durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass es sich bei den Transformationsprodukten nicht nur um hoch reaktive, instabile Radikale handelt, sondern dass auch vergleichsweise stabile Intermediate entstehen können. N. Djeghri et al. (1974) messen bereits 1974, dass unter dem Einfluss von Licht (Quecksilberdampfampe) und katalysiert durch Titandioxid-Oberflächen in der photokatalytisch aktiven Anatas-Modifikation Alkane zu Ketonen und Aldehyden umgesetzt werden. Ein vorgeschlagener Mechanismus ist die Bildung von alkoholischen Intermediaten, die weiter zu Ketonen und Aldehyden oxidiert werden. In einer grundlegenden Arbeit von J. Shang et al. (2001) wird die photokatalytische Oxidation von Heptan in der Gas-

phase über einer TiO₂-beschichteten und bestrahlten Oberfläche untersucht. Als Zwischenprodukte konnten Propanol, Butanal, 3-Heptanon, 4-Heptanon und CO identifiziert werden. Einaga et al. (2002) verglichen die Reaktivitäten einer Reihe von VOCs (Alkane, Alkene und Aromaten) und untersuchten den Reaktionsmechanismus. Sie postulierten die Bildung von Radikal-Zwischenprodukten, die entweder zu CO₂ umgesetzt werden oder aber polymerisieren, „carbon deposits“ auf der photokatalytisch aktiven Oberfläche bilden und dann weiter zu CO oder CO₂ oxidieren.

Es ist möglich, dass unter Realbedingungen bei kurzer Kontaktzeit zwischen Photokatalysator und Luftschadstoff die Intermediate aufgrund konzentrationsbedingter Desorptionvorgänge oder zu geringer photokatalytischer Aktivität freigesetzt und nicht weiter zu den Endprodukten CO₂ und Wasser abgebaut werden. Das bedeutet, dass die Entstehung und Freisetzung unerwünschter Transformationsprodukte möglich, unter bestimmten Reaktionsbedingungen sogar wahrscheinlich ist. Die Möglichkeit einer Bildung von stabilen und (öko)toxischen Schadstoffen wie Formaldehyd, Aceton und Acetaldehyd aus typischen Schadstoffen in Innenräumen bei Bestrahlung photokatalytisch ausgerüsteter Farben (UV-A-Licht: 1-2 W/m², 5-10 mW/m²) wurde durch J. Auvinen et al. (2008) anhand von vorläufigen Messungen bestätigt.

A. Nørgaard et al. (2008) konstatieren, dass das aktuelle Wissen über Art und Höhe der Exposition durch Intermediate aus VOCs auf Nanomaterialien-basierenden Schichten in geschlossenen Räumen nicht ausreichend ist, um Risikoabschätzungen für die menschliche Gesundheit durchzuführen.

Schätzt man VOC-Konzentrationen in Innen- und Außenräumen vergleichend ab, so dürften die Konzentrationen in den Außenräumen – vielleicht abgesehen von hot spots wie den Rangierflächen auf Flughäfen – niedriger liegen. Damit dürfte auch das Risiko durch Bildung stabiler Intermediate durch photokatalytisch aktive Pflastersteine kleiner sein im Vergleich zu Innenräumen – wobei letzteres aufgrund fehlender Daten noch nicht abgeschätzt werden kann.

Dies ist jedoch ein Beispiel für die grundsätzliche Notwendigkeit der Betrachtung einer möglichen Metabolitenbildung bei der Herstellung neuartiger Materialien. Das Beispiel zeigt weiterhin den Forschungsbedarf in diesem Bereich deutlich auf.

1.4 Ausweitung auf andere Produkte

Orientierend wurden Farben, die TiO₂ enthalten, getestet. Das zu testende Produkt wurde auf Glas aufgebracht und anschließend in Anlehnung an ISO 22197-1 untersucht.

Es wurden Abbauraten von 64 – 85% NO gemessen. Hier besteht Potential, eine weitere Produktpalette zu erschließen.

2. Beleg der Wirksamkeit der entwickelten Steine und Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen

2.1 Bau der mobilen Messkammer

Die für den Einsatz an realen Standorten benötigte Messkammer wurde durch das Fh-IME gebaut. Die Abbildungen 18 und 19 zeigen die Planungsskizzen, die Abbildungen 20-24 Fotos der fertig gestellten Kammer.

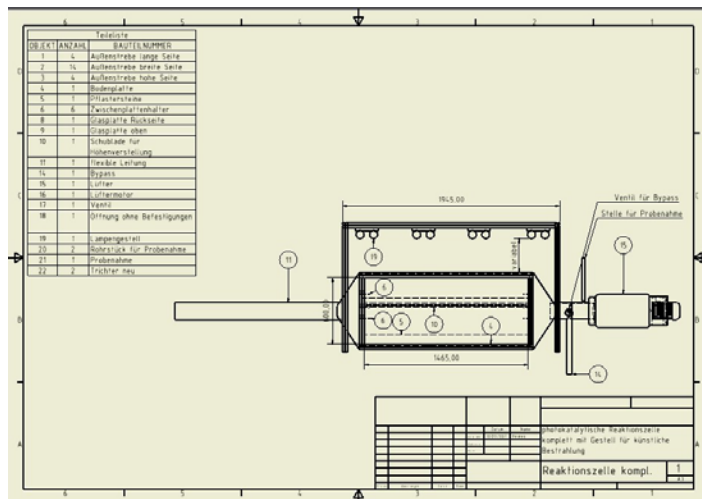


Abb. 18: Schemazeichnung der mobilen Messkammer

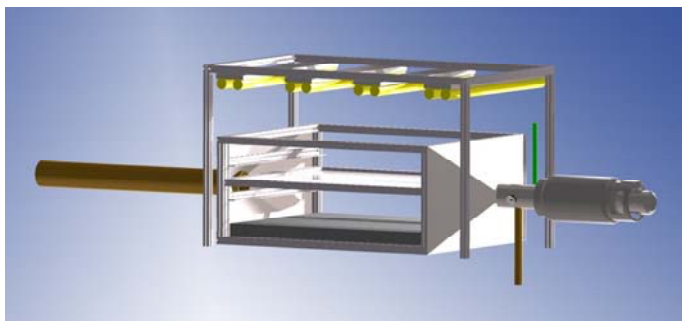


Abb. 19: 3D-Darstellung der mobilen Messkammer



Abb. 20: Aufstellung der mobilen Messkammer im Technikum (1); oben ist die HQI-Lichtquelle zu sehen

2.2 Messungen mit der mobilen Messkammer im Technikum mit künstlicher Lichtquelle

2.2.1 Künstliche Lichtquelle: HQI-Lampe

Zur Einschätzung der Einsatzmöglichkeiten der mobilen Messkammer wurden in einem ersten Schritt Messungen unter standardisierten Technikumsbedingungen durchgeführt. In einem zweiten Schritt konnte dann, nachdem die Einsatzmöglichkeiten und –grenzen bekannt waren, die Messkammer an realen Standorten genutzt werden. Bei den standardisierten Bedingungen handelte es sich um

- Konstante NO_x -Konzentration von 1 ppm
- Niedrige „Windgeschwindigkeit“ von 0,05 – 0,1 m/s
- Einstellbare Höhe über der Oberfläche von bis zu 35 cm
- Einstellbare Luftfeuchte von 40%
- Nutzung einer HQI-Lampe als Lichtquelle (Aufbau siehe Abb. 20)

Bei Messung der Verteilung der Lichtintensitäten über die Gesamtfläche der Kammer (ca. 0,9 x 2 m) unmittelbar auf der Oberfläche der Steine bei einer Kammerhöhe von 35 cm zeigt sich, dass erwartungsgemäß die Intensitäten an den Rändern der Kammer niedriger im Vergleich zur Flächenmitte sind. Weiterhin wird deutlich, dass die Lichtintensitäten im

Vergleich zur Labormesskammer (Suntest-Apparatur) sowie im Vergleich zur Intensität bei Sonnenhöchststand im Juni (und wolkenlosem Himmel) signifikant niedriger liegen und nur im Bereich von 15000 – 35000 Lux liegen.

Unter diesen Bedingungen wurde ein Stein vermessen, der unter den in Kapitel 1 beschriebenen Bedingungen (ISO-Messungen) eine Abbaukapazität von etwa 50% NO aufgewiesen hat. In der mobilen Messkammer konnte unter den genannten Bedingungen lediglich eine Abbaukapazität von 5% NO – also etwa 1/10 gegenüber der ISO-Kammer – festgestellt werden.

Die im Vergleich zur kleinen Labormesskammer deutlich geringere Wirksamkeit kann folgende Ursachen haben:

- Das über der Steinfläche vorhandene Luftvolumen ist deutlich größer. Eine einfache Umrechnung (siehe Tabelle 9) zeigt die Abhängigkeiten der NO-Minderung von der Geometrie des Bezugsvolumen der Luft über der Fläche und der Windgeschwindigkeit bei angenommener laminarer Strömung
- Die Lichtintensität auf der Oberfläche des Prüfgutes ist in der mobilen Messkammer deutlich niedriger im Vergleich zur Labor-Messkammer.

Tab. 10: Abschätzung der Wirksamkeit des photokatalytischen Pflasters ausgedrückt als NO-Reduktion in Abhängigkeit von der Geometrie (betrachtete Höhe über der Fläche und Breite der Fläche) des Luftvolumens über der Fläche sowie der Windgeschwindigkeit. Die in der ersten Zeile angegebenen Bedingungen entsprechen denen der ISO-Messungen (aufgrund anderer Strömungsverhältnisse korreliert diese Abschätzung nicht mit den Messergebnissen in den Canyons; siehe Kap. 2.5)

| Höhe (m) | Wind(m/s) | Breite(m) | NO-Reduktion (%) |
|----------|-----------|-----------|------------------|
| 0.01 | 0.0333 | 0.1 | 50.03 |
| 2 | 1 | 10 | 1.15 |
| 1 | 1 | 100 | 20.63 |
| 2 | 1 | 30 | 3.41 |
| 2 | 2 | 10 | 0.58 |

2.2.2 Künstliche Lichtquelle: komplexes Beleuchtungssystem

Zur Verbesserung der Beleuchtung wurde das Prüfgut in der mobilen Messkammer mittels eines komplexen Beleuchtungssystems (Lampen einer Klimawuchskammer) bestrahlt. Die Lichtintensität an der Steinoberfläche lag zwischen 23000 – 38000 Lux. Diese Lichtintensität geht kaum über die durch die HQI-Lampe erzeugte hinaus. Vorteil ist eine etwas gleichmäßigere Ausleuchtung der Steinoberfläche im Vergleich zur HQI-Einzellichtquelle.

Zusätzlich wurde der Einfluss eines „Hindernisses“ zur Verwirbelung des über die Steine strömenden NO_x-Gases untersucht. Auf diese Weise sollte eine ausschließlich laminare Strömung unterdrückt und eine den realen Verhältnissen angepasste Strömung erzeugt werden. Ein „Hindernis“ wurde in Form einer Metallleiste eingefügt, quer zur Strömungsrichtung liegt.

Bei dieser Messanordnung konnten NO-Minderungsraten im Bereich von 5 – 15% NO gemessen werden. Die wesentliche Ursache für die geringen beobachteten NO-Abbauleistungen scheint in der Bestrahlungsintensität (22000 – 38000 Lux) zu liegen. Diese Schlussfolgerung kann durch Vergleich mit den Messergebnissen unter Sonneneinstrahlung (25000 – 60000 Lux, siehe Kapitel 2.2) gezogen werden.

Die Schlussfolgerung wird weiterhin unterstützt durch exemplarische Messungen nach ISO 22197-1 unter Modifizierung der Lichtintensität. Die folgende Tabelle zeigt, dass bei geringer Lichtintensität die NO-Abbaurrate deutlich abnimmt. Die Strahlungsintensität von 700 W entspricht der Standardbestrahlung bei Durchführung der Untersuchungen in Anlehnung an ISO 22197-1.

Tab. 11: Einfluss der Lichtintensität auf NO-Abbaurrate (Messung in Anlehnung an ISO 22197-1)

| Probe | Lichtintensität [W] | gebildetes Nitrat [μg] | NO-Abbau [%] bei ein-stündiger Bestrahlung |
|-------|---------------------|-------------------------------------|--|
| A | 250 | 14 | 36 |
| | 500 | 23 | 55 |
| | 700 | 53 | 64 |
| B | 250 | 8 | 23 |
| | 500 | 12 | 29 |
| | 700 | 38 | 32 |

2.2.3 Optimierung der mobilen Messkammer

Basierend auf den Messergebnissen unter 2.2.1 und 2.2.2 (sowie weiteren Modifikationen der Kammer, die im einzelnen hier nicht aufgeführt sind) kann folgender Aufbau der mobilen Messkammer als optimal zur Bestimmung der NO_x-Minderung angesehen werden:

- Gaszufuhr über die gesamte Breite der Kammer zur Gewährleistung einer homogenen Gaskonzentration. Die Einströmzelle verbreitert sich über eine Länge von ca. 1 m und ist am Ende mit einem Lochblech versehen (siehe Abb. 21 und 22).
- An der Einströmstelle befindet sich ein Gasleitblech, das den Gasstrom direkt über die Steinoberfläche leitet (siehe Abb. 23).
- In der Mitte der mobilen Messkammer befindet sich ein „Hindernis“ (siehe Abb. 24).
- Die Höhe des betrachteten Raumes über der Steinoberfläche beträgt 32 cm (siehe Abb. 24).
- Die Mess-Sonde befindet sich in einem Ausgangsrohr, so dass nicht an einer bestimmten Stelle über den Steinen gemessen wird, sondern eine Aussage über die gesamte Fläche gemacht werden kann.



Abb. 21: Gaszufuhr, innen



Abb. 22: Gaszufuhr, Außenansicht



Abb. 23: Gaszufuhr und -leitblech, Ansicht in der Kammer



Abb. 24: Kammer, Gesamtansicht mit Hindernis in der Mitte

2.3 Wirksamkeitsmessungen mit der mobilen Messkammer unter realen Bedingungen

Mit der wie in Kap. 2.2.3 beschriebenen modifizierten Kammer wurden am 29.5.2009 und 2.6.2009 einige Messserien unter Sonneneinstrahlung (82800 Lux auf der Steinoberfläche) durchgeführt. Dabei wurden die Strömungsgeschwindigkeit des Gases sowie die Ausgangskonzentration von NO geändert. Dabei konnten folgende Ergebnisse erzielt werden.

Tab. 12: Minderung der NO-Konzentration [%] unter Variation verschiedener Bedingungen in der mobilen Messkammer. Die Lichtintensität (unter Sonneneinstrahlung) betrug in der Kammer auf der Steinoberfläche 82800 Lux.

| Mess-Serie | Strömungsgeschwindigkeit in der Messkammer [m/s] | NO-Ausgangskonzentration [ppm] | Minderung der NO-Konzentration bei Bestrahlung mit Sonnenlicht [%] |
|------------|--|--------------------------------|--|
| I | 0,04 – 0,26 | 1,62 | 32 |
| II | 0,04 – 0,26 | 1,28 | 40 |
| III | 0,15 – 0,34 | 0,68 | 34 |
| IV | 0,04 – 0,26 | 0,63 | 32 |
| V | 0,04 – 0,26 | 0,88 | 31 |
| VI | 0,08 – 0,30 | 0,34 | 72 |
| VII | 0,08 – 0,30 | 1,18 | 63 |

Die Mess-Serien I, II und VII sind unter sehr ähnlichen Bedingungen durchgeführt worden. Einziger Unterschied war ein recht böiger Wind bei den Mess-Serien VI und VII, was möglicherweise auf die sich im Ausgangsrohr befindende Mess-Sonde einen Einfluss hat.

Während die NO-Minderung für die Serien I und II vergleichbar ist (32 – 40%), liegt sie für die Mess-Serie VII deutlich darüber (63%). Als Ursache könnte der Einfluss von Windböen auf die Mess-Sonde diskutiert werden.

Mess-Serie VI zeigt, dass bei recht geringen NO-Ausgangskonzentrationen die relative NO-Minderung höher ist. Dieser Unterschied zeigt sich – in dem betrachteten System – jedoch offensichtlich erst bei NO-Ausgangskonzentrationen von $< 0,4$ ppm.

Generell kann gezeigt werden, dass bei sehr intensiver Lichtintensität eine offensichtliche Wirksamkeit der photokatalytischen Pflastersteine nachgewiesen werden kann. Ein Vergleich mit früheren Messungen sowie den Messungen in Italien (PICADA-Projekt, PICADA, 2006a, 2006b, 2006c) lässt vermuten, dass die Lichtintensität einen – wenn nicht den – entscheidenden Einfluss auf die Wirksamkeit hat.

Die Mess-Ergebnisse weisen recht hohe Schwankungen auf, die nicht unmittelbar auf veränderte Bedingungen wie NO-Ausgangskonzentration und Strömungsgeschwindigkeit (als Simulation unterschiedlicher Windgeschwindigkeiten) zurückgeführt werden können.

Generell kann die mobile Messkammer als geeignet angesehen werden, Messungen zur Wirksamkeit des photokatalytischen Pflasters durchzuführen.

2.4 Wirksamkeitsmessungen unter realen Belastungs- und Bestrahlungsbedingungen unter Nutzung der ISO-Messkammer

Die Untersuchungen mit der mobilen Messkammer haben gezeigt, dass offensichtlich die angegebene Wirksamkeit in starkem Maße von der Geometrie der Apparatur bzw. der Höhe des Luftvolumens über dem Prüfgut sowie der Strahlungsquelle und –intensität abhängig ist. Zur Verifizierung oder Falsifizierung dieser Annahmen werden Untersuchungen unter realen Belastungs- und Bestrahlungsbedingungen unter Nutzung der ISO-Messkammer durchgeführt. Die Abbildungen 25 – 27 zeigen den Mess-Aufbau, die Abbildung 28 Ergebnisse.



Abb. 25: NO_x-Quelle



Abb. 26: ISO-Messkammer, direkte Sonnenbestrahlung



Abb.27: Gesamtaufbau

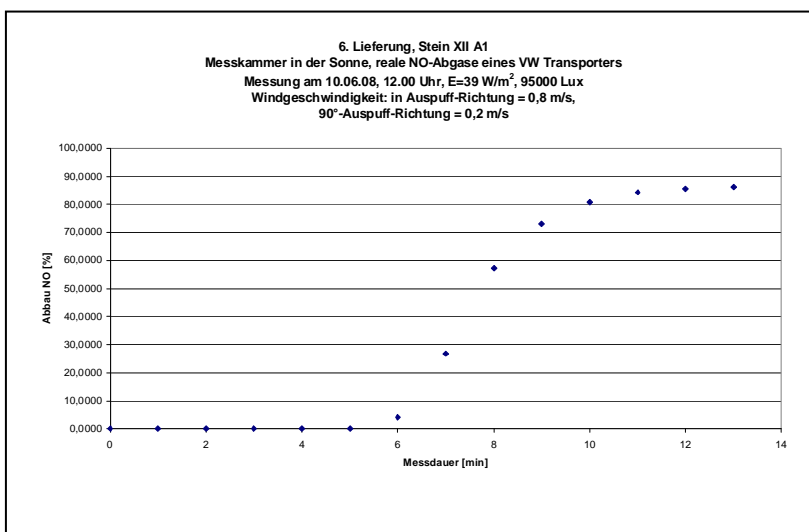


Abb. 28: Messergebnisse für die Messung mit der ISO-Kammer, reale Bedingungen; die Messbedingungen sind im einzelnen oben angegeben

Der in dieser Messanordnung genutzte Stein zeigt unter Standardlaborbedingungen (ISO 22197-1) eine photokatalytische Wirksamkeit entsprechend 88% NO-Abbau. Das entspricht dem unter realen Bedingungen mithilfe der kleinen Messzelle gemessenen Wert.

Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass

- Die kleine Messzelle geeignet ist, die photokatalytische Aktivität und Wirksamkeit in einem Bereich von 1 cm oberhalb des Steins reproduzierbar zu messen
- Die Messanordnung in Anlehnung an ISO 22197-1 (mit „Suntest-Apparatur“) stabile Ergebnisse liefert.
- Die mit der Messanordnung ähnlich ISO 22197-1 erhaltenen Ergebnisse auf reale Bedingungen übertragbar sind, sofern der Bereich von 1 cm oberhalb des Pflasters betrachtet wird.

2.5 Messungen der NO_x-Konzentrationen in angelegten Straßenschluchten („Canyon“)

2.5.1 Aufbau einer Testfläche zur Durchführung von Messungen unter realen Belastungs- und Strahlungsbedingungen

Erste Errichtung der Testflächen:

Für die Errichtung der Testfläche zur Simulation eines Straßencanyons steht auf dem Betriebsgelände in Seiferts eine Fläche von etwa 1500 m² zur Verfügung. Die gesamte Fläche wurde mit photokatalytisch aktiven Pflastersteinen belegt. Dabei werden zwei verschiedene Typen an TiO₂ verwendet, die unterschiedliche Aktivitäten bezüglich des NO-Abbaus besitzen. Damit entstehen zwei Flächen mit potentiell unterschiedlicher Aktivität.

Jeweils die Hälfte dieser Fläche wurde nachträglich oberflächlich behandelt, so dass somit insgesamt vier verschiedene Flächen mit potentiell unterschiedlicher Aktivität zur Verfügung stehen.

Die Simulation von Straßencanyons wurde dadurch erreicht, dass in Längsrichtung drei Mauern mit einer Höhe von 3 m errichtet wurden. Die Länge der Mauer betrug jeweils etwa 50 m. Der Abstand zwischen den Mauern 6,3 bis 6,5 m. Damit entstanden 2 parallele Fahrgassen von jeweils identischer Breite und Länge. Die Ausrichtung der Fahrgasse ist etwa Nord-Süd. Die mittlere Mauer erhielt in etwa gleichem Abstand in der untersten Steinfront ein paar Lücken, die es ermöglichen soll, relativ einfach bei später durchzuführenden Messungen Leitungen unterschiedlichster Art zu verlegen.

Quer zu den Fahrgassen wurde im Abstand von etwa 6 m sowohl im Norden und Süden eine Querwand von ebenfalls 3 m Höhe errichtet, die einen direkten Windeinfall in die Canyons unterbinden sollte.



Abb.29: Canyon-Testfläche vor Verlegung von photokatalytisch aktivem Pflaster



Abb.30: Verlegung von photokatalytisch aktivem Pflaster auf Canyon-Testfläche

Szenario für erste Messserien:

Für die ersten Messungen war folgendes Szenario vorgesehen: Die Messungen erfolgen immer nur in einem Canyon. Dazu wird die Hälfte eines Canyons mit einem Material abgedeckt, um hier keine UV-Strahlung an das photokatalytische Pflaster zu lassen. Die zweite Fläche bleibt offen und somit photokatalytisch aktiv. Die Ansaugstelle für das Ansaugen der NO_x -Gase wird stündlich alternierend zwischen der abgedeckten und der offenen Fläche wechseln.

Ferner war beabsichtigt, in einer zweiten Messserie die Ansaugstelle auf der abgedeckten Fläche zu belassen und alternierend die Abdeckung zu beseitigen.

Das erforderliche Abgas wurde über 2 Gasflaschen erzeugt, die mit NO und NO_2 gefüllt sind. Durch ein Schlauchverteilungssystem (hierzu wurden die Öffnungen in der mittleren Mauer genutzt) sollte eine gleichmäßige Anfangskonzentration im Canyonbereich erzeugt werden.

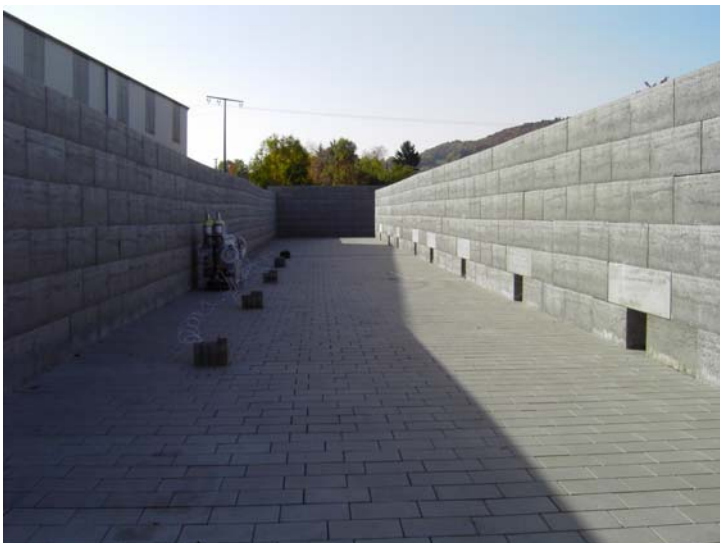


Abb.31: Canyonfläche nicht abgedeckt, mit Gasflaschen als NO_x -Quelle



Abb.32 Canyonfläche halbseitig abgedeckt, mit Gasflaschen als NO_x-Quelle



Abb.33: Halbseitige Abdeckung mit Dachpappe



Abb.34: Halbseitige Abdeckung mit Geo-Vlies

Ergebnisse des Erstaufbaus:

Die verschiedenen Anordnungen führten nicht zum Erfolg.

- Es gelang nicht, ein homogenes Gasgemisch zu erzeugen, das im Canyon gleichmäßig verteilt wurde und als Ausgangswert für die Messungen dienen konnte.
- Bereits kleinere erkennbare Windböen führten dazu, dass es zu großen Messschwankungen kam, die eine Interpretation der Messwerte kaum möglich machten.
- Ferner wurde ein Effekt festgestellt, dass durch das Abdecken mit schwarzer Folie oder gesandeter Dachpappe offensichtlich Absorptionsvorgänge vonstatten gehen, die keine sinnvollen und auswertbaren Messergebnisse liefern.

Nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Abdeckungsmaterialien wurde Geovlies als Material gefunden, das offensichtlich keine Gase absorbiert. Jedoch war Geovlies zu leicht, um Flächen damit abdecken zu können. Das Flattern und Aufdecken der leichten Abdeckmaterialien (Vlies und Folie) schon bei geringsten Windbewegungen ließ offensichtlich werden, dass derartige Abdeckungen des Canyonbodens ungeeignet sind, um Vergleichsmessungen durchführen zu können.

Emissionsquellen:

Auf der Suche nach einer anderen Abgasquelle wurde ein neuer Weg beschritten. Es wurden verschiedene Abgasquellen getestet, mit denen der Logistikbetrieb im Betonwerk Seiferts aufrechterhalten wird. Im Einzelnen kamen Stapler, Betontransporter und ein LKW zum Einsatz. Diese wurden am Eingang eines Canyons stationiert und erzeugten im Standbetrieb ein Abgas, das bei entsprechender Windrichtung in den Canyon gelangte. Im Abstand zwischen 6 und 20 m wurde über die Ansaugstelle Abgas angesaugt und im vom Fh-IME zur Verfügung gestellten Messgerät analysiert. Die Messergebnisse auf einer Canyonfläche zeigten deutliche Schwankungen im Tagesverlauf, ließen sich jedoch ebenfalls kaum interpretieren, da die Messwerte überwiegend von den herrschenden Windeinflüssen beeinflusst waren und die Windrichtung mehrmals am Tage wechselte. Auf die wechselnde Windrichtung konnte nicht durch die Änderung des Standortes der „Emissionsquelle“ reagiert werden, wie es für die Schaffung von gleichmäßigen Randbedingungen erforderlich wäre.

Zum Nachteil für die Messungen gereichte auch die Tatsache, dass das zur Verfügung stehende Messgeräte des Fraunhofer-Instituts nur sporadisch zur Verfügung stand, da mit diesem Gerät hauptsächlich die Messungen in Anlehnung an ISO 22197-1 sowie im Zusammenhang mit der mobilen Messkammer durchgeführt wurden.

Die Verfügbarkeit einer gleichen Emissionsquelle in Form immer des gleichen Fahrzeuges konnte durch das Betonwerk Seiferts nicht abgesichert werden, so dass auch damit wiederholende Messungen nicht planbar wurden.

Im Gespräch mit einem Spezialisten für klimatologische Simulationen erhielten wir ferner die Anregung den Straßencanyon zu optimieren. Es galt somit, die Randbedingungen für die Messungen zu überdenken und zu ändern.

Geeignetes Canyon-Design:

Für die Untersuchungen mussten folgende Randbedingungen erfüllt werden.

- Es war eine Emissionsquelle bereitzustellen, die kontinuierlich für alle kommenden Messungen zur Verfügung stand.
- Parallel zu den kontinuierlichen Messungen der Stickoxide sind die wesentlichen meteorologischen Randbedingungen im Canyon kontinuierlich zu erfassen, wie Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Helligkeit.
- Da im Canyon andere Windbedingungen herrschen können wie im übrigen Talbereich, in dem das Betonwerk gelegen ist, sind ferner die im Talbereich herrschenden Windparameter zu erfassen.
- Der Canyon ist umzubauen, indem die Querwände beseitigt werden und somit ein freier Windzugang ohne zusätzliche Verwirbelung an den Quermauern möglich wird.
- Die verbleibenden Canyonmauern sind von 3 auf 5 m zu erhöhen, um somit echten Canyoneffekt zu erzielen.
- Um vergleichende Messungen durchführen zu können, ist ein Canyon photokatalytisch wirkend zu belassen, der Parallelcanyon ist mit photokatalytisch nicht wirksamen Material zu belegen.
- Um vergleichbare Parallelmessungen durchführen zu können, ist anzustreben, beide Canyons mit der gleichen Schadstofffracht zu belegen und insgesamt symmetrische Verhältnisse zu erzeugen.
- Um kontinuierliche Messungen durchführen zu können und unabhängig vom Fraunhofer-Messgerät zu werden, sind zusätzlich 1 bis 2 Messgeräte bereitzustellen.

Die Testfläche wurde 2009 dementsprechend umgebaut, die Stirnwände beseitigt und die Canyonmauern auf 5 m erhöht. Die Öffnungen in der mittleren Mauer wurden verschlossen, um auch den zeitweise festgestellten Querstrom von Abgasen zwischen den Canyons zu unterbinden. Ein Canyon wurde, um die negativen Eigenschaften mit einer leichten Abdeckung zu umgehen, vollständig mit einem inaktiven Pflasterstein (Tegula, ziegelrot) abgedeckt. Als Emissionsquelle wurde ein stationärer Dieselmotor beschafft und technisch so hergerichtet, dass er kontinuierlich bei gleichen Drehzahlen betrieben werden kann. Um eine etwa gleichmäßige Abgasverteilung vorzunehmen, wurde ein symmetrisches Schlauchsystem mit HT-Rohren verlegt. In jedem Canyonbereich wurden so wiederum symmetrisch 4 Leitungen zur Canyonmitte verlegt, die leicht verschlossen bzw. geöffnet werden können und damit eine zielgerichteten Abgasaustritt ermöglichen. Durch die Positionierung der Absaugstelle für die Messung immer zwischen 2 geöffnete Austrittsstellen wurde die Abhängigkeit der Messergebnisse von der Windrichtung reduziert.

Die meteorologischen Randbedingungen werden durch entsprechende Messgeräte erfasst. Zum Einsatz kommen:

- ALMEMO-Windgeschwindigkeitsgeber FVA 615-2
- ALMEMO-Windrichtungsgeber FVA 614
- Meteo-Multigeber FMA 520 (Temperatur, Wind, Windrichtung, rel. Feuchte)

- ALMEMO FLA 13 VLM V-Lambda Strahlungssensor

Die meteorologischen Daten sowie die NO_x-Messungen werden sofern möglich kontinuierlich erfasst und gespeichert. Um die hochwertigen Messgeräte und dazugehörigen Rechner vor dem Zugriff Dritter zu schützen, wurde für diese ein verschließbarer Kleincontainer gebaut.

Mit der nunmehrigen Canyon- und Messgeräte-Konfiguration wurde es möglich, sowohl die Entfernung zwischen Emissionsaustritt und Ansaugstelle, als auch die Höhe der Ansaugstelle zu verändern.

Die folgenden Bilder geben Testfläche und Messgeräte wieder.



Abb.35: Zufahrt zur Canyon-Testfläche mit Standort Emissionsquelle



Abb.36: Canyon-Testfläche mit Abgasleitungen, Ansicht von Norden



Abb.37: Canyon-Testfläche, Ansicht von Süden



Abb.38: Canyon-Testfläche – Belegung photokatalytisch wirkendes Pflaster

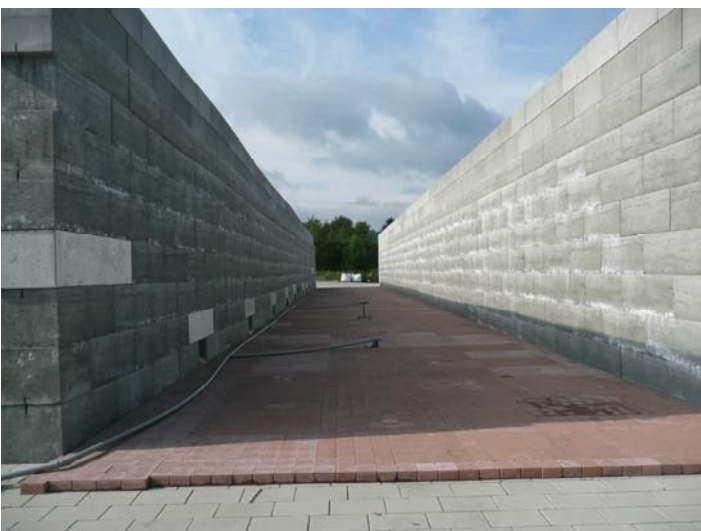


Abb.39 Canyon-Testfläche – Belegung mit nichtphotokatalytisch wirkendem Pflaster (Tegula, ziegelrot)



Abb.40: Emissionsquelle für Canyon-Testfläche



Abb.41: Helligkeitsmesser, FLA 13 VLM , Messung im Canyon



Abb.42: Windmesser, Meteo-Multigeber FMA 520 , Messung im Canyon

2.5.2 Wirksamkeitsmessungen unter realen Belastungs- und Strahlungsbedingungen auf der Testfläche Seiferts

Stabile Bedingungen, um zu verwertbaren Ergebnissen zu kommen, waren auf der Testfläche erst im Juni 2009 erreicht. Entsprechend der in Abb. 43 dargestellten Emissions- und Messanordnung wurden mit folgenden Parametern begonnen:

| | |
|---|---------|
| Geöffnete Emissionsquellen: | 1 und 2 |
| Höhe der Ausströmungsöffnung über Boden: | 0,15 m |
| Abstand der NO _x -Ansaugung von Emissionsquelle: | 6 m |
| Höhe der NO _x -Ansaugung über Boden: | 0,5 m |

Nach den ersten Messungen wurde der Abstand auf 7 m erhöht. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der nachfolgenden Tabelle 12 zusammengestellt.

Die Messungen haben gezeigt, dass signifikante Unterschiede zwischen den beiden Canyonflächen gemessen werden können. Die Unterschiede treten sowohl am Vormittag als auch am Nachmittag auf.

Kontinuierlich wurde anschließend die Höhe des Messpunktes über Boden verändert oder die Entfernung zwischen Emissionsquelle und Messpunkt erhöht. Schließlich erreichte die Höhe des Messpunktes über Boden 3 m und entspricht somit der allgemeinen Ansaughöhe der Abgase an den Messstationen, die in der Zuständigkeit der Landsämter für Umwelt stehen. Der Abstand zwischen Emissionsquelle und Messpunkt wurde auf 12,5 m vergrößert. Als Abgasquellen wurden nunmehr die beiden Emissionsquellen 1 und 3 geöffnet. Mittels einer mobilen Abgasmessapparatur der Firma Horiba wurde die aus den 4 Emissionsquellen austretende Schadstoffzusammensetzung überprüft. An allen 4 Austritten betragen die Abweichungen in der NO_x-Konzentration < 1 %, so dass von einer ausströmenden gleichen NO_x-Menge, gemessen in ppm, ausgegangen werden kann. Die Messergebnisse für die geänderte Messanordnung sind in der nachfolgenden Tabelle 13 zusammengestellt.

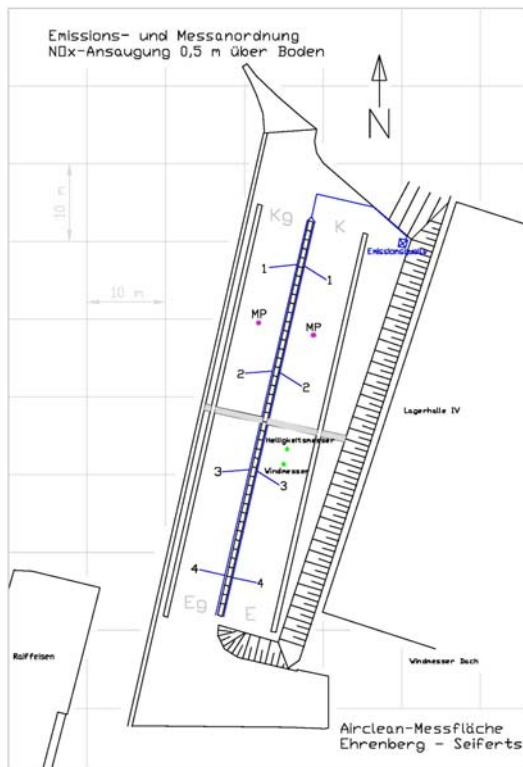


Abb. 43: Erste Anordnung von Emissionsquelle und Messinstrumenten 50 cm über dem Boden, Messfläche Seiferts

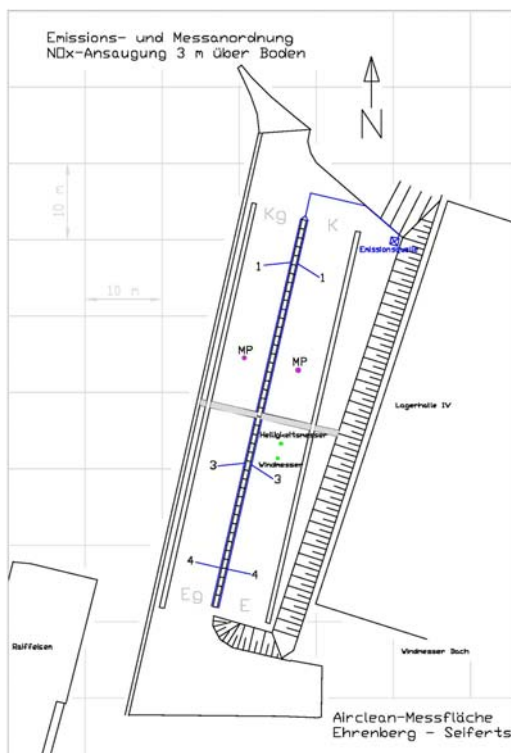


Abb. 44: Zweite Anordnung von Emissionsquelle und Messinstrumenten 3 m über dem Boden, Messfläche Seiferts

Tabelle 13: Messergebnisse auf Canyon-Testfläche, Höhe MP **0,5** m über Boden

| Datum | Abstand MP zu EQ | Höhe MP | Messzeit | Airclean NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Airclean NO ₂ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Tegula NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Tegula NO ₂ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO ₂ Abbau in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO ₂ Abbau in % | NO Abbau in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO Abbau in % |
|----------|---------------------|---------|-------------|---|--|---------------------------------------|--|--|-------------------------------|---|------------------|
| 26.06.09 | 6 m | 0,5 m | 08:00-12:17 | 20 | 36 | 28 | 48 | 12 | 24 | 8 | 29 |
| 29.06.09 | 6 m | 0,5 m | 12:01-15:51 | 19 | 22 | 56 | 24 | 2 | 10 | 37 | 66 |
| 30.06.09 | 6 m | 0,5 m | 09:03-14:24 | 9 | 17 | 21 | 22 | 5 | 22 | 12 | 57 |
| 01.07.09 | 6 m | 0,5 m | 11:11-14:50 | 10 | 20 | 20 | 22 | 2 | 11 | 10 | 50 |
| 02.07.09 | 6 m | 0,5 m | 11:55-15:21 | 18 | 48 | 29 | 54 | 6 | 6 | 11 | 38 |
| 09.07.09 | 6 m | 0,5 m | 13:33-15:21 | 31 | 61 | 57 | 95 | 34 | 36 | 26 | 46 |
| 10.07.09 | 7 m | 0,5 m | 08:21-10:03 | 66 | 145 | 72 | 158 | 13 | 8 | 6 | 8 |
| 14.07.09 | 7 m | 0,5 m | 05:22-14:19 | 63 | 121 | 96 | 178 | 57 | 32 | 33 | 34 |
| 16.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:00-16:58 | 42 | 79 | 81 | 115 | 36 | 32 | 39 | 48 |
| 20.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:12-15:28 | 7 | 14 | 12 | 23 | 9 | 37 | 5 | 42 |
| 21.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:25-15:25 | 7 | 16 | 11 | 20 | 4 | 20 | 4 | 36 |
| 22.07.09 | 7 m | 0,5 m | 07:45-12:00 | 4 | 11 | 6 | 14 | 3 | 15 | 2 | 33 |
| 22.07.09 | 7 m | 0,5 m | 14:06-15:00 | 5 | 11 | 8 | 15 | 4 | 29 | 3 | 38 |
| 23.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:30-14:51 | 10 | 22 | 16 | 33 | 11 | 32 | 6 | 38 |
| 24.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:45-14:16 | 56 | 98 | 63 | 108 | 10 | 9 | 7 | 11 |
| 29.07.09 | 7 m | 0,5 m | 06:06-09:48 | 128 | 130 | 184 | 141 | 11 | 8 | 56 | 30 |

Airclean: Bezeichnung des photokatalytisch wirkenden Pflasters
 Tegula: Bezeichnung des nicht photokatalytisch wirkenden Pflasters
 MP: Messpunkt
 EQ: Emissionsquelle

Tabelle 14: Messergebnisse auf Canyon-Testfläche, Höhe MP **3,0** m über Boden

| Datum | Abstand MP zu EQ | Höhe MP | Messzeit | Airclean NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Airclean NO ₂ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Tegula NO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | Tegula NO ₂ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO ₂ Abbau in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO ₂ Abbau in % | NO Abbau in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ | NO Abbau in % |
|----------------------------------|------------------|---------|-------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|---|---|----------------------------|--------------------------------------|---------------|
| 10.08.09 | 12,5 m | 3 m | 07:18-13:12 | 39 | 62 | 64 | 76 | 14 | 19 | 25 | 39 |
| 26.08.09 | | | 10:36-15:49 | 29 | 49 | 36 | 60 | 11 | 18 | 7 | 18 |
| 27.08.09 | | | 06:03-15:30 | 36 | 54 | 38 | 58 | 4 | 7 | 2 | 5 |
| 28.08.09 | | | 07:03-12:00 | 8 | 29 | 12 | 34 | 5 | 14 | 4 | 33 |
| 02.09.09 | | | 06:00-12:00 | 34 | 47 | 49 | 50 | 15 | 28 | 15 | 32 |
| 03.09.09 | | | 06:00-14:30 | 8 | 18 | 8 | 17 | kein | kein | kein | Kein |
| 04.09.09 | | | 06:00-14:30 | 12 | 26 | 21 | 35 | 9 | 28 | 9 | 44 |
| 08.09.09 | | | 06:00-09:00 | 45 | 58 | 51 | 62 | 4 | 6 | 6 | 12 |
| 09.09.09 | | | 06:00-16:00 | 49 | 65 | 82 | 90 | 25 | 28 | 33 | 40 |
| 10.09.09 | | | 06:00-16:00 | 37 | 58 | 45 | 66 | 8 | 12 | 7 | 17 |
| 11.09.09 | | | 06:00-15:00 | 42 | 49 | 51 | 58 | 9 | 15 | 9 | 16 |
| 15.09.09 | | | 06:00-15:00 | 45 | 65 | 45 | 66 | 0 | 1 | kein | Kein |
| 16.09.09 | | | 06:00-16:00 | 34 | 60 | 54 | 78 | 18 | 23 | 20 | 38 |
| 17.09.09 | | | 06:00-15:30 | 28 | 58 | 52 | 85 | 27 | 32 | 24 | 46 |
| 18.09.09 | | | 06:00-13:30 | 43 | 62 | 43 | 61 | kein | kein | 0 | Kein |
| 21.09.09 | | | 08:00-15:30 | 32 | 48 | 59 | 68 | 21 | 30 | 27 | 45 |
| 22.09.09 | | | 06:00-16:00 | 29 | 57 | 63 | 92 | 35 | 38 | 34 | 54 |
| 23.09.09 | | | 06:00-14:45 | 24 | 49 | 40 | 64 | 18 | 24 | 20 | 41 |
| 28.09.09 | | | 07:30-16:00 | 25 | 53 | 39 | 73 | 20 | 27 | 14 | 36 |
| 29.09.09 | | | 06:00-15:30 | 27 | 48 | 37 | 58 | 10 | 17 | 10 | 28 |
| 30.09.09 | | | 06:00-15:30 | 47 | 60 | 63 | 75 | 16 | 21 | 16 | 25 |
| 01.10.09 | | | 05:00-15:30 | 18 | 43 | 44 | 68 | 25 | 36 | 26 | 60 |
| 05.10.09 | | | 08:00-15:30 | 17 | 36 | 22 | 37 | 1 | 2 | 5 | 22 |
| 06.10.09 | | | 06:00-15:30 | 26 | 44 | 43 | 63 | 19 | 30 | 17 | 49 |
| 07.10.09 | | | 06:00-15:30 | 23 | 44 | 34 | 56 | 12 | 21 | 11 | 32 |
| 08.10.09 | | | 06:00-15:30 | 18 | 34 | 30 | 48 | 14 | 29 | 12 | 41 |
| 13.10.09 | | | 06:03-15:30 | 26 | 48 | 34 | 44 | kein | kein | kein | Kein |
| 15.10.09 | | | 06:00-15:30 | 30 | 42 | 27 | 47 | 5 | 11 | kein | Kein |
| 16.10.09 | | | 06:00-12:30 | 45 | 64 | 42 | 58 | kein | kein | kein | Kein |
| Arithmetischer Mittelwert | | | | 30 | 48 | 42 | 60 | 12 | 18 | 12 | 28 |

Bei den Tageswerten handelt es sich um Mittelwerte über den gesamten Messzeitraum. In der Regel beginnen die Messungen noch bei Dunkelheit.

Im Canyon selbst herrschen, was die Helligkeitsverhältnisse anbelangt, keine idealen Verhältnisse. Durch die im Messzeitraum August bis Oktober immer tiefer stehende Sonne, die mit 5 m relativ hohen Mauern im Vergleich zur nur 6,3 m breiten Canyonbreite und die benachbarte Lagerhalle führen zu einer Beschattung auf der Canyon-Fläche

Tabelle 15: Helligkeitswerte in 1000 Lux

| Datum | Helligkeit Canyon-Fläche Messzeit | Helligkeit Wasserkuppe Tagesdurchschnitt | Helligkeit Wasserkuppe Messzeit |
|---------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|
| 10.08.09 | 14,83 | 12,54 | 19,30 |
| 26.08.09 | 34,20 | 18,09 | 30,39 |
| 27.08.09 | 25,84 | 22,20 | 40,10 |
| 28.08.09 | 13,03 | 18,09 | 32,98 |
| 02.09.09 | 9,73 | 17,43 | 33,94 |
| 03.09.09 | 14,89 | 7,55 | 10,91 |
| 04.09.09 | 14,83 | 10,77 | 24,64 |
| 08.09.09 | 15,12 | 25,42 | 48,02 |
| 09.09.09 | 30,53 | 20,42 | 36,38 |
| 10.09.09 | 22,04 | 15,43 | 31,54 |
| 11.09.09 | | 17,98 | 31,29 |
| 15.09.09 | 6,66 | 5,11 | 7,40 |
| 16.09.09 | 23,64 | 9,88 | 21,66 |
| 17.09.09 | 8,00 | 10,88 | 20,02 |
| 18.09.09 | 11,75 | 18,65 | 36,87 |
| 21.09.09 | 7,07 | 10,21 | 18,82 |
| 22.09.09 | 23,87 | 21,09 | 40,90 |
| 23.09.09 | 19,92 | 19,09 | 40,43 |
| 28.09.09 | 3,57 | 15,43 | 30,47 |
| 29.09.09 | 8,32 | 2,55 | 5,33 |
| 30.09.09 | 7,30 | 4,00 | 7,46 |
| 01.10.09 | 5,86 | 2,22 | 4,29 |
| 05.10.09 | 12,04 | 6,77 | 14,71 |
| 06.10.09 | 8,79 | 3,33 | 7,29 |
| 07.10.09 | 15,25 | 7,55 | 13,14 |
| 08.10.09 | 7,92 | 4,00 | 6,89 |
| 13.10.09 | 13,12 | 9,10 | 18,70 |
| 15.10.09 | 7,92 | 2,55 | 5,15 |
| 16.10.09 | 1,67 | 1,89 | 3,61 |
| Arithm. Mittelwert | 14,39 | 11,73 | 20,96 |

Eine entscheidende Rolle bezüglich der gemessenen NO_x-Konzentrationen auf beiden Canyon-Flächen spielen die jeweiligen Windgeschwindigkeiten, speziell bei kurzen Zeitintervallen.

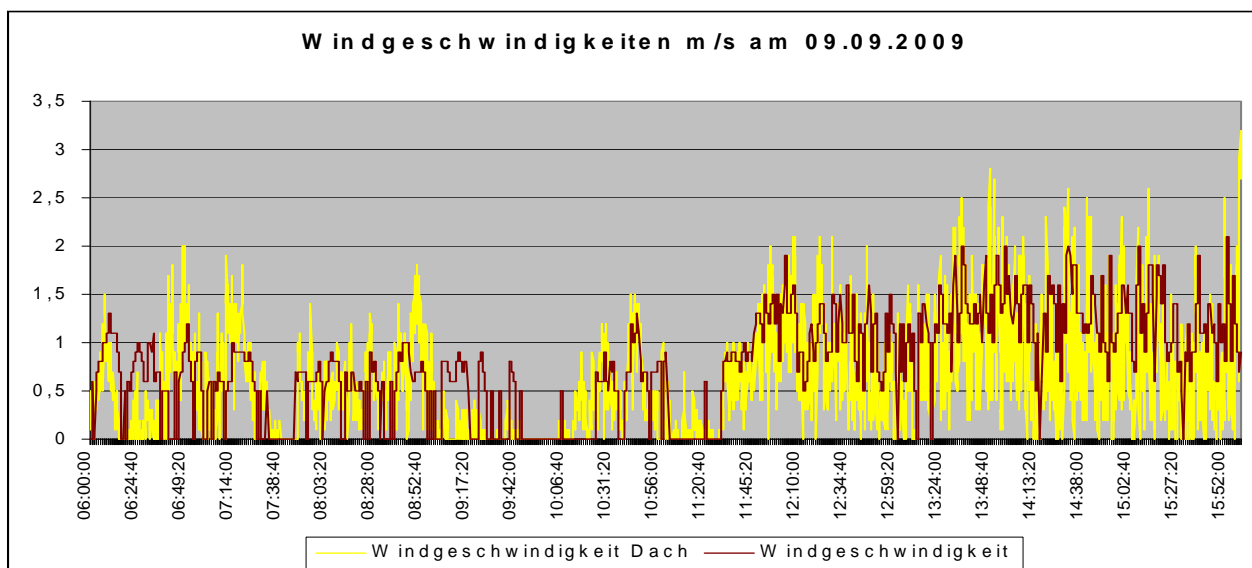


Abb. 45: Windgeschwindigkeiten auf der Testfläche Seifert, 9.9.2009

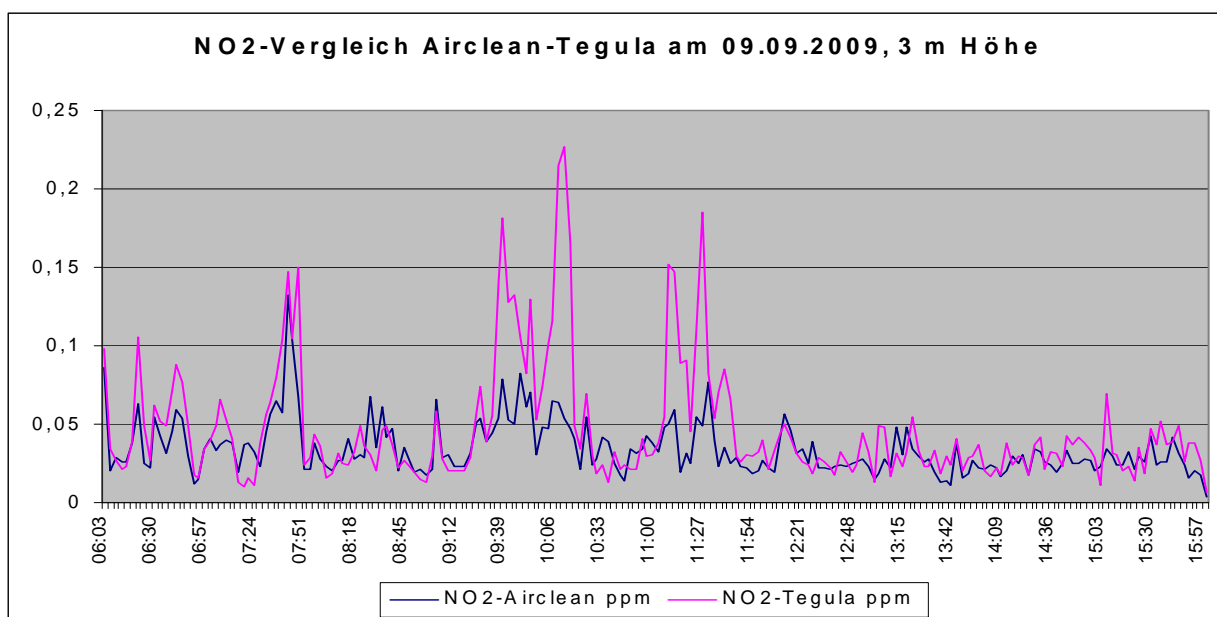


Abb. 46: Messergebnisse für Airclean- und Vergleichsfläche, Testfläche Seifert, 9.9.2009

Die gemessenen Konzentrationen von NO_2 über beiden Flächen und die parallel dazu aufgetragenen Windgeschwindigkeiten zeigen deutlich, dass bei niedrigen Windgeschwindigkeiten hohe Reduzierungsraten erreicht werden. So konnten z.B. am 22.9.2009 während einer Stunde Windstille eine Reduktionsrate von NO_2 von 67 % und für NO von 72 % erreicht werden.

Der Durchschnittswert für die NO_2 -Reduzierung an den betrachteten Messzeiträumen zwischen 10.08.2009 und 16.10.2009 von 18 % ist in Summe windunabhängig, da nicht nach speziellen Wetterbedingungen (Helligkeit, Windrichtung, Windgeschwindigkeit) selektiert wurde. Er ist als relativ repräsentativ für die photokatalytische Wirkungsweise unter natürlichen Umweltbedingungen anzusehen. Da der durchschnittliche Tageshelligkeitswert der Messstation Wasserkuppe während der Messzeiten im Zeitraum 10.08. – 16.10.2009 mit 11.730 Lux mehr als 40 % unter dem Jahresmittelwert 2008 von

17.160 Lux liegt, kann angenommen werden, dass auch die NO₂-Reduktionsraten auf der Canyon-Testfläche im Jahresdurchschnitt höhere Werte erreichen wird. Da der während der Messzeiten im Canyonbereich ermittelte Helligkeitswert nur geringfügig höher ist als der durchschnittliche Tagesmittelwert der Wasserkuppe für die betrachteten Messtage, kann angenommen werden, dass die NO₂-Abbaurrate etwa um den Helligkeitsdifferenzbetrag von 40 % steigen wird, so dass eine Reduktionsrate um 25 % auf der Canyon-Testfläche erreicht werden kann.

Die Wirksamkeit der photokatalytischen Reaktion kann ebenfalls anhand einer Einzelmessung am 17.09.2009 belegt werden. Hier wurden mit nur einem Messgerät im halbstündigen Wechsel einmal die NO₂-Konzentrationen über der Airclean-Fläche und dann über der nicht photokatalytisch reagierenden Tegula-Fläche gemessen. Im Messzeitraum wurde eine NO₂-Reduzierungsrate von 32 % erreicht. Die nachfolgende Grafik 47 verdeutlicht den NO₂-Abbau.

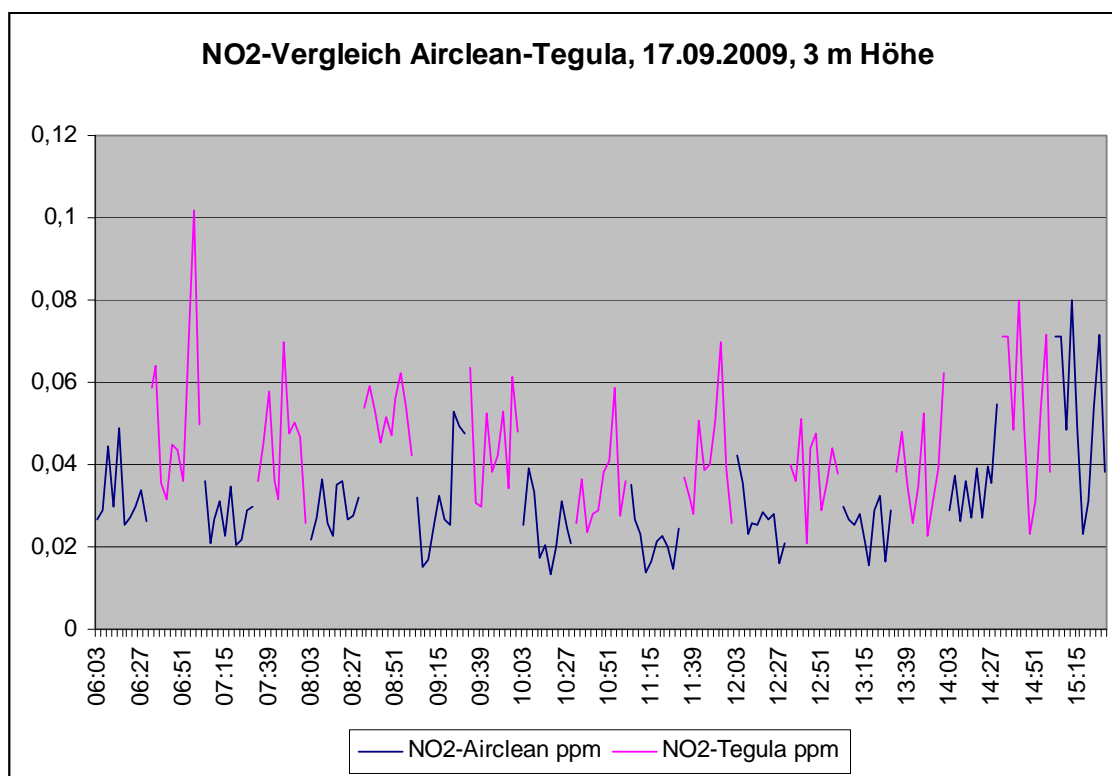


Abb. 47: Messergebnisse für Airclean- und Vergleichsfläche, Testfläche Seifert, 17.9.2009

2.6 Messung der NO_x-Konzentrationen an realen Standorten

Die Untersuchungen am Standort Erfurt erfolgten am Gothaer Platz und der Heinrichstraße an insgesamt 3 Messtagen.

Am Gothaer Platz wurde im Rahmen einer Neugestaltung eine Teilbelegung mit photokatalytisch aktivem Pflaster vorgenommen, u.a. wurde an Gehwegen entlang der dicht befahrenen Bundesstraße photokatalytisch aktives Pflaster verlegt.

In der Heinrichstraße (Teilbereich der Bundesstraße in Verlängerung des Gothaer Platzes) befindet sich eine Messstation der Thüringer Landesanstalt für Umwelt und Geologie (TLUG) zur Überwachung von Luftschadstoffen, u.a. auch NO_x. Messungen fanden statt am 11.08.2009, 12.08.2009, 19.08.2009.

2.6.1 Profilmessungen am Gothaer Platz (11.08.2009)

Es wurde mit 3 gleichen Messgeräten eines Herstellers gemessen. Unter Verwendung der mobilen Messkammer wurde vorab ein Messgeräteabgleich vorgenommen. Zielstellung der Messung war die Feststellung einer ggf. vorhandenen, höhenabhängigen Konzentrationsveränderung von NO direkt an einer stark befahrenen Straße.

Profil 1

APNA 1: 0,05 m über Gelände

APNA 2: 0,30 m über Gelände

APNA 3: 0,50 m über Gelände

Profil 2

APNA 1: 0,05 m über Gelände

APNA 2: 1,00 m über Gelände

APNA 3: 2,00 m über Gelände

Profil 3

APNA 1: 3,00 m über Gelände

APNA 2: 1,00 m über Gelände

APNA 3: 2,00 m über Gelände

Messdauer Profil 1 und 2 jeweils 30 min, Profil 3 120 min. Die Messung erfolgte über dem photokatalytisch aktiven Betonsteinpflaster, Messabstand zur Straße war 3 m. Die folgende Tabelle 16 gibt die entsprechenden Messergebnisse an:

Tab.16: Ergebnisse der Profilmessungen

| | Messhöhe | NO in ppm | NO in µg/m ³ |
|----------|----------|-----------|-------------------------|
| Profil 1 | 0,50 m | 0,0690 | 86 |
| | 0,30 m | 0,0627 | 78 |
| | 0,05 m | 0,0647 | 81 |
| Profil 2 | 2,00 m | 0,0436 | 54 |
| | 1,00 m | 0,0421 | 53 |
| | 0,05 m | 0,0417 | 52 |
| Profil 3 | 3,00 m | 0,0334 | 42 |
| | 2,00 m | 0,0512 | 64 |
| | 1,00 m | 0,0536 | 67 |

Die NO-Konzentrationen in den Profilen 1 und 2 bis zu der Höhe von 2 m sind annähernd gleich, sicherlich durch die fahrzeugbedingte Verwirbelung der Luftmassen in diesem Höhenbereich. In einer Höhe von 3 m wurde eine deutliche Reduzierung um etwa 1/3 gemessen.

Während der Messungen der NO-Konzentrationen erfolgte auch die Aufzeichnung markanter meteorologischer Kennwerte. Es wurden folgende Mittelwerte über den Messzeitraum erzielt. Eine Verkehrszählung im Messzeitraum wurde nicht vorgenommen.

Tab.17: Meteorologische Kennwerte während der Profilmessungen

| | Helligkeit [Lux] | Windgeschwindigkeit [m/s] | Windrichtung [Grad] |
|----------|------------------|---------------------------|---------------------|
| Profil 1 | 20.500 | 1,06 | 233 |
| Profil 2 | 25.800 | 1,22 | 233 |
| Profil 3 | 42.800 | 1,32 | 242 |

Im Verlauf des 11.8.2009 änderte sich die Lichtintensität wie in Tabelle 17 dargestellt. Mittlere Windgeschwindigkeit und mittlere Windrichtung blieben nahezu konstant. Eine Auswirkung der Änderung in der Lichtintensität auf die NO-Konzentration konnte in allen Höhen des Höhenprofils festgestellt werden (Tabelle 19). Jeweils in allen Höhen war die NO-Konzentration im Messzeitraum von 15:03 – 16:11 Uhr (53000 Lux) niedriger im Vergleich zu den anderen Messzeiträumen mit geringerer Lichtintensität.

Ergebnis:

Eine lichtintensitätsbedingte Minderung der NO-Konzentration – und damit die photokatalytische Wirkung des Pflasters – ist eindeutig feststellbar.

Tab. 18: Meteorologische Parameter im Verlauf des 11.8.2009

| | Helligkeit [Lux] | Windgeschwindigkeit [m/s] | Windrichtung [Grad] | Bemerkung |
|---------------|------------------|---------------------------|---------------------|------------------|
| 14:42 – 15:00 | 32.000 | 1,38 | 223 | Bewölkung |
| 15:03 – 16:11 | 53.000 | 1,31 | 244 | tw. Sonnenschein |
| 16:12 – 16:45 | 26.000 | 1,27 | 246 | Bewölkung |

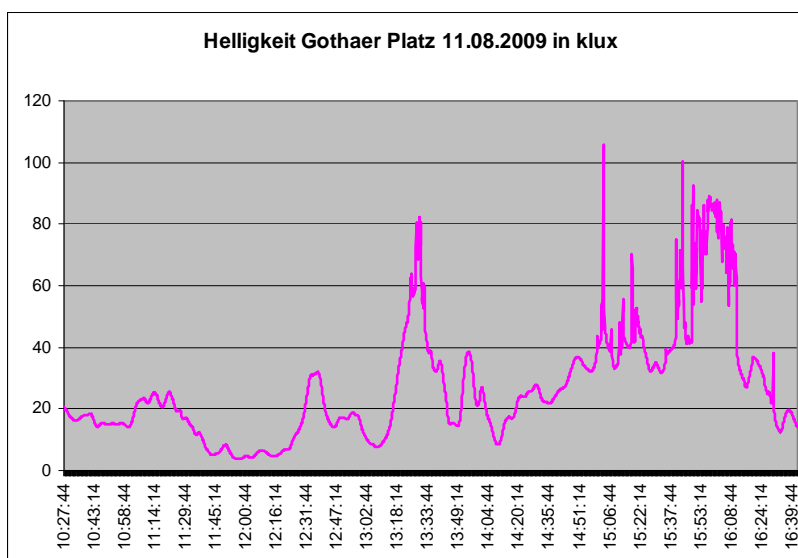


Abb.48: Gemessene Helligkeit am Gothaer Platz

Tab. 19 NO-Konzentrationen über den Messzeitraum von 14:42 – 16:45 am 11.8.2009

| Messzeitraum | Helligkeit [Lux] | NO-Konzentration [ppm] in | | |
|-----------------------|------------------|---------------------------|-------|-------|
| | | 3 m | 2 m | 1 m |
| 1 = 14:42 – 15:00 Uhr | 32.000 | 0,045 | 0,061 | 0,067 |
| 2 = 15:03 – 16:11 Uhr | 53.000 | 0,028 | 0,043 | 0,043 |
| 3 = 16:12 – 16:45 Uhr | 26.000 | 0,037 | 0,062 | 0,066 |

NO-Verminderungsraten im Vergleich zwischen Messzeitraum 2 und 3:

3 m: 24 %, 2 m: 30 %, 1 m: 35%.

NO-Verminderungsraten im Vergleich zwischen Messzeitraum 2 und 1:

3 m: 36 %, 2 m: 29 %, 1 m: 35%.

2.6.2. Messungen an der Messstation Heinrichstraße der TLUG (12.08.2009)

Geräteanordnung:

APNA 1: bis 12:50 in 2 m Höhe, danach in 1 m Höhe

APNA 2: während der gesamten Messzeit 9:07 – 15:09 Uhr in 3 m Höhe

APNA 3: bis 12:50 in 1 m Höhe, danach in 2 m Höhe

APNA TLUG: in 3,6 m Höhe

Messergebnisse (Mittelwerte) Zeitraum 9:07 – 15:09

(Da an der Station der TLUG keine Zeitumstellung während der Sommerzeit vorgenommen wird, wurden die übrigen 3 Messgeräte an diesem Tag ebenfalls auf Winterzeit eingestellt. Die Zeitangaben am 12.08.2009 beziehen sich auf Winterzeit).

NO-Vergleich der 4 Messgeräte in unterschiedlichen Höhen, 12.08.2009, Heinrichstraße Erfurt

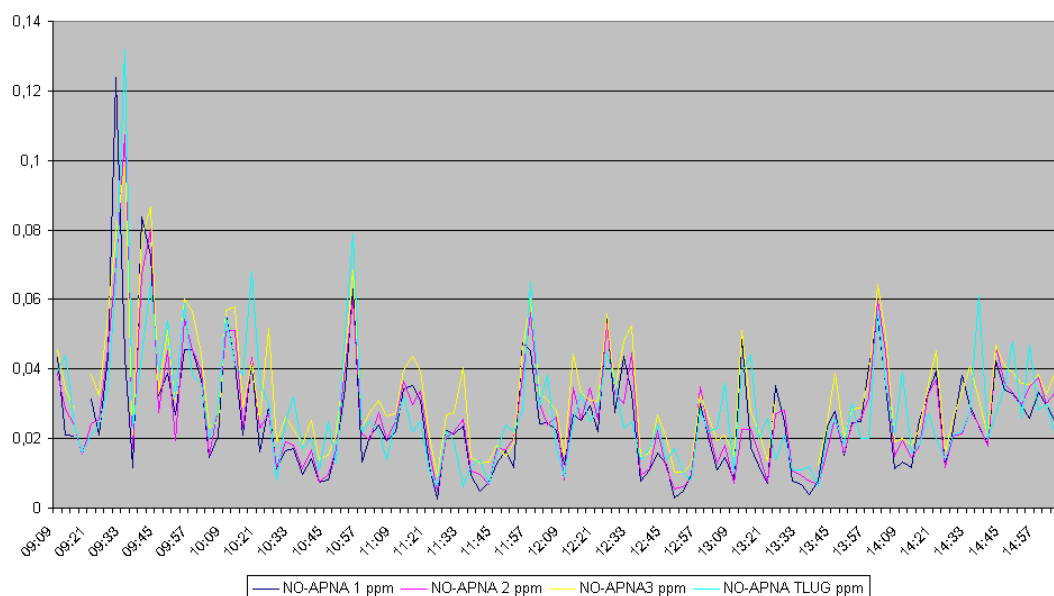


Abb. 49: NO-Vergleich der Messgeräte in unterschiedlichen Höhen, Heinrichstraße

Die Schwankungen der Messwerte (3-Minuten-Werte) gemessen in unterschiedlichen Höhen folgen dem Messverlauf der TLUG-Station. Der höhenbezogene Wechsel zwischen den Messgeräten APNA 1 und APNA 3 ab 12:50 Uhr führt nicht zu einem veränderten Kurvenverlauf, so dass auch bei dieser Messung abgeleitet werden konnte, dass zwischen 1 und 2 m Höhe an der dichtbefahrenen Straße keine markante Höhenabhängigkeit auftritt.

Die starken Schwankungen in den 3-Minutenwerten ergeben sich aus der Verkehrssituation. Ampelregelungen und starker Fahrzeugverkehr führen direkt zu erhöhten Werten. Ebenso wurden bei der Messbegleitung Unterschiede festgestellt, ob der Fahrzeugverkehr überwiegend auf der inneren (Richtung Straße des Friedens) oder äußeren (Richtung Gothaer Straße) Fahrbahn rollte.

Während der Messung wurde im Zeitraum 09:00 bis 15:00 Uhr parallel eine Verkehrszählung durchgeführt:

| Richtung Gothaer Platz | | Richtung stadtauswärts | |
|------------------------|-----|------------------------|-----|
| PKW | LKW | PKW | LKW |
| 3915 | 359 | 4474 | 604 |

Summe PKW: 8389 Fahrzeuge

Summe LKW: 963 Fahrzeuge

Dies ergibt einen Durchschnitt von 1559 Fahrzeugen pro Stunde.

Während der Messzeit wurde an der Messstation Heinrichstraße ein **Mittelwert** für **NO_x** von **89,5 µg/m³** gemessen.

Modellbetrachtung Heinrichstraße Erfurt:

Entfernung zwischen gegenüberliegenden Häuserfronten: 25 m
 Messhöhe: 3 m
 Modelllänge: 1000 m (begründet in Maßeinheit der Schadstoffmessungen für PKW's).
 Volumen im Modellraum: 75.000 m³
 Annahme: gleichmäßige Schadstoffverteilung im Modellraum.

Der gemessene NO_x-Wert von durchschnittlich 89,5 µg/m³ entspricht dies einem Fahrzeug-NO_x-Ausstoß von 323 mg/km. (Benzin-PKW Euro-4-Norm: 80 mg/km; Diesel-PKW Euro-4-Norm: 250 mg/km).

2.6.3. Messung der NO_x-Konzentrationen über einen Zeitraum von 7 h (19.08.2009)

Erfolgende Schadstoffansaugung:

APNA 1: 3 m Höhe
 APNA 3: 2 m Höhe
 APNA 2: 1 m Höhe

Entfernung der Ansaugapparatur von Straßenrand betrug 2,5 m. Die Ansaugung der Gasgemische für das TLUG-Gerätes in der Heinrichstraße erfolgt ebenfalls im Abstand von 2,5 m.

Tab. 20: Vergleich NO_x – Konzentrationen Gothaer Platz und Heinrichstraße in 3 m Höhe im Zeitraum 07:00 – 13:54 (Sommerzeit)

| Messstelle | NO in µg/m ³ | NO ₂ in µg/m ³ | NO _x in µg/m ³ |
|----------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| APNA 1 Gothaer Platz | 37 | 47 | 84 |
| APNA TLUG Heinrichstraße | 60 | 59 | 119 |
| Differenz am Gothaer Platz | -23 | -12 | -35 |
| Differenz in % | | -20 % | |

Ergebnis:

Über den gemessenen Zeitraum ergibt sich eine durchschnittliche Verminderung von 12 µg/m³ NO₂ bzw. 20 % zum Vergleichswert Heinrichstraße.

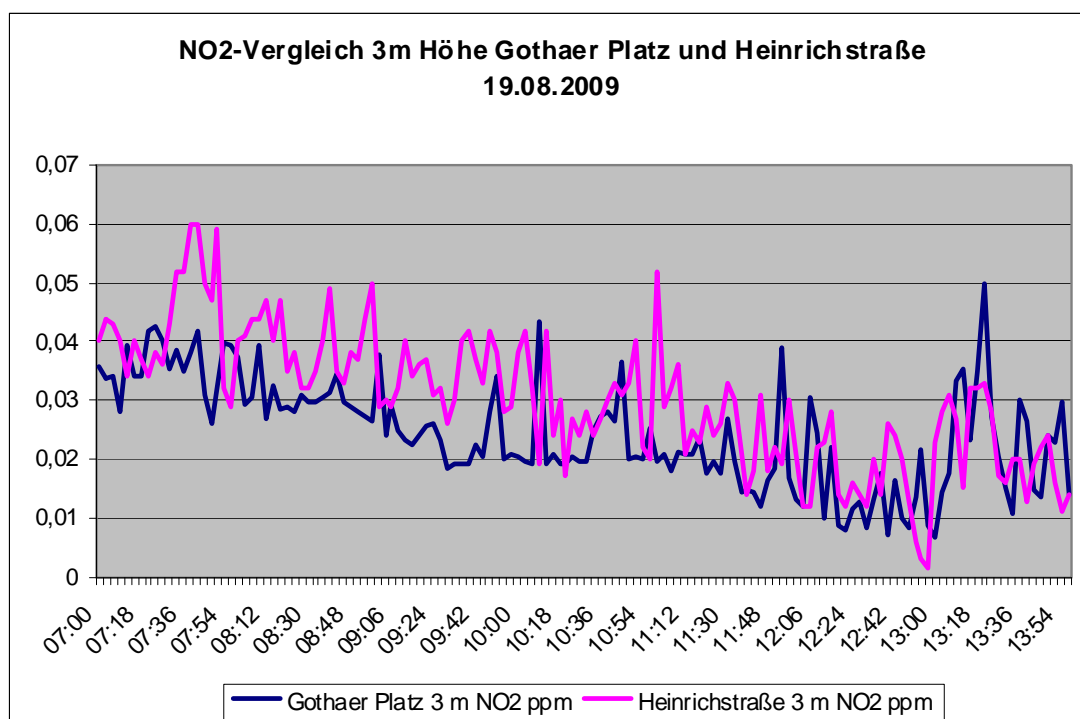


Abb.50: Vergleich der NO₂-Konzentrationen in 3 m Höhe am Gothaer Platz und in der Heinrichstraße

Tab.21: Entwicklung der NO₂- Werte in µg/m³ im Tagesverlauf – Vergleich in 3 und 2 m Höhe

| Messzeitraum | NO ₂ [µg/m ³] in 3 m Höhe | NO ₂ [µg/m ³] in 2 m Höhe |
|---------------|--|--|
| 06:21 – 06:57 | 58 | 59 |
| 07:00 – 07:57 | 69 | 71 |
| 08:00 – 09:57 | 52 | 53 |
| 10:00 – 13:54 | 38 | 40 |

Der NO₂-Gehalt bleibt in den betrachteten Höhen 2 und 3 m in gleichen Zeiträumen etwa gleich. Dafür verantwortlich scheint die gute Vermischung durch die fahrzeugbedingte Konvektion zu sein. Die Schwankungen zwischen den einzelnen Zeitabschnitten sind wohl auf die Höhe des Fahrzeugaufkommens und die meteorologischen Randbedingungen zurückzuführen.

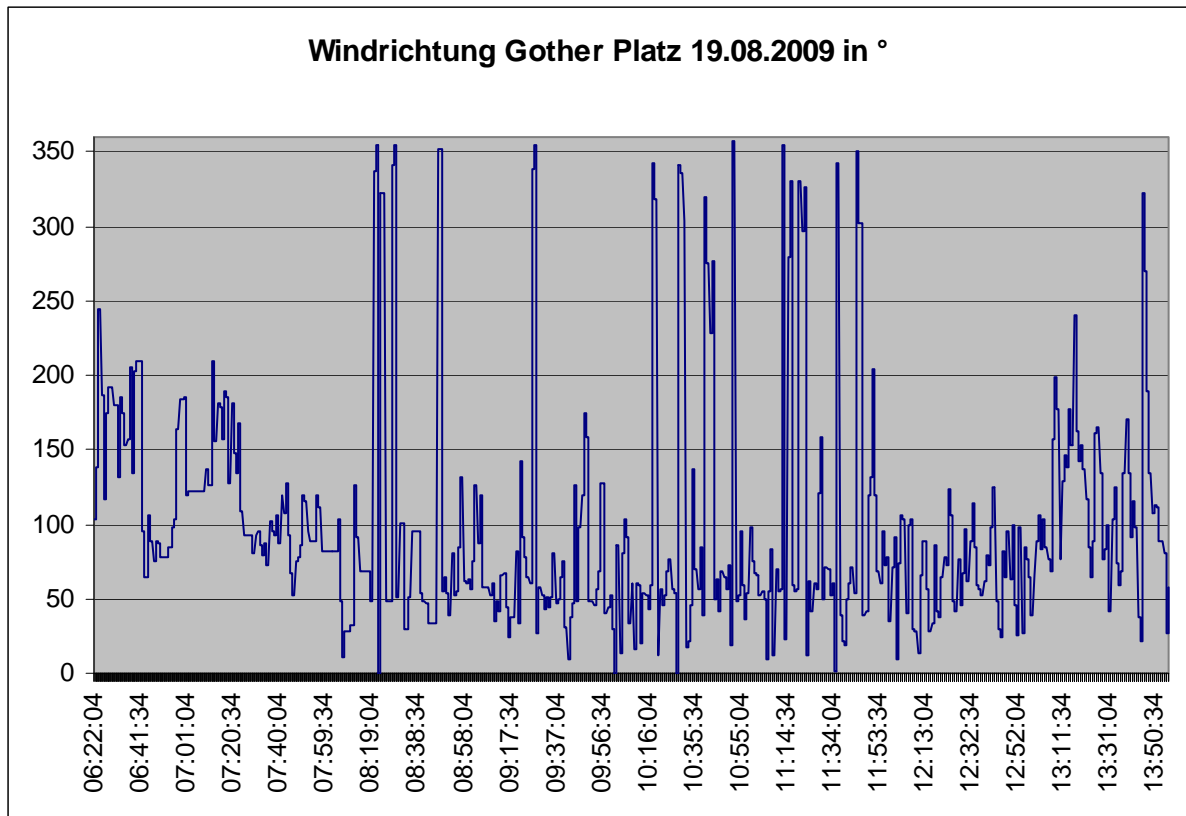


Abb. 51: Windrichtung am Gothaer Platz am 19.8.2009

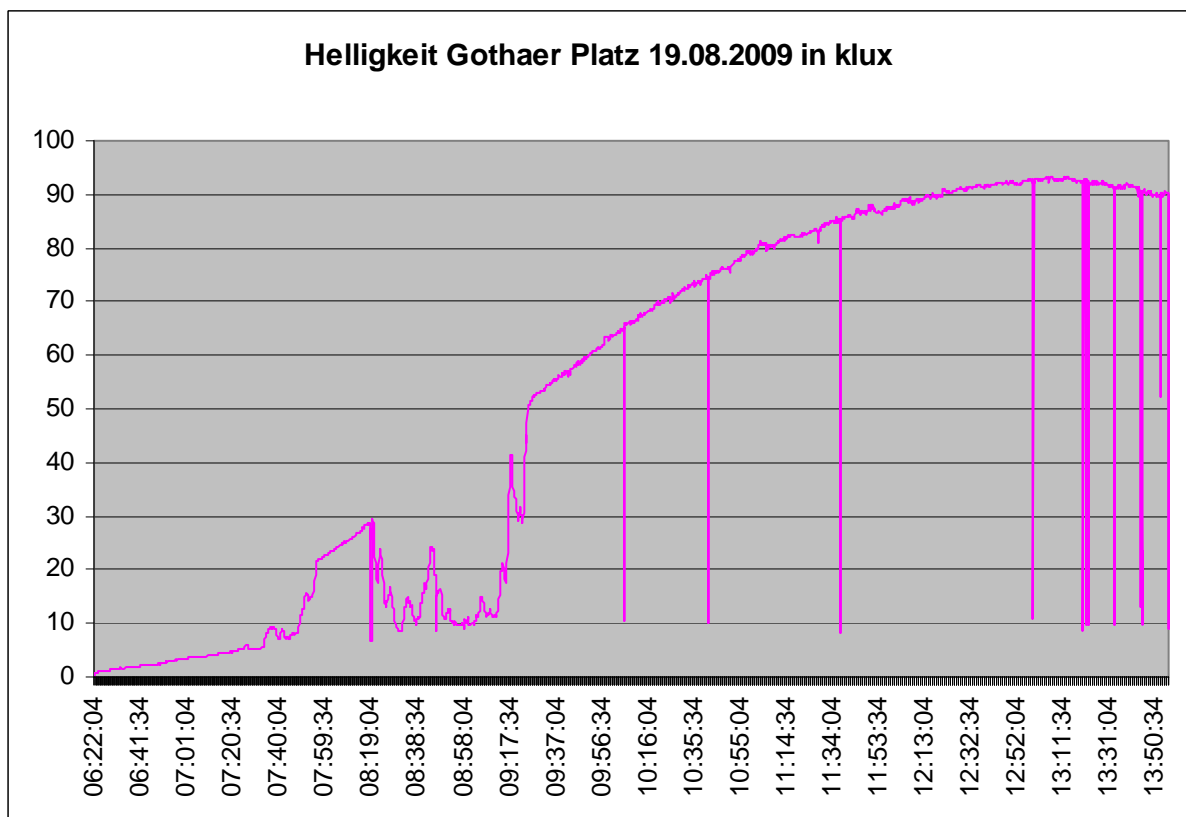


Abb.52: Lichtintensität am Gothaer Platz in 1000 Lux am 19.8.2009



Abb.53: Projekt Gothaer Platz Erfurt: gelb – photokatalytisch wirkendes Pflaster



Abb.54: Messstelle Erfurt Gothaer Platz



Abb.55: Messstation der TLUG in Erfurt Heinrichstraße



Abb.56: Messgeräte während Messung Erfurt Gothaer Platz, 11.08.2009

2.7 Erstellung einer Anleitung zur Verlegung von Pflastersteinen

Die Verlegung von Pflastersteinen erfolgt nach den allgemein gültigen Regeln der „Zusätzlichen Technischen Vertragsbedingungen und Richtlinien für den Bau von Pflasterdecken und Plattenbelägen (ZTV Pflaster-StB 06)“. Hinsichtlich des handwerklichen Vorgehens bei der Verlegung von photokatalytisch wirksamem Pflaster sind keine Besonderheiten zu beachten. Die ZTV Pflaster-StB 06 gilt ebenso.

Hinsichtlich der Lage des Pflasters sind zur optimalen Ausnutzung der photokatalytischen Aktivität folgende Maßnahmen zu beachten:

- Verlegung möglichst nahe an der Emissionsquelle, d.h. am Straßenrand beginnend falls dies aus städteplanerischer Sicht möglich ist.
- Optimal wäre eine Belegung der Fahrbahn mit photokatalytisch aktivem Pflaster, was zurzeit jedoch nur in Ausnahmefällen möglich ist.
- Verlegung auf Bürgersteigen an Straßenfahrbahnen ist optimal.
- Bei Verlegung auf Plätzen sollte beachtet werden, dass die NO_x -Immissionen mit zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle abnehmen und von daher der relative Nutzen des Pflasters ebenfalls abnimmt.

3. Beleg der Qualität der entwickelten Steine hinsichtlich Langzeitstabilität

3.1 Verlegen von Mustersteinen auf viel befahrener Betriebsfläche

Für den Langzeittestversuch wurde eine Fläche ausgesucht, die sehr stark vom LKW-Fahrzeugverkehr frequentiert wird. Über diese Fläche muss der gesamte Abholverkehr für Fertigprodukte, der gesamte Verkehr für Handelsware und ein Teil des Verkehrs für die Anlieferung von Bindemittel und Zuschlagstoffen fahren. Ferner wird diese Fläche von Staplern benutzt.



Abb.57: Musterfläche für den Langzeit-Test-Versuch

Die Bauweise dieser Fläche muss deshalb die Kriterien erfüllen, die für Schwerlastverkehr gefordert werden. Der Unterbau der Fläche erfolgte in üblicher für den Schwerlastverkehr geeigneter Bauweise. Für den Aufbau der Deckschicht in Pflasterbauweise werden 6 verschiedene Betonsteinpflaster verwendet, alle in der Form Holland Rechteck. Es sind dies:

- Holland Rechteck grau – photokatalytisch wirkend
- Holland Rechteck, rot – photokatalytisch wirkend
- Variopor, grau – photokatalytisch wirkend
- Holland Rechteck mit Strahlvorsatz, ungestrahlt – photokatalytisch wirkend
- Holland Rechteck, gestrahlt – photokatalytisch wirkend
- Holland Rechteck, grau – nicht photokatalytisch wirkend

Letzter wurde als Vergleichsstein betrachtet, um zu sehen, ob durch das Befahren mechanische Veränderungen an nicht photokatalytisch wirkenden und photokatalytisch wirkenden Steinen während des Langzeitversuchs sichtbar werden.

Jede Varietät wurde auf einer Fläche von 3 x 5 m, also 15 m³ nahtlos aneinander verlegt, so dass sich eine befahrbare Fläche von 90 m² ergibt. An den Steinen wurde die Anfangsaktivität gemessen. Die Fläche wurde im Monat Juli 2007 fertiggestellt.

3.2 Untersuchung von Mustersteinen – Langzeituntersuchung

Neben der Erstuntersuchung vor der Errichtung der Testfläche erfolgten während der Liegezeit noch 3 Entnahmen, 2 Monate, 14 Monate und 23 Monate nach der Verlegung. Die Hälfte der nach 2 Monaten nach der Verlegung entnommenen Steine wurde einer nachträglichen Oberflächenbehandlung unterzogen, um einen möglichen Carbonatisierungseffekt an der Oberfläche zu beseitigen.

Folgende NO-Abbauraten wurden gemessen:

Tab.22: NO-Abbau zum betreffenden Zeitpunkt

| Proben | Durchschnittlicher NO-Abbau (%) zum Zeitpunkt | | | | |
|--------|---|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | Frisch | Entnahme 1 | | Entnahme 2 | Entnahme 3 |
| | unbehandelt | unbehandelt | behandelt | unbehandelt | unbehandelt |
| Nr. 1 | 19 | 10 | 38 | 17 | 18 |
| Nr. 2 | 20 | 10 | 23 | 21 | 22 |
| Nr. 3 | 10 | 5 | 18 | 19 | 14 |

Der Langzeitversuch zeigt, dass durch die Carbonatisierungseffekte an der Oberfläche in den ersten Monaten nach Produktion die Anfangsaktivität zurückgeht, sowohl bei behandelten als auch bei unbehandelten Steinen. Der starke Fahrverkehr ist einer Oberflächenbehandlung gleichzusetzen und war ausreichend, um bereits nach 14 Monaten die Anfangskonzentration eines frischen photokatalytisch wirkenden Pflastersteines wiederzuerlangen. Im Zeitraum 14 Monate – 23 Monate nach Verlegung ist keine signifikante Veränderung der photokatalytischen Aktivität zu erkennen.

Man kann von daher von einer guten Langzeitstabilität unter realen Nutzungsbedingungen ausgehen.

4. Prospektive Umweltrisikoaabschätzung durch Transformationsprodukte

4.1 Erfassung der Bildung von eluierbarem Nitrat

4.1.1 Aus Untersuchungen in Anlehnung an ISO 22197-1

Ein wichtiger Schritt bei der Wirksamkeitsmessung der Pflastersteine ähnlich ISO 22197-1 ist die Bestimmung von eluierbarem Nitrat. Diese wird nach ISO 10304-1 (1992) durchgeführt.

Nach 1-stündiger Bestrahlung bei einer Ausgangskonzentration von 1 ppm bzw. 0.05 ppm NO konnten die in Tabelle 5 exemplarisch gezeigten Nitratmengen bestimmt werden. Weiterhin gibt die Tabelle Informationen über:

- den durchschnittliche Abbau von NO über den Bestrahlungszeitraum,
- die Menge des gebildeten Nitrats bei einer NO-Konzentration von 1 ppm
- die Menge an gebildetem Nitrat bei einer üblichen NO-Konzentration von 0,05 ppm (Durchschnittswerte für *Erfurt, Gothaer Platz*).
- welcher Menge an entferntem NO [$\text{mg NO} / \text{m}^2 \text{ Pflaster} \times \text{Stunde}$] die gebildete Nitratmenge entspricht.

Für alle in Kapitel 1 durchgeführten Wirksamkeitsmessungen nach ISO 22197-1 wurden Nitratbestimmungen durchgeführt. Trägt man die Ergebnisse als gebildetes Nitrat [$\text{mg}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$] gegen den prozentualen NO-Abbau für alle Messungen auf, so ergibt sich die in Abb. 58 dargestellte Beziehung.

Bei einem **NO-Abbau** von etwa **90%** ergibt sich eine **mittlere Nitratbildung** von **1.2 mg Nitrat/m² * h**. Maximal werden 2.4 mg Nitrat/m² * h gebildet (siehe Abb. 58).

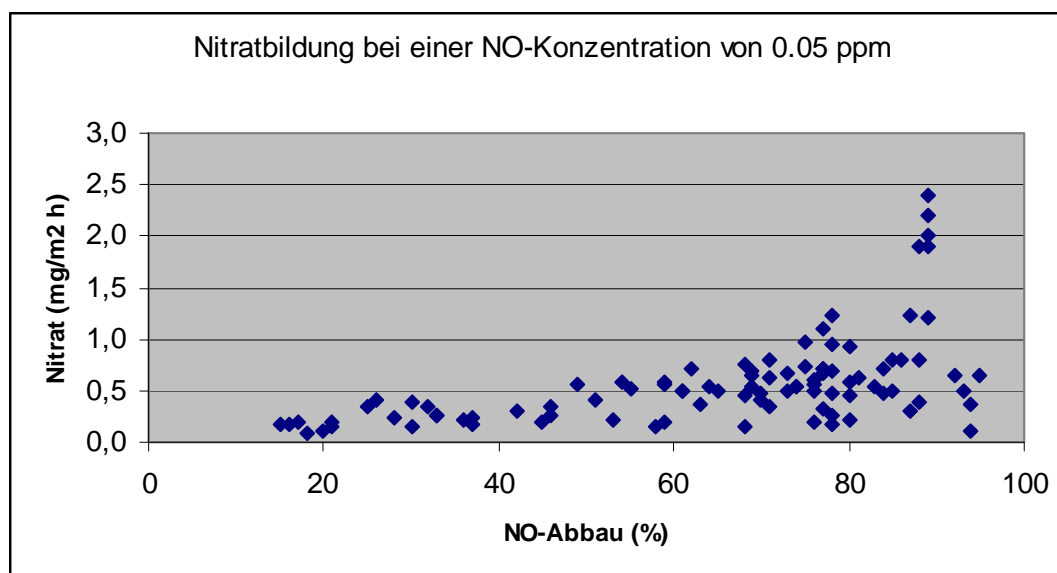


Abb. 58 Abhängigkeit zwischen Nitratbildung und NO-Abbau (%)

Tab.23 Beispiele: Bildung von Nitrat über einen Bestrahlungszeitraum von 1 Stunde; Wirksamkeitsmessung ähnlich ISO 22197-1

| Probenbezeichnung (anonymisiert) | Bestrahlungsdauer [h] – Mehrfachmessung | Bestrahlungsleistung in Höhe Pflasteroberfläche [W/m ²] | durchschnittlicher Abbau von NO [%] | gebildetes Nitrat bei 1 ppm NO [mg/l] | gebildetes Nitrat [mg/m ² h] bei 1 ppm NO | gebildetes Nitrat [mg/m ² h] bei 0,05 ppm NO | entferntes NO [mg/m ² h] bei einer Konzentration in der Luft von 0,06 mg NO/m ³ (= 0,05 ppm) |
|----------------------------------|---|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|
| I | 1h-1 | 91 | 45 | 0,5 | 4 | 0,2 | 0,1 |
| | 1h-2 | 90 | 37 | 0,59 | 4,7 | 0,24 | 0,12 |
| II | 1h-1 | 92 | 59 | 0,5 | 4 | 0,2 | 0,1 |
| | 1h-2 | 93 | 51 | 1,00 | 8 | 0,4 | 0,2 |
| III | 1h-1 | 94 | 54 | 1,46 | 11,7 | 0,59 | 0,3 |
| | 1h-2 | 90 | 75 | 2,41 | 19,3 | 0,97 | 0,5 |
| | 1h-3 | 93 | 71 | 1,54 | 12,3 | 0,62 | 0,3 |
| IV | 1h-1 | 94 | 61 | 1,23 | 9,8 | 0,49 | 0,25 |
| | 1h-2 | 95 | 78 | 1,71 | 13,7 | 0,69 | 0,35 |
| | 1h-3 | 93 | 76 | 1,22 | 9,8 | 0,49 | 0,25 |
| V | 1h-1 | 94 | 71 | 1,97 | 15,8 | 0,79 | 0,4 |
| | 1h-2 | 93 | 80 | 2,32 | 18,6 | 0,93 | 0,5 |
| | 1h-3 | 91 | 77 | 2,79 | 22,3 | 1,1 | 0,6 |
| VI | 1h-1 | 94 | 55 | 1,28 | 10,2 | 0,51 | 0,25 |
| | 1h-2 | 90 | 69 | 1,63 | 13,0 | 0,65 | 0,32 |
| | 1h-3 | 92 | 62 | 1,77 | 14,2 | 0,71 | 0,35 |
| VII | 1h-1 | 94 | 46 | 0,84 | 6,7 | 0,34 | 0,17 |
| | 1h-2 | 88 | 68 | 1,13 | 9,0 | 0,45 | 0,23 |
| | 1h-3 | 91 | 74 | 1,34 | 10,7 | 0,54 | 0,27 |

4.1.2 Aus Untersuchungen an verlegten Pflastersteinen

Aus verlegten Pflastersteinen, die über einen Zeitraum von 5 – 9 Stunden gelegen haben, wurde Nitrat eluiert und nach ISO 10304-1 bestimmt. Dabei konnten die folgenden Nitratmengen analysiert werden.

Tab. 24: Nitratbestimmung an verlegtem Pflaster

| Probenbezeichnung | Nitratgehalt [mg / m ² * h] |
|---|--|
| Straßenrand Gothaer Platz, 5 Stunden | 1.4 |
| 1.5 m vom Straßenrand, Gothaer Platz, 5 Stunden | 1.1 |
| 3 m vom Straßenrand, Gothaer Platz, 5 Stunden | 0.8 |
| Mitte Fläche auf Ansaugstelle / Seiferts, 7.5 Stunden | 0.7 |
| Mitte Fläche auf Ansaugstelle / Seiferts, 9 Stunden | 0.7 |

(zum Vergleich: Steine mit einer Abbauleistung von ca. 90% NO in Anlehnung an ISO 22197-1 bilden im Mittel 1.2 mg Nitrat / m² * h)

Die Tabelle zeigt eine Abnahme der Nitratbildung mit zunehmendem Abstand vom Straßenrand. Das deutet darauf hin, dass mit zunehmendem Abstand NO_x-Konzentrationen geringer sind und somit weniger NO_x zu Nitrat umgesetzt wird. Ein Einfluss der Versuchsdauer konnte nicht festgestellt werden.

Gleichzeitig wird deutlich, dass die Nitratbildungsrate eine gute Messgröße zur Bestimmung der Wirksamkeit des photokatalytischen Pflasters darstellt, die die Gesamtmenge des umgesetzten Schadstoffs über den betrachteten Zeitraum erfasst. Auf diese Weise liegt eine Aussage vor, die integrierenden Charakter hat.

4.2 Abschätzung des maximalen Nitratreintrags in Grund- und Oberflächengewässer

Zur Erstellung der folgenden Szenarien wird immer von worst-case Annahmen ausgegangen. Mit einer derartigen Addition von worst-case Annahmen (multi-worst-case Ansatz) ist in der Realität nicht zu rechnen, so dass die tatsächlichen Verhältnisse deutlich entlastender für die Umwelt sind.

Jährliche Nitratbildung (worst-case)

- 2.4 mg Nitrat / m² * h
- 28.8 mg Nitrat / m² * d (bei einer 12-stündigen Nitratbildung)
- 10.5 g Nitrat / m² * Jahr

Maximaler Eintrag in Oberflächengewässer (worst-case)

- Jährliche durchschnittliche Niederschlagsmenge (Erfurt) = 680 mm = 680 L/m².
- Annahme: die gesamte Niederschlagsmenge geht direkt in das Oberflächengewässer ein, es findet keine Verdünnung im Gewässer statt.
- Die maximal gebildete Nitrat-Konzentration beträgt **15 mg/L** (10.5 g/680L).

- Der Nitrat-Grenzwert für Fischgewässer liegt bei 20 mg/L.
- Selbst bei einer multi-worst-case Abschätzung liegt die **Nitratkonzentration**, die auf einen Eintrag durch photokatalytisches Pflaster zurückgeführt werden könnte, **unterhalb** des **Grenzwertes** für **Oberflächengewässer**.

Maximaler Eintrag in Grundwasser (worst-case)

- 7.7% der betrachteten Stadtfläche ist Verkehrsfläche (Beispiel Erfurt).
- Das gesamte Nitrat, das auf dieser Verkehrsfläche gebildet wird, gelangt in das Grundwasser.
- 75% der Fläche sind nicht versiegelt (Beispiel Erfurt), der Niederschlag gelangt in das Grundwasser.
- 200 L/m² Grundwasserneubildung bei einer Niederschlagsmenge von ca. 700 mm.
- $10.5 \text{ g Nitrat} / \text{m}^2 * 7.7\% / 200 \text{ L/m}^2 * 75\% = 5 \text{ mg/L}$ = Nitratkonzentration im Grundwasser.
- Der Nitrat-Grenzwert für Grundwasser liegt bei 50 mg/L.
- Selbst bei einer multi-worst-case Abschätzung liegt die **Nitratkonzentration**, die auf einen Eintrag durch photokatalytisches Pflaster zurückgeführt werden könnte, **unterhalb** des **Grenzwertes** für **Grundwasser**.

5. Öffentlichkeitsarbeit

5.1 Implementierung der Ergebnisse in die Praxis

Das Projekt ist in seiner grundsätzlichen Konzeption darauf angelegt, in die Praxis umgesetzt zu werden. Es war Ziel, eine solche Oberfläche herzustellen, die nach Verlegung auf Bürgersteigen, Wegen, Plätzen und – soweit rechtlich möglich – Fahrbahnen aufgrund ihres photokatalytischen Potentials zur NO_x-Schadstoffminderung und damit zur Luftreinhaltung beitragen.

Entsprechend wurde photokatalytisch wirksames Pflaster bereits am Gothaer Platz in Erfurt verlegt. D.h. die Optimierungsversuche (siehe Kap. 1) führten zur Identifizierung eines geeigneten Materials, welches nun bereits in der Praxis erfolgreich eingesetzt wird.

5.2 Vorträge und Poster

Folgende Präsentationen fanden statt:

- Präsentation anlässlich eines Erfahrungsaustausches mit der Universität Enschede (NL) am 4.12.2007: „Vorgehen bei der Testung von photokatalytischem Pflaster“
- Vortrag im Rahmen des Workshops „Wirksamkeitsmesstechnik für Beschichtungen mit Nanomaterialien“ am 12./13.3.2008, Schmallebenberg: „Problemangepasste

Teststrategien zur Bestimmung von Effektivität und Umweltauswirkungen photokatalytischer Beschichtungen“

- Poster, European SETAC-Conference, Warschau, 26.-29.5.2008: „Photocatalytic pavement significantly improves air quality“
- Poster, Thüringer Grenz- und Oberflächentage, Friedrichroda, 15.-17.9.2009: „Verbesserung der Luftqualität durch photokatalytisches Pflaster“.

5.3 Vorstellung in öffentlichen Medien

Das Airclean-Projekt wurde in einer Reihe von Fernsehsendungen vorgestellt. Bei den Sendungen handelte es sich im Einzelnen um:

- Aktuell des Mitteldeutschen Rundfunks (mdr)
- Herkules, Hessischer Rundfunk (HR)
- Alle Wetter, Hessischer Rundfunk (HR)
- Alles wissen, Hessischer Rundfunk (HR)
- ZDF-Mittagsmagazin (zdf).

Die aufgezeichneten Sendungen liegen als DVD der DBU vor.

5.4 Gutachten für die Stadt Erfurt

FhG und FCN erstellten gemeinsam ein Gutachten zur Vorlage bei der Stadt Erfurt, wo der Gothaer Platz partiell mit photokatalytisch aktivem Pflaster belegt worden war.

Im Folgenden sind das Titelblatt sowie das Inhaltsverzeichnis des Gutachtens aufgeführt.



Inhalt

| | |
|---------------------------|----|
| 1. Kenntnisstand | 3 |
| 2. Ziel und Strategie | 3 |
| 3. Vorliegende Ergebnisse | 4 |
| 4. Zusammenfassung | 14 |
| 5. Literatur | 15 |

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|--|
| Abbildung 1: Photokatalyse an mit TiO ₂ -beschichteten Pflastersteinen [PICADA, 2006] | |
| Abbildung 2: Kleine Messzelle in Analogie zur ISO 22197-1 (Gesamtansicht)..... | |
| Abbildung 3: Kleine Messzelle in Analogie zur ISO 22197-1 (Detailansicht)..... | |
| Abbildung 4: Ergebnis eines Versuchs mit der kleinen Messkammer..... | |
| Abbildung 5: Mobile Messapparatur von oben..... | |
| Abbildung 6: Mobile Messapparatur bei einem Einsatz in Erfurt..... | |
| Abbildung 7: Freilandfläche in Ehrenberg (Sommer, ca. 11 Uhr, Quelle: Firma Nüdling)..... | |
| Abbildung 8: Freilandfläche in Ehrenberg (Sommer, ca. 15 Uhr, Quelle: Firma Nüdling)..... | |
| Abbildung 9: Freilandfläche in Ehrenberg mit Schadstoffzuleitung (Quelle: Firma Nüdling)..... | |
| Abbildung 10: NO _x -Vergleiche: Gothaer Platz und Messstation Heinrichstraße | |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|--|
| Tabelle 1: Reduktionswirkung der aktiven Steine auf der Freifläche (Höhe: 3 m) für NO _x | |
| Tabelle 1: Reduktionswirkung der aktiven Steine auf der Freifläche (Höhe: 3 m) für NO ₂ | |

Literaturverzeichnis

- Auvinen, J. and L. Wirtanen (2008): The effect of photocatalytic interior paints on VOCs in indoor air. Indoor Air 2008, 17-22 August 2008, Copenhagen, Denmark, Paper ID:245
- Beeldens, A., (2006): Environmental Friendly Concrete Pavement Blocks: Air Purification In The Centre of Antwerp, 8th International Conference on Concrete Block Paving, November 6-8, 2006 San Francisco, California USA
- BUA-Beratergremium für Altstoffe (2006): Emissionen ausgewählter Kohlenwasserstoffe aus Anwendungen flüssiger Kraft- und Brennstoffe im Verkehrswesen, im Off-Road Bereich und in der Wärmeerzeugung in Deutschland, BUA-Stoffbericht 260
- Cassar, L. (2004): Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air, MRS Bulletin, May 2004
- Cassar, L. (2005): Sonnenlicht als Bautenschutz – Mineralische Bindemittel und Fotokatalyse. Betonwerk und Fertigteil-Technik, 2005, 71, Nr. 1, Seite 10-16.
- Cassar, L., Pepe, C., Tognon, G., Guerrini, G. L., Amadelli, R., 2003. White Cement For Architectural Concrete, Possessing Photocatalytic Properties, 11th Int. Congr. on the Chemistry of Cement (Durban, 2003)
- Djehri, J et al. (1974): Photointeraction on the Surface of Titanium Dioxide between Oxygen and Alkanes, Chem Tech, 185-193
- Einaga, H. et al. (2002): Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 38 (2002) 215–225
- ISO 22197-1: Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – test method for air purification performance of semiconducting photocatalytic materials – part 1: removal of nitric acid (2008)
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillarrd, C., Herrmann, J.M., (2002): Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, Applied Catalysis B-Environment, Vol. 39, No. 1, 75-90
- Nørgaard, A.W. et al.: Nano particle emission from nanofilm household products for surface coating during application. Indoor Air 2008, 17-22 August 2008, Copenhagen, Denmark, Paper ID:224
- Pepe, C., Amadelli, R., Cassar, L. (2004): Doped-TiO₂/Cement Matrices Photoactive Materials, Proc. Of the RILEM INT. Symp. on Environmental-Conscious Materials and Systems for Sustainable Development (Koriyama, 6-7 Sept. 2004)
- PICADA (2006a): Performance Process Protocol, Growth Project GRD1-2001-40449, Workpackage 7, Deliverable 20, Version#2, achieved January 2006
- PICADA (2006b): Innovative Facade Coatings with De-soiling and De-polluting properties, Official presentation
- PICADA (2006c): Guideline for end-users, Picada Project, Growth Project GRD1-2001-40449
- Richtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999
- Saktivel, S. and H. Kirsch (2003): Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide. Angewandte Chemie 115, 5057-5060
- Salthammer, T. and F. Fuhrmann (2008): Photocatalytic surface reactions on indoor wall paint. Env. Sci Techn. 41, 6573-6578
- Sullivan, J. et al. (2006): A combination of NO_x-trapping materials and urea-SCR catalysts for use in the removal of NO_x from mobile diesel engines. Applied Catalysis B: Environmental 70 (1-4), 205-214

Vallée, F., B. Ruot, L. Bonafous, L. Guillot, N. Pimpinelli, L. Cassar, A. Strini, E. Mapelli, L. Schiavi, C. Gobin, H. André, N. Moussiopoulos, A. Papadopoulos, J. Bartzis, T. Maggos, R. McIntyre, C. Lehaut-Buronouf, A. Anrichsen, P. Laugesen, R. Amadelli, D. Kotzias, P. Pichat (2004): Innovative self-cleaning and de-polluting facade surfaces, CIB World Building Congress.