

Katalytische afbraak van NO_x met TiO₂

Innovatie Programma Luchtkwaliteit
Rijkswaterstaat – Dienst Weg- en Waterbouwkunde
Eelco den Boer
15 maart 2005

Inhoudsopgave

- 1. Inleiding 3**
- 2. Het werkingsprincipe 4**
 - 2.1 Inleiding 4
 - 2.2 Het potentieel van KAN 4
 - 2.3 Effectiviteit KAN 5
 - 2.4 De veiligheids- en milieueffecten van KAN 5
- 3. Internationale ervaringen en actoren 7**
 - 3.1 Inleiding 7
 - 3.2 Ontstaan van idee 7
 - 3.3 Ook asfalt en andere objecten 7
 - 3.4 Initiatieven 7
- 4. Conclusie: beperkte proefopzet 9**
 - 4.1 Conclusie: beperkte proefopzet 9
 - 4.2 Opzet van de praktijkproef 9
 - 4.3 Aanbestedingsvorm 9
 - 4.4 Begeleidingscommissie 9
 - 4.5 Planning praktijkproef KAN 10
- 5. Literatuur 11**

1. Inleiding

Al enige tijd volgen en met enige regelmaat verschijnen er in de media berichten over de mogelijke positieve effecten van titanium dioxide (TiO_2) op de luchtkwaliteit. Deze stof is namelijk in staat om onder invloed van UV straling NO_x uit de lucht om te zetten in nitraat (NO_3^-), waardoor de lucht wordt gezuiverd van NO_2 .

TiO_2 wordt nog niet commercieel toegepast om NO_x te reduceren, maar wordt wel onderzocht door enkele kenniscentra en in de praktijk getest in onder andere Milaan, Antwerpen en Vlaardingen. Echter de maatregel heeft zichzelf nog niet bewezen en de toepassing langs snelwegen is nog niet onderzocht.

Alvorens een praktijkproef wordt opgezet wordt een inventariserende studie uitgevoerd naar de huidige initiatieven en mogelijkheden voor een pilot binnen het IPL.

Dit rapport geeft een (beknopt) overzicht van:

- Het werkingsprincipe;
- Internationale ervaringen en actoren; en
- Conclusie: de consequenties voor een proefopzet

2. Het werkingsprincipe

2.1 Inleiding

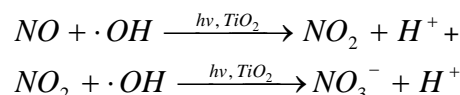
Het principe van katalytische afbraak van NO_x (KAN) berust op de fotokatalytische werking van TiO_2 . Onder invloed van UV straling uit zonlicht reageren stikstofoxiden en zuurstof uit de lucht tot nitraten, die wegspoelen uit het wegdek. Niet alle vormen van TiO_2 zijn geschikt. Alleen TiO_2 in de anatasevorm is geschikt voor fotokatalyse. Dit wordt onder andere ook gebruikt in de glasindustrie (zelfreinigend glas) en voor muren en vloeren van ziekenhuizen.

2.2 Het potentieel van KAN

Over het potentieel van KAN kan geen eenduidige conclusie getrokken worden. Sommige wetenschappers en bedrijven zijn erg positief, terwijl volgens TNO de effecten echter beperkt zijn, aangezien slechts een klein deel van de emissies met een (weg of scherm)oppervlak in aanraking komt (TNO, 2004). TNO ondersteunt deze notie met feit dat zij weinig verschil merken bij het meten van emissies op droge en natte dagen.

Hoeveel NO_x er onder Nederlandse omstandigheden op een knelpunt gereduceerd kan worden is dus niet geheel duidelijk. Objectieve wetenschappelijke resultaten hierover ontbreken, maar worden binnenkort verwacht. Veelal wordt verwezen naar het publicatiemateriaal van de producenten en aanbieders. Dit materiaal is vaak te oppervlakkig en niet genoeg gedetailleerd. Volgens onder andere de fabrikant Struykverwo is ongeveer 40-50 m² nodig voor de afbraak van de emissie van de jaarlijkse emissies van 1 auto. Uit informatie van fabrikant Mitsubishi Materials blijkt dat er et de stenen per dag ongeveer 0.07 gram per m² verwijderd kan worden.

TNO stelt de vraag of TiO_2 zowel NO als NO_2 (worden samen NO_x genoemd) reduceert. Dit valt uit de vrij beschikbare informatie niet af te leiden. Als slechts de NO_2 fractie wordt gereduceerd, zal de effectiviteit zeer gering zijn, omdat de fractie NO_2 in NO_x dicht bij de weg gering is (plm 10 %). Volgens prof. Johan Martens van de KU Leuven worden echter zowel NO als NO_2 afgebroken:



2.3 Effectiviteit KAN

De effectiviteit hangt af van een aantal factoren, onder andere (TNO, 2004):

- NO_x concentratie. Hoe hoger de NO_x concentratie hoe hoger de afbraaksnelheid.
- De mate van licht inval. Op een bewolkte winterdag is de activiteit lager dan op een zonnige zomerdag. De activiteit loopt op met de sterkte van de lichtinstraling. Voor een redelijke activiteit is 1 W/m^2 nodig (bewolkte winterdag). De activiteit loopt op tot een activiteit van 6 W/m^2 . Op een zonnige dag is de UV-intensiteit 20- 30 W/m^2 .
- Wasfrequentie. De activiteit van NO_x verwijdering neemt af, tot een basisniveau (30 %) na een aantal dagen, waarna deze weer tot het oorspronkelijk niveau toeneemt na een regenbui.

De kosteneffectiviteit van kan is hoog vergeleken met andere maatregelen voor NO_x reductie. Op basis van de bekende gegevens is door TNO een kosteneffectiviteit berekend van 80 Euro/kg NO_2 (TNO, 2004). De kosteneffectiviteit is relatief hoog, vergeleken met het reduceren van bronemissies, maar de vergelijking gaat niet helemaal op, omdat KAN toegepast wordt op plaatsen waar de luchtkwaliteitsnormen worden overschreden. Bronbeleid biedt hier op korte termijn geen soelaas.

2.4 De veiligheids- en milieueffecten van KAN

Naast de positieve effecten voor het milieu, namelijk de verminderde verspreiding van NO_2 , spelen ook een aantal neveneffecten een rol. Dit zijn het gebruik van TiO_2 en de geconcentreerde uitspoeling van nitraat (HNO_3).

Titanium dioxide

TiO_2 op zich zelf is niet schadelijk. Zeer langdurig blootstelling aan ratten bij hoge concentraties (250 mg/m^3) leidt tot longkanker bij ratten. De MSDS van TiO_2 geeft geen toxicologisch gevaar aan voor mensen.

Afval: nitraat

Onder invloed van de Titanium katalysator wordt NO_x omgezet in nitraat. Nitraat is een stof die van nature in drinkwater en groenten voorkomt. Het is nauwelijks schadelijk voor mensen (Voedingscentrum) bij lage concentraties. Nitraat is alleen bij inname van zeer grote hoeveelheden schadelijk voor de gezondheid. De pilot kan ervoor zorgen dat lokaal de nitraatmissie toeneemt. Dit kan verschillende effecten met zich meebrengen, afhankelijk van de locatie:

- Verhoging van de nitraatconcentratie in het rioolwater; en
- Nitraat emissie naar bermranden en grondwater.

Wanneer NO_x niet wordt omgezet in nitraat op een katalytisch vlak komt het ofwel in het milieu terecht waar het ofwel de menselijke gezondheid kan aantasten, of onder invloed van water (regen) als zure

regen (salpeterzuur, HNO_3) op het aardoppervlak terechtkomt. Het is dus onvermijdelijk dat NO_x als nitraat in het milieu terechtkomt. Door het katalytisch proces kan de concentratie plaatselijk toenemen. Gezien de omgevingskwaliteit van snelwegen lijkt dit geen probleem. Uit een analyse van prof. Johan Martens blijkt bovendien dat de concentratie nitraat in het regenwater dat een TiO_2 laag schoon spoelt gemiddeld genomen zeer laag is (5 mg/ liter), ver onder de toegestane norm van 50 mg/liter voor drink- en oppervlaktewater.

3. Internationale ervaringen en actoren

3.1 Inleiding

Sinds het ontstaan van het idee om met behulp van foto-actief TiO_2 NO_x af te breken, zijn op verschillende plaatsen in de wereld initiatieven genomen om het idee te testen. In dit hoofdstuk geven we een overzicht van de relevante initiatieven.

3.2 Ontstaan van idee

Het idee van katalytische reductie is in de jaren '90 ontwikkeld door Mitsubishi Materials. Dit bedrijf heeft de Noxer ontwikkeld. Dit is een klinker met een katalytische laag, welke NO_x uit de omgevingslucht verwijderd met behulp van fotokatalytisch actief TiO_2 . Recentelijk zijn verschillende initiatieven genomen om dit soort tegels in te zetten om de luchtkwaliteit te verbeteren.

3.3 Ook asfalt en andere objecten

De katalytische laag wordt met name toegepast op tegels, maar ook op asfalt zijn op beperkte schaal proeven gedaan. De duurzaamheid van de aangebrachte laag vormt hier echter nog een probleem. Zowel het Italiaanse Italcementi als het Japanse Mitsubishi Materials zijn hier actief en hebben patenten op dit procédé (TNO, 2004).

Naast de toepassing op asfalt is het ook mogelijk om de TiO_2 aan te brengen op gebouwen of geluidsschermen. Vanwege de luchtwervelingen in een street canyon lijkt dat ook mogelijk effectief.

3.4 Initiatieven

Het EU-project PICADA

Binnen het EU-project PICADA¹ (www.picada-project.com) wordt niet alleen onderzoek gedaan naar de toepassing van TiO_2 op het wegdek, maar ook op de gevels van gebouwen. Binnen het PICADA project is een test gedaan met TiO_2 in een street canyon. Volgens prof.

Moussiopoulos van de Griekse Universiteit van Athene nemen de NO_2 concentratie grofweg met 50 % af, wanneer TiO_2 op de muur van een street canyon wordt aangebracht. Dit blijkt ook uit de papers die

¹ PICADA staat voor Photocatalytic Innovative Coverings Application for Depollution Assessment

gepresenteerd zijn op in Valencia op de 5th International Conference on Urban Air Quality gehouden (PICADA, 2005).

Partikuliere initiatieven

In verschillende landen worden testen met betonklinkers uitgevoerd, waaronder Italië, België en Nederland. Testen met coatings en afdeklagen op gebouwen, asfalt en schermen zijn nog beperkter uitgevoerd. In het hierboven genoemde PICADA project is hieraan wel aandacht besteed. Het betreft hier echter onderzoek in experimenteel gecreëerde omstandigheden.

Mitsubishi Materials en Italcementi hebben beide patenten op het aanbrengen van TiO_2 op asfalt.

Vorig jaar kondigde Millennium Chemicals, dat deel uit maakt van het PICADA consortium, een NO_x absorberende muurverf aan. Op dit moment is het product nog in de ontwikkelingsfase is en is het nog niet commercieel beschikbaar.

Interessante Contacten

Prof. Nicolas Moussiopoulos, University of Athens (PICADA)

Corinne Lehaut-Burnou, Millennium Chemicals

Prof. Johan martens, Universiteit Leuven

Dr. Anne Beeldens, Belgian Road Research Centre

Laurent Bonafous, Italcementi

4. Conclusie: beperkte praktijkproef

4.1 Conclusie: beperkte praktijkproef

Uit contacten met verschillende wetenschappelijke onderzoeksinstanties en marktpartijen wordt niet geheel duidelijk wat nu het te verwachten effect is onder praktijkomstandigheden. Het PICADA project toont de effecten aan onder gecreëerde omstandigheden. De vraag is: wat zijn de effecten onder praktijkomstandigheden? Om deze vraag te beantwoorden is het zinvol om praktijkproef uit te voeren, waarbij de link naar het PICADA project in enige mate aanwezig blijft en waarin voortgebouwd wordt op de in dat project verzamelde kennis.

Omdat een meetcampagne niet past bij een beperkte praktijkproef en met concentratiemetingen kleine concentratieverschillen moeilijk zijn aan te tonen, zullen de metingen aan de pilot-opstelling worden uitgevoerd.

4.2 Opzet van de praktijkproef

Omdat de verschillende marktpartijen verschillende producten hebben, verdient het de aanbeveling om de verschillende producten parallel te testen. Het is van belang vooraf te weten of de producenten van TiO_2 houdende dekmaterialen bereid zijn hun product beschikbaar te stellen voor een test.

Het is de bedoeling op een locatie langs een snelweg een opstelling te bouwen en vervolgens gedurende ongeveer 5 maanden metingen te verrichten.

4.3 Aanbestedingsvorm

De aanbestedingsvorm is een gesloten aanbesteding.

4.4 Begeleidingscommissie

Rond het project wordt een commissie (BG) benoemd, waarin specialisten zitting hebben die vanuit hun eigen expertise aan dit project kunnen bijdragen. Te denken valt aan:

- 2 personen uit het IPL-team (Sandra, Joost)
- 2 personen uit het kernteam
- KU Leuven (Johan Martens) of BRRC (Anne Beeldens)

4.5 Planning praktijkproef KAN

De resultaten dienen bij voorkeur aan het einde van 2005 beschikbaar te zijn.

5.Literatuur

TNO, 2004

Haalbaarheid van de katalytische weg – resultaten van een voostudie, TNO-MEP, Apeldoorn, december 2004.

PICADA, 2005

PICADA papers gepresenteerd op de 5th International Conference on Urban Air Quality, April 2005, Valencia