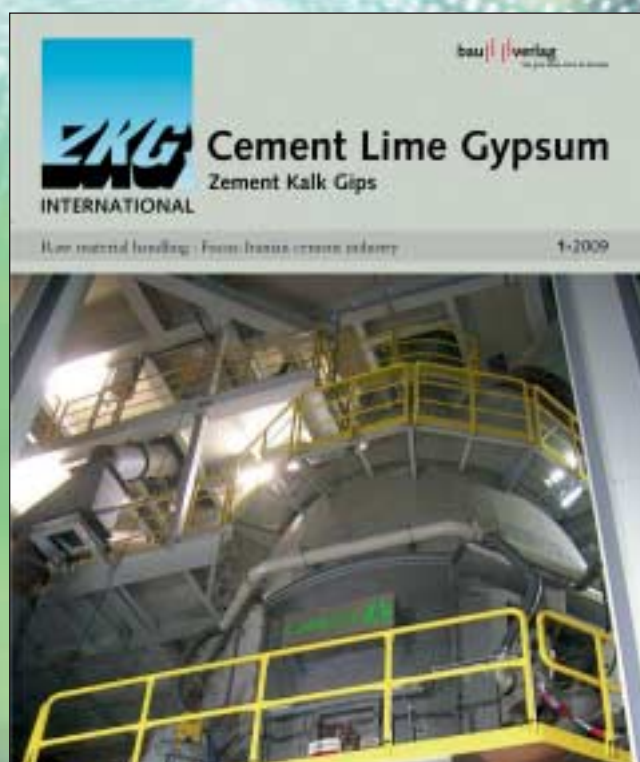


Sonderdruck

ZKG international

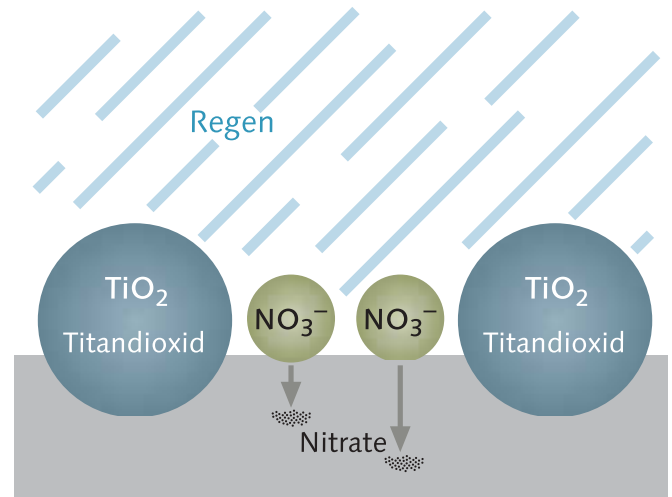
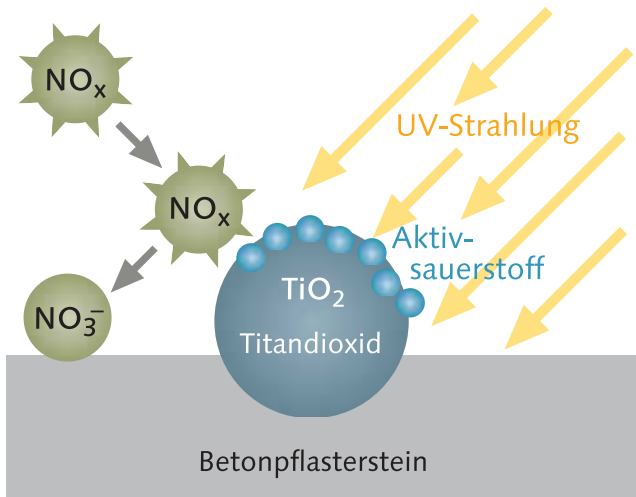
Ausgabe 1/2009



■ Innovative building materials - reduction of pollutants with TioCem®

Gerd Bolte
HeidelbergCement Technology Center

HEIDELBERGCEMENT



NO_x reduction with TioCem® • NO_x-Reduktion mit TioCem®

Innovative building materials – reduction of pollutants with TioCem®

Gerd Bolte

HeidelbergCement Technology Center

Summary: Protection of the environment and climate is a highly topical subject in all the industrialized Western countries. Motivation to “do something” to aid climate protection is increasing constantly; in many German and European cities, air quality is an enormous problem. In addition to much-discussed fine particles, it is, above all, the oxides of nitrogen (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) which seriously impair air quality in our cities. NO_x can be oxidized, and thus rendered harmless, by means of photocatalysis. A standard cement, which can be used as an input material for the production of photocatalytically active concrete products, is now available in the form of TioCem®, which contains photocatalytically active titanium dioxide.

Innovative Baustoffe – Luftschadstoffreduktion mit TioCem®

Zusammenfassung: Umwelt- und Klimaschutz ist in allen westlichen Industrieländern ein topaktuelles Thema. Die Bereitschaft, etwas für den Klimaschutz zu tun, steigt permanent. In vielen deutschen und europäischen Großstädten ist die Luftqualität ein massives Problem. Neben dem viel diskutierten Feinstaub sind es vor allem Stickstoffoxide (NO_x) und flüchtige organische Verbindungen (VOC), die die Luftqualität massiv beeinträchtigen. Mithilfe der Photokatalyse kann NO_x oxidiert und damit unschädlich gemacht werden. Mit TioCem®, einem Zement, der photokatalytisch aktives Titandioxid enthält, steht jetzt ein Normzement zur Verfügung, der als Rohstoff zur Produktion photokatalytisch aktiver Betonprodukte dient.

Matériaux de construction innovants – Réduction des polluants de l'air par TioCem®

Résumé: La protection de l'environnement et du climat est un sujet de haute actualité dans tous les pays industriels occidentaux. La détermination de faire quelque chose pour la protection du climat, croît sans cesse. Or, la qualité de l'air est un gros problème dans beaucoup de grandes villes allemandes et européennes. A côté des particules fines très discutées, ce sont surtout les oxydes d'azote (NO_x) et les combinaisons organiques volatiles (VOC) qui nuisent massivement à la qualité de l'air. Les émissions de NO_x peuvent toutefois être oxydées par photocatalyse et ainsi rendues inoffensives. Avec TioCem®, un ciment renfermant de l'oxyde de titane actif, on dispose maintenant d'un ciment standard servant de matière première pour la production de produits de béton actifs du point de vue photocatalytique.

Materiales de construcción innovadores – reducción de las sustancias contaminantes con TioCem®

Resumen: La protección del medio ambiente es un tema de plena actualidad en todos los países occidentales industrializados. La motivación para acometer acciones dirigidas a proteger el medio ambiente crece constantemente. La polución del aire es un gran problema en muchas ciudades en Alemania y otros países europeos. Fundamentalmente los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los componentes orgánicos volátiles (VOC), junto a las muy discutidas partículas de polvo, perjudican seriamente la calidad del aire. Los NO_x pueden oxidarse mediante fotocatalización, dejando así de ser nocivos. TioCem®, un cemento que contiene dióxido de titanio activo fotocatalítico, pone a disposición un cemento estándar como materia prima para la producción de productos de hormigón fotocatalítico activo.

1 Air quality in cities

In many German and European cities, air quality is an enormous problem. In addition to much-discussed fine particles, it is, above all, the oxides of nitrogen (NO_x) and volatile organic compounds (VOCs) which seriously impair air quality in our cities. The absorption of nitrogen dioxide through inhalation – with an associated potential for harm to the respiratory tract – is of particular relevance to human health. According to [1], long-term exposure to external air NO₂ concentrations of 10 to 80 µg/m³ results in the more frequent incidence of complaints and diseases of the respiratory tract such as coughs, bronchitis and impaired pulmonary function. People living on roads with high levels of traffic are particularly endangered. In addition, the oxides of nitrogen, in association with the VOCs, in near-ground-level layers are the precursor substances of ozone, which is also a health hazard.

The limiting ordinance for exposure to NO₂ – the Pollution-Data Ordinance for Air Pollutants, the 22nd Federal Prevention of Pollution Ordinance (German abbreviation: BImSchV) dated September 11, 2002 and the Air-Quality Directive 1999/30/EC of the Council of the European Union, dated April 22, 1999 – specify adherence to an annual average of 40 µg/m³ and an one-hour average of 200 µg/m³ as from January 1, 2010. Up to the year 2010, a tolerance margin, which will be reduced year-by-year, applies to these pollution limits. The limits for 2009 will thus be 42 µg/m³ for the annual average and 210 µg/m³ for the one-hour average.

2 Conceptual solutions for reduction of pollutants

From a present-day point of view, adherence to these limits will not be possible in the vicinity of heavily congested roads, even if it is assumed that all vehicles conform to the EURO 4 standard. Additional provisions will therefore be necessary. The measures taken up to now by the city administrations have included improvement of traffic flow, promotion of local and regional public transport, and prohibitions on vehicles of specific pollution groups entering the environmental zones of the inner cities. These provisions now receive highly rational support – TioCem® makes it possible to promote catalytic degradation of pollutants.

Many compounds, including air pollutants, are broken down, or “degraded”, by exposure to light and, in particular, to high-energy UV radiation. This natural process, known as “photolysis”, generally takes place extremely slowly. The rate of reaction can however be accelerated significantly using photocatalysts. Highly reactive compounds, which are capable of oxidizing organic and inorganic pollutants [2] – the nitrogen monoxide and nitrogen dioxide contained in the air, for example – are generated on the surface of these photocatalysts.

Scientific proof of the effective reduction of oxide-of-nitrogen exposure has been furnished under close-to-practical conditions by the PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) project supported by the EU, among other studies [3].

The test apparatus used for this purpose consisted of a simulation of three parallel streets on a scale of 1:5. Length was in each case 18 m, width 2 m and height 5 m. Roadside “buildings” took the form of standard commercial cargo containers. The “walls” of the center street were covered with a photocata-

1 Luftqualität in Großstädten

In vielen deutschen und europäischen Großstädten ist die Luftqualität ein massives Problem. Neben dem viel diskutierten Feinstaub sind es vor allem Stickstoffoxide (NO_x) und flüchtige organische Verbindungen (VOC), die die Luftqualität massiv beeinträchtigen. Für den Menschen ist die Aufnahme von Stickstoffdioxid über die Atmung – und damit eine mögliche Schädigung der Atemwege – von besonderer gesundheitlicher Relevanz. Bei langfristiger Exposition gegenüber NO₂-Außenluftkonzentrationen mit 10 bis 80 µg/m³ treten laut [1] Atemwegserkrankungen wie Husten, Bronchitis und Lungenfunktionsbeeinträchtigungen häufiger auf. Hiervon sind besonders Menschen betroffen, die an verkehrsreichen Straßen leben. Zudem sind in bodennahen Schichten Stickstoffoxide zusammen mit den VOCs die Vorläufersubstanzen von Ozon, welches ebenfalls als gesundheitsschädlich gilt.

Nach der Grenzwertregelung für die Belastung durch NO₂ – der Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft – 22. Bundes-Immissionsschutzverordnung (BImSchV) vom 11. September 2002 bzw. Luftqualitätsrichtlinie 1999/30/EG des Rates vom 22. April 1999 – müssen ab 1. Januar 2010 ein Jahresmittelwert von 40 µg/m³ sowie ein 1-Stunden-Mittelwert von 200 µg/m³ eingehalten werden. Bis zum Jahr 2010 wurden die Immissionsgrenzwerte mit einer Toleranzspanne versehen, die von Jahr zu Jahr abgesenkt wird. Im Jahr 2009 betragen die Grenzwerte demnach für den Jahresmittelwert 42 µg/m³ und 210 µg/m³ für den 1-Stunden-Mittelwert.

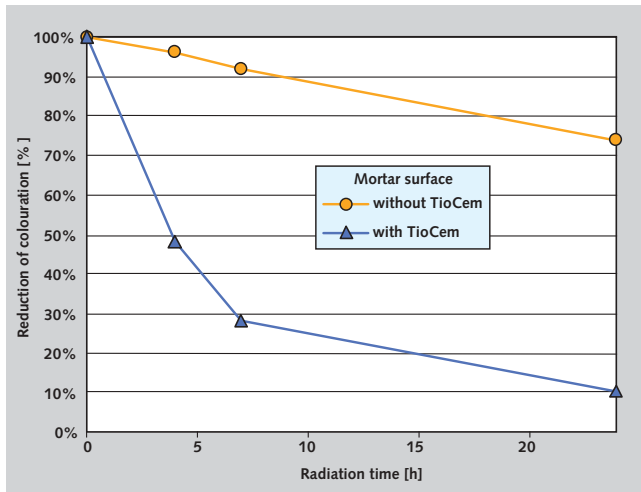
2 Lösungsansätze zum Schadstoffabbau

Aus heutiger Sicht ist die Einhaltung dieser Werte selbst bei der Annahme, dass alle Fahrzeuge dem EURO-4-Standard entsprechen, in der Nähe verkehrsreicher Straßen nicht möglich. Es müssen also zusätzliche Maßnahmen erfolgen. Bisher gehören zu den von den Städten ergriffenen Schritten die Verbesserung des Verkehrsflusses, die Förderung des öffentlichen Nahverkehrs sowie Fahrverbote für Kraftfahrzeuge einzelner Schadstoffgruppen in den Umweltzonen der Innenstädte. Zu diesen Anordnungen gibt es jetzt eine sinnvolle Ergänzung, denn mithilfe von TioCem® kann man den Schadstoffabbau auf katalytischem Wege begünstigen.

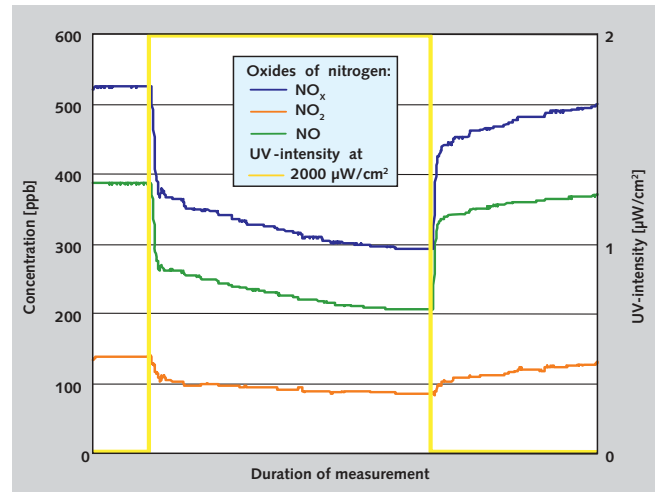
Viele Verbindungen, so auch Luftschadstoffe, werden durch Lichteinstrahlung, insbesondere energiereiche UV-Strahlung, zersetzt. Dieser natürliche Vorgang der Photolyse läuft in der Regel sehr langsam ab. Durch Photokatalysatoren lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich beschleunigen. Auf der Oberfläche der Photokatalysatoren bilden sich hochreaktive Verbindungen, die organische und anorganische Schadstoffe oxidieren können [2] – so z. B. auch Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in der Luft.

Den wissenschaftlichen Nachweis der wirksamen Reduzierung der Stickstoffoxidbelastung unter praxisnahen Bedingungen hat unter anderem das von der EU geförderte PICADA-Projekt (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) erbracht [3].

Ein Versuchsaufbau umfasste dabei die Nachbildung dreier parallel verlaufender Straßenzüge im Maßstab 1:5. Die Länge betrug 18 m bei einer Breite von 2 m und einer Höhe von 5 m. Die Randbebauung stellten handelsübliche Cargo-Container dar. Die Wände der mittleren Straßenschlucht waren mit einem



1 Breakdown of Rhodamine B on mortar slabs; mortar as per EN 196-1; UV-A intensity 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
 Abbau von Rhodamin-B auf Mörtelplatten; Mörtel nach EN196-1; UV-A Intensität 600 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$



2 Breakdown of a mixture of NO and NO₂ on a concrete specimen; measurement in accordance with UNI11247
 Abbau eines Gemisches aus NO und NO₂ auf einer Betonprobe; Messung nach UNI11247

lytically active cement mortar. Pollutants were supplied in the form of the exhaust from an internal combustion engine, and were uniformly distributed along the streets by means of a piping system. Evaluation of the extensive data recorded indicated a reduction in NO_x of 40 to 80 % as a result of the use of the photocatalytically active cement mortar.

3 Photocatalytic cement

After years of scientific research, photocatalytically active products have now gone significantly beyond the laboratory stage. HeidelbergCement, for example, supplies a highly photocatalytically active cement under the TioCem® trade name.

The photocatalytic activity of surfaces can be demonstrated and quantified in terms of the bleaching of an organic dye (“Rhodamine B bleaching”) [4]. As in all the other procedures used, only photooxidative effectiveness is measured. Rhodamine B is applied as a model substance to test objects consisting of a mortar, in accordance with EN 196, Part 1. The colour intensity of the test objects is repeatedly measured using a chromameter prior to application of the dye, after drying of the dye, and after a defined period of exposure under a light source (ULTRA Vitalux spotlights). Colour difference ΔE^* in the L*a*b* colour system is calculated against the initial sample in order to assess bleaching. A measure of the activity of the surface is obtained by relating the colour difference ΔE^* of the test objects exposed under the ULTRA Vitalux spotlights to the ΔE^* of the unexposed sample (Fig. 1). This test apparatus provides results which are repeatable only on extremely smooth surfaces, however.

A further measuring method used for detection of photocatalytic activity involves a test apparatus in which a mixture of air and pollutant flows in a chamber over a test object and the pollutant burden is measured with and without exposure to light. The pollutant used may be NO, NO₂ or a mixture of the two (Fig. 2). These measuring methods are described in principle in ISO 22917, Part 1 [5] and UNI11247 [6]. Testing institutions, universities and private companies use these procedures in greatly differing ways, however, with the result that comparability of results is possible at present only to a limited extent.

photokatalytisch aktiven Zementmörtel überzogen. Als Schadstoff dienen die Abgase eines Verbrennungsmotors. Entlang der Straßenschluchten wurden die Schadstoffe über ein Rohrleitungssystem gleichmäßig verteilt. Nach der Auswertung der umfangreichen Messwerte ergab sich durch den Einsatz des photokatalytisch aktiven Zementmörtels eine Reduzierung des NO_x um 40 bis 80 %.

3 Der photokatalytische Zement

Nach Jahren der wissenschaftlichen Forschung sind photocatalytisch aktive Produkte inzwischen deutlich über das Laborstadium hinaus. HeidelbergCement bietet z. B. unter dem Namen TioCem® einen Zement mit hoher photokatalytischer Aktivität an.

Die photokatalytische Aktivität der Oberflächen kann mittels der Entfärbung einer organischen Farbe („Rhodamin-B bleaching“) nachgewiesen und quantifiziert werden [4]. Wie bei allen anderen angewandten Verfahren geht es dabei nur um die Bestimmung der photooxidativen Effektivität. Als Modellsubstanz wird Rhodamin-B auf Probekörper aus einem Mörtel, entsprechend EN 196 Teil 1, aufgebracht. Die Farbintensität der Probekörper wird mit einem Chromameter vor dem Auftrag der Farbe, nach dem Eintrocknen der Farbe sowie nach einer definierten Lagerung unter einer Lichtquelle (ULTRA-Vitalux-Strahler) wiederholt gemessen. Zur Beurteilung der Entfärbung wird der Farbabstand ΔE^* im L*a*b*-Farbsystem im Vergleich zur Ausgangsprobe berechnet. Setzt man den Farbabstand ΔE^* der unter den ULTRA-Vitalux-Strahlern gelagerten Probekörper in Relation zum ΔE^* der unbestrahlten Probe, bekommt man ein Maß für die Aktivität der Oberfläche (Bild 1). Dieser Versuchsaufbau liefert jedoch nur auf sehr glatten Oberflächen reproduzierbare Ergebnisse.

Eine weitere Messmethode zum Nachweis der photokatalytischen Aktivität ist ein Versuchsaufbau, bei dem ein Luft-Schadstoff-Gemisch in einer Kammer über einen Probekörper fließt und die Schadstoffbelastung mit und ohne Lichteinwirkung gemessen wird. Beim Schadstoff kann es sich um NO, NO₂ oder ein Gemisch aus beiden handeln (Bild 2). Die Messverfahren sind im Grundsatz in der ISO 22917-1 [5] und der UNI11247

The degree to which the use of TioCem® is capable of reducing the oxide-of-nitrogen concentration in the air is determined at HeidelbergCement's Technology Center in Leimen using a measuring apparatus specially developed for this purpose (Fig. 3). This permits variation of a large range of parameters, such as flow velocity, light intensity and the NO and NO₂ concentrations in the feed air, thus allowing simulation of diverse environmental conditions.



3 Measuring apparatus for determination of NO_x degradation rates in the laboratory

Messstand zur Bestimmung der NO_x-Abbauraten im Labor

Figures 4 and 5 show, by way of example, the extent to which the rates of degradation are influenced by these ambient conditions

on a paving block with TioCem® in the face mix. Degradation of pollutant NO_x in the flow of air can be stated both in % and in mg/m²h. Figure 4 thus illustrates that a 70 % reduction is achieved from an initial pollutant concentration, for example, of 1000 ppb, equivalent to a degradation rate of 2.5 mg/m²h. The amount of NO_x degraded rises to around 4.5 mg/m²h at a higher initial pollutant concentration of, for example, 3000 ppb, whereas rate of reduction drops to some 55 % of the feed flow.

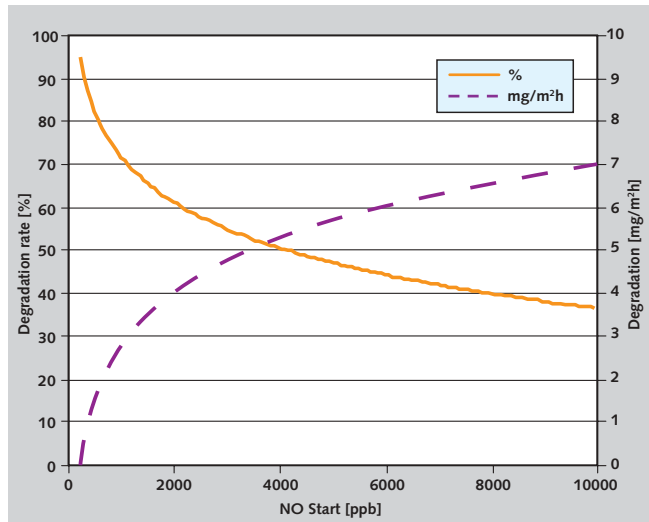
Figure 5 illustrates the unequivocal correlation between photocatalytic activity and UV-A radiation intensity. Significant degradation of the air pollutant is achieved even at UV-A radiation intensities well below those described in the various measuring methods. Breakdown of air pollutants thus starts, so to speak, at sunrise.

Photocatalytic activity also depends on surface quality, however. In paving blocks, for example, the type of surface finishing treatment applied can increase surface area, and thus also the cement stone area, relative to the dimensions of the paving block. A shot-blasted paving block thus breaks down more air pollutant on its surface than an untreated paving block (Table 1).

The influence exercised by many diverse parameters resulting, for example, from fluctuating weather conditions and traffic loadings make evaluation of achieved pollutant reduction extremely difficult in any particular practical application. In the laboratory, on the other hand, it is possible to "merge out" certain parameters, in order to demonstrate that the NO_x content

Tab. 1: NO_x reduction with TioCem® in the face mix; air flow-rate 5l/min; UV-A intensity 2000 µW/cm²; 550 ppb NO_x in the feed air
NO_x-Reduktion mit TioCem® im Vorsatz; Luftdurchfluss 5l/min; UV-A-Intensität 2000 µW/cm²; 550 ppb NO_x in der Aufgabeluft

Surface treatment Oberflächenbearbeitung	NO _x reduction in mg/m ² h NO _x -Reduktion in mg/m ² h
None/Ohne	2.1
Shot-blasted/Kugelgestrahlt	2.3
Ground/Geschliffen	1.9
Water-blasted/Wassergestrahlt	2.2



4 Degradation rates as a function of initial NO content on concrete paving; air flow-rate 1 l/min.; UV-A intensity 2000 µW/cm²

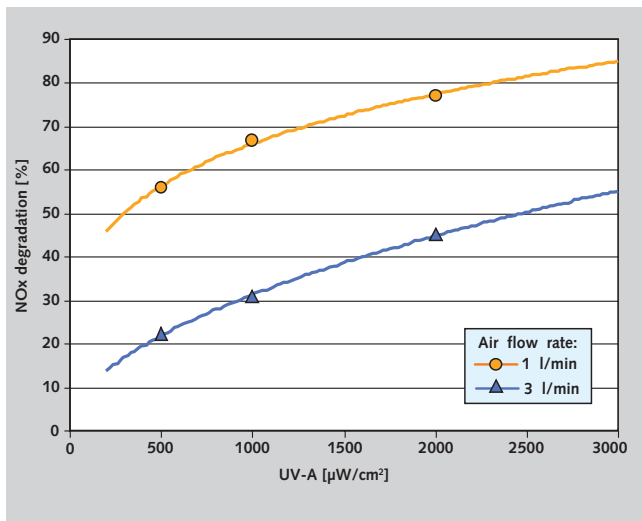
Abbauraten in Abhängigkeit vom Anfangsgehalt an NO auf einem Betonpflaster; Luftdurchfluss 1 l/min; UV-A-Intensität 2000 µW/cm²

[6] beschrieben. Prüfinstitute, Universitäten und Firmen setzen diese jedoch sehr unterschiedlich um. Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist daher zurzeit nur bedingt gegeben.

Wie stark durch den Einsatz von TioCem® die Stickstoffoxidkonzentration in der Luft verringert werden kann, wird im Leimener HeidelbergCement Technology Center in einem eigens entwickelten Messstand (Bild 3) ermittelt. In diesem können eine Vielzahl von Parametern wie Strömungsgeschwindigkeit und Lichtintensität sowie die NO und NO₂ Konzentration der Aufgabeluft, variiert werden. Dies ermöglicht die Simulation unterschiedlicher Umweltbedingungen. Die Bilder 4 und 5 zeigen beispielhaft, inwieweit die Abbauraten auf einem Pflasterstein mit TioCem® im Vorsatz durch diese Umweltbedingungen beeinflusst werden. Der Abbau des Schadstoffes NO_x im Luftstrom kann sowohl in % als auch in mg/m²h dargestellt werden. So verdeutlicht Bild 4, dass bei einer Schadstoffkonzentration von z. B. 1000 ppb eine 70 %ige Reduktion erzielt wird, was gleichzusetzen ist mit einer abgebauten Menge von 2,5 mg/m²h. Bei einer höheren Schadstoffbelastung von z. B. 3000 ppb steigt die Menge an abgebautem NO_x auf ca. 4,5 mg/m²h, die Reduktionsrate sinkt hingegen auf ca. 55 % der Aufgabemenge.

Bild 5 verdeutlicht die eindeutige Abhängigkeit der photokatalytischen Aktivität und der UV-A Strahlungsintensität. Bereits bei UV-A Strahlungsintensitäten, die weit unter den in den unterschiedlichen Messmethoden beschriebenen Intensitäten liegen, wird ein signifikanter Abbau des Luftschadstoffes erzielt. Der Abbau der Luftschadstoffe setzt sozusagen mit dem Sonnenaufgang ein.

Die photokatalytische Aktivität hängt aber auch von der Oberflächenbeschaffenheit ab. So kann beispielsweise bei Pflastersteinen durch die Art der Oberflächenveredelung eine Erhöhung der Oberfläche und somit auch der Zementsteinoberfläche im Verhältnis zur Abmessung des Pflastersteins erreicht werden. Ein kugelgestrahlter Pflasterstein baut daher im Vergleich zu einem unbehandelten Pflasterstein auf seiner Oberfläche mehr Luftschadstoff ab (Tabelle 1).



5 Degradation rates of concrete paving as a function of UV-A intensity and air flow-rate; 550 ppb NO_x in the feed air (400 ppb NO + 150 ppb NO₂)

Abbauraten eines Betonpflasters in Abhängigkeit von UV-A-Intensität und Luftdurchfluss; 550 ppb NO_x in der Aufgabeluft (400 ppb NO + 150 ppb NO₂)

in air which comes into contact with a photocatalytically active concrete surface is significantly reduced.

An attempt to demonstrate this with a decreased number of parameters in an outdoor field test was undertaken in Stockholm in July, 2008. For this purpose, two identical test chambers consisting of material translucent to light and UV-A radiation were positioned in the inner city. One of the two test chambers contained a surface consisting of a lime-cement plaster based on TioCem®. Normal ambient air was passed through the test chamber and on to an NO_x analyzer. On a daily average, NO₂ contents in the air fed through the TioCem® test chamber were reduced, with no additional artificial lighting, by approx. 40 to 70 %.

4 Practical application

Climalife, the first “environmentally active roof tile”, was unveiled in November, 2007. The surface of this concrete roof tile consists of a TioCem® coating (Fig. 6). An external test certificate documents a degradation rate of 1.6 mg NO/m²h for this roofingtile surface. The test was conducted in accordance with ISO 22917, Part 1, in which a mixture of room air and NO is fed as the analysis substance. NO₂ is degraded to the same degree, as is documented by our own trials. Up to now, more than 200,000 m² of roof surface area have begun to make an active contribution to reducing air pollution.

Roofing of an average detached house (with a roof surface area of around 200 m²) using the Climalife roofing tile would eliminate, thanks to its photocatalytic surface, the NO_x emissions from three gas central-heating installations. The potentials for improving air quality that are opened up by this innovative product can be roughly estimated when one remembers that around 30 million square meters of roof area are covered with concrete roof tiles every year in Germany alone.

TioCem® is not only suitable for the production of roofing tiles, however. In principle, it is possible to manufacture every



6 Concrete roofing tile with TioCem® coating
Betondachstein mit TioCem®-Beschichtung

Der Einfluss vieler Parameter infolge wechselnder Wetterverhältnisse und Fahrzeugbelastungen macht die Bewertung der Reduzierung in einer praktischen Anwendung sehr schwierig. Im Labor können einige Parameter ausgeblendet werden, um zu belegen, dass der Gehalt an NO_x in der Luft, die mit einer photocatalytisch aktiven Betonoberfläche in Berührung kommt, signifikant verringert wird.

Ein Versuch, dies mit einer verringerten Anzahl an Parametern auch in einem Freifeldversuch nachzuweisen, erfolgte in Stockholm im Juli 2008. Dazu wurden in der Innenstadt zwei identische Prüfkammern aus Licht- und UV-A-durchlässigem Material platziert. In einer der beiden Prüfkammern wurde eine Fläche mit einem Kalk-Zement-Putz auf Basis TioCem® appliziert. Die normale Umgebungsluft wurde durch die Prüfkammer hindurch zum NO_x-Analysegerät geleitet. Ohne zusätzliche künstliche Beleuchtung verringerten sich die Gehalte an NO₂ in der Prüfkammer mit TioCem® um ca. 40 bis 70 % im Tagesmittel.

4 Anwendung in der Praxis

Im November vergangenen Jahres wurde der erste „umweltaktive Dachstein“ Climalife vorgestellt. Die Oberfläche dieses Betondachsteins besteht aus einer TioCem®-Beschichtung (Bild 6). Ein externes Prüfzertifikat bescheinigt dieser Dachsteinoberfläche eine Abbaurrate von 1,6 mg NO/m²h. Die Prüfung, bei der ein Gemisch aus Raumluft und NO als Analysesubstanz eingeleitet wird, erfolgte gemäß der ISO 22917-1. NO₂ wird im gleichen Umfang abgebaut. Dies belegen eigene Versuche. Bis heute tragen bereits mehr als 200 000 m² Dachfläche aktiv zur Reinigung der Luft bei.

Das Eindecken eines durchschnittlichen Einfamilienhauses (ca. 200 m² Dachfläche) mit dem Climalife-Dachstein eliminiert über die photocatalytische Oberfläche den NO_x-Ausstoß



7 George Harrison Memorial Garden with TioCem® (white) and marble
George Harrison Memorial Garden mit TioCem® – weiß und Marmor

concrete product in such a way that it reduces the oxides of nitrogen in the environment, since the photocatalyst particles have no effects on the utility properties of the cement or the concrete. Use of products containing TioCem® is particularly worthwhile in the vicinity of busy roads and streets. Here, TioCem® incorporated into concrete paving blocks, carriage-way decks and noise-suppression barriers is capable of assuring a higher air quality. Use of TioCem® is also recommendable, however, at all public places where large numbers of people converge, such as stations and schools, for example.

Concrete products containing white TioCem® made its debut recently in England. Photocatalytically active white TioCem® was incorporated into concrete elements, in combination with marble, for two showpiece gardens, the George Harrison Memorial Garden (Figure 7) and the “Sail for Gold” garden, which is dedicated to the English Olympic sailing team, at the Chelsea Flower Show.

The use of paving blocks containing TX Active® implemented by Italcementi in Italy resulted in a reduction in eight-hour average NO_x readings in the Via Borgo Palazzo, Bergamo, by 26 to 56 % [7]. A further major project has been implemented in Paris by Ciment Calcia. A concrete street has been constructed using TX Active® in the Rue Jean Bleuzen, in the Vanves district of the city. Air quality was then monitored by an ex-

Tab. 2: Cement properties of TioCem® compared to conventional CEM I 42.5 and CEM II/A-S 42.5 R from the same production plant, tested in accordance with DIN EN 196-1 and DIN EN 196-3
Zementeigenschaften von TioCem® im Vergleich zu herkömmlichem CEM I 42,5 und CEM II/A-S 42,5 R des gleichen Herstellwerkes, geprüft nach DIN EN 196-1 und DIN-EN 196-3

Cement/Zement			TioCem® CEM II/ A-S 42.5 R (tx)	CEM I 42.5 R	CEM II/ A-S 42.5 R
Water demand Wasseranspruch		M. %	29.5	29.0	29.5
Setting/Erstarren	Start Beginn	min	145	130	190
	End Ende	min	175	150	230
Strength in compression Druckfestigkeit	12 h	MPa	6	6	3
	1 d	MPa	20	22	18
	2 d	MPa	29	31	32
	7 d	MPa	40	44	41
	28 d	MPa	60	57	57

von drei Gasheizungsanlagen. Bedenkt man, dass in Deutschland jährlich etwa 30 Mio. m² Dachfläche mit Dachsteinen aus Beton eingedeckt werden, kann man die Möglichkeiten der Luftverbesserung abschätzen, die sich durch dieses innovative Produkt auf tun.



8 The TX Active®
quality label
Qualitätslabel
TX Active®

Doch TioCem® eignet sich nicht nur für die Herstellung von Dachsteinen. Prinzipiell kann jedes Betonprodukt so hergestellt werden, dass es die Stickstoffoxide in der Umgebung verringert, denn die Photokatalysatorpartikel haben keinen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften des Zementes oder Betons. Besonders lohnenswert ist der Einsatz in der Nähe viel befahrener Straßen. Dort kann TioCem® in Form von Betonpflastersteinen, Fahrbahndecken oder Lärmschutzwänden für höhere Luftqualität sorgen. Aber auch an öffentlichen Plätzen, wo sich viele Menschen aufhalten, etwa an Bahnhöfen oder Schulen, ist der Einsatz sinnvoll.

Betonprodukte mit weißem TioCem® hatten kürzlich ihr Debüt in England. In zwei Showgärten – George Harrison Memorial Garden (Bild 7) und einem dem englischen olympischen Segelteam gewidmeten Garten „Sail for Gold“ der Chelsea Flower Show – wurde weißer TioCem® für Betonelemente in Kombination mit Marmor verarbeitet.

Eine von Italcementi ausgeführte Anwendung von Pflastersteinen mit TX-Active® in Italien führte zu einer Verringerung der NO_x-8-Stunden-Mittelwerte in der Via Borgo Palazzo in Bergamo um 26 bis 56 % [7]. Ein weiteres Großprojekt wurde in Paris durch Ciment Calcia realisiert. In der Rue Jean Bleuzen in Vanves wurde eine Betonstraße mit TX-Active® gebaut. In der Folge wurde die Luftqualität durch ein externes Labor (Laboratoire Régional de l'Quest Parisien) überwacht. Erste Ergebnisse liegen bereits vor, der Schlussbericht wird in 2009 erwartet.

5 TX Active® – geprüfte Qualität

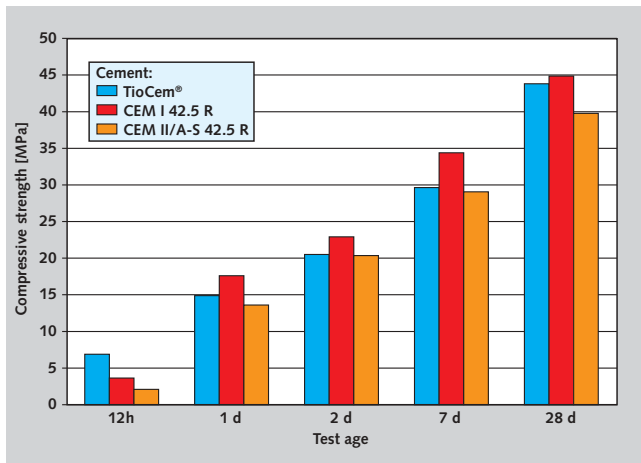
TX Active® ist ein Qualitätslabel (Bild 8) für die photokatalytische Aktivität von Baustoffen, das europaweit eingesetzt wird. Zusammen mit dem Lizenzgeber Italcementi S.p.A. wurden, sowohl für den Zement als auch für die damit produzierten Endprodukte, strenge Qualitätsstandards definiert.

TioCem® ist ein Zement nach DIN EN 197. Die werkseigene Produktionskontrolle des Zementes wurde um die Prüfung der Rhodamin-B-Entfärbung gemäß UNI11259 „Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici Methodo delle Rodamina“ ergänzt. Die aus TioCem® gefertigten Produkte werden regelmäßig hinsichtlich ihrer photokatalytischen Ak-

Tab. 3: Resistance to freeze/de-icing salt of paving blocks containing TioCem® in the face concrete, tested in accordance with DIN EN 1338

Frost-Taumittel-Widerstand von Pflastersteinen mit TioCem® im Vorsatzbeton, geprüft nach DIN EN 1338

Finish/Vorsatz	Surface treatment Oberflächenbearbeitung	Scaling in g/m ³ Abwitterung in g/m ³
Standard/Standard	untreated/unbehandelt	35.8
Granite/Granit	blasted/ gestrahlt	80.6
Granite/Granit	washed/gewaschen	54.8



9 Evolution of compressive strength of TioCem® compared to CEM I 42.5 R and CEM II/A-S 42.5 R from the same production plant; tested on concrete ($c = 350 \text{ kg/m}^3$, $w/c = 0.55$, $D_{\text{max}} = 32 \text{ mm}$)
 Druckfestigkeitsentwicklung von TioCem® im Vergleich zu CEM I 42,5 R und CEM II/A-S 42,5 R des gleichen Herstellwerkes; geprüft an Beton ($z = 350 \text{ kg/m}^3$, $w/z = 0,55$, $D_{\text{max}} = 32 \text{ mm}$)

ternal laboratory (Laboratoire Régional de l'Quest Parisien). Initial results have already been obtained, and the concluding report is expected to appear in 2009.

5 TX Active® – tried and tested quality

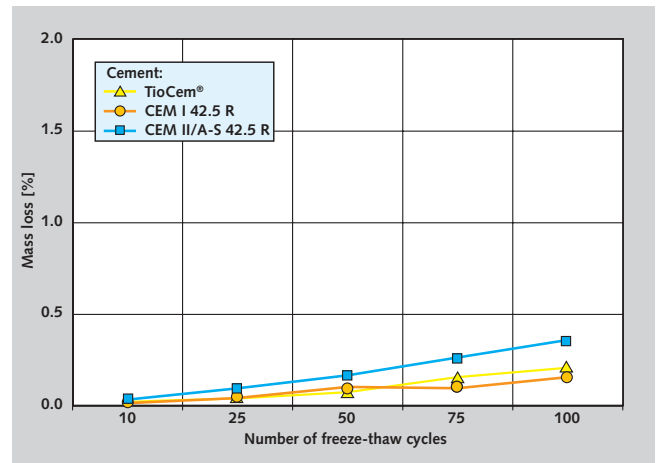
TX Active® is a quality label (Fig. 8) for the photocatalytic activity of building materials and is used throughout Europe. Strict quality standards have been defined, both for the cement and for the end products made from it, in cooperation with licenser Italcementi S.p.A.

TioCem® is a cement in conformity with DIN EN 197. Internal works production-inspection of the cement has been augmented with tracking of Rhodamine B bleaching in accordance with UNI11259, "Determinazione dell'attività fotocatalitica di leganti idraulici Methodo delle Rodamina". Products made from TioCem® are regularly monitored for their photocatalytic activity at the HeidelbergCement Technology Center, the breakdown rate of the NO_x being determined in the laboratory test procedure under the conditions defined in UNI11247.

The application and durability properties of this cement are, by the way, equivalent to those of a standard commercial cement (Table 2, Fig. 9 and 10). TioCem® is prepared and applied like any other cement, and no special provisions, precautions or other work are necessary. The results of the frost/deicer resistance test on densely textured paving blocks containing TioCem® in the face concrete, which are listed in Table 3, indicate that these blocks fulfill the requirements of DIN EN 1338. The abrasion resistances of paving slabs consisting of standard CEM I 42.5 R cement and TioCem® are also absolutely equivalent (Table 4). The TioCem® slabs tested are classified Abrasion Resistance Class 4 (the highest level of abrasion resistance) in accordance with DIN EN 1339.

6 Prospects

If a traffic surface of the size of a football pitch (around 7500 m^2) covered with photocatalytically active slabs of the quality stated in Table 1 is exposed on average to 2000 hours of solar radia-



10 Frost resistance of TioCem® concrete compared to concretes containing CEM I 42.5 R and CEM II/A-S 42.5 R from the same production plant; tested using the freeze cube test (ÖNORM B 3303) ($z = 320 \text{ kg/m}^3$, $w/c = 0.50$, $D_{\text{max}} = 32 \text{ mm}$)

Frostwiderstand von Beton aus TioCem® im Vergleich zu Betonen mit CEM I 42,5 R und CEM II/A-S 42,5 R des gleichen Herstellwerkes; geprüft nach dem Würfelfrostverfahren (ÖNORM B 3303) ($z = 320 \text{ kg/m}^3$, $w/z = 0,50$, $D_{\text{max}} = 32 \text{ mm}$)

tivität im HeidelbergCement Technology Center überwacht. Dazu wird die Abbaurate des NO_x im Laborprüfverfahren unter den in UNI11247 definierten Bedingungen bestimmt.

Die Verarbeitungs- und Dauerhaftigkeitseigenschaften des Zementes entsprechen denen eines handelsüblichen Normalzementes (Tabelle 2, Bilder 9 und 10). TioCem® wird wie jeder andere Zement verarbeitet; es sind keine speziellen Maßnahmen erforderlich. Die in Tabelle 3 aufgelisteten Ergebnisse der Frost-Tausalz-Widerstandsfähigkeitsprüfung einer Versuchsproduktion von gefügedichten Pflastersteinen mit TioCem® im Vorsatzbeton zeigen, dass diese die Anforderung der DIN EN 1338 erfüllen. Auch der Abriebwiderstand von Gehwegplatten aus Normalzement CEM I 42,5 R und TioCem® ist absolut gleichwertig (Tabelle 4). Die geprüften Platten aus TioCem® sind nach DIN EN 1339 in die höchste Abriebwiderstandsklasse 4 einzuordnen.

6 Aussicht

Wird eine Verkehrsfläche von der Größe eines Fußballfeldes (ca. 7500 m^2) mit photocatalytisch aktiven Steinen der in Tabelle 1 angegebenen Qualität im Jahr durchschnittlich anfallenden 2000 Sonnenstunden ($> 1000 \mu\text{W/cm}^2$) ausgesetzt, baut diese den Schadstoffausstoß von über 190 000 Pkw-Kilometer ab. Das gilt, legt man dabei einen NO_x -Ausstoß der Schadstoff-

Tab. 4: Abrasion resistance of paving slabs, tested in accordance with DIN EN 1339

Abriebwiderstand von Gehwegplatten, geprüft nach DIN EN 1339

Cement in finish concrete Zement im Vorsatzbeton	Surface treatment Oberflächenbearbeitung	Length of groove Länge der Schleifrinne in mm
CEM I 42.5 R	rough ground rau geschliffen	13.3
TioCem®	rough ground rau geschliffen	12.5
CEM I 42.5 R	ground geschliffen	13.2
TioCem®	ground geschliffen	16.0

tion annually ($> 1000 \mu\text{W}/\text{cm}^2$), it will be capable of breaking down the pollutant emissions from more than 190,000 car-kilometers, assuming an NO_x emission rate of the EURO 4 pollution category and a gasoline-to-diesel engine ratio of 1:1. This calculated figure is, in fact, greatly exceeded in practice, since photocatalysis occurs not only under exposure to direct sunshine, but also, naturally to a reduced extent, under cloudy skies, and under twilight conditions (Fig. 5).

When the many and diverse potential applications are grouped together, it becomes clear that the surface/atmosphere ratio can be increased step-by-step, assuming a not merely sporadic use for refurbishing, repair and construction of new roads, pavements, façades and buildings. In the future, the innovative functional benefit of cement-bound building materials and building products will contribute to significant improvements in the quality of life in our towns and cities.

klasse EURO 4 und ein Verhältnis von Otto- zu Dieselmotoren von 1:1 zu Grunde. Der berechnete Wert wird in der Praxis bei Weitem überschritten, da die Photokatalyse nicht nur bei direkter Sonneneinstrahlung, sondern in verringertem Maße auch bei bewölktem Himmel sowie bei Dämmerung abläuft (Bild 5).

Nimmt man die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten zusammen, wird deutlich: Bei einem nicht nur sporadischen Einsatz zur Sanierung, Instandsetzung und zum Neubau von Straßen, Gehwegen, Fassaden und Gebäuden kann das Oberflächen-Atmosphäre-Verhältnis schrittweise erhöht werden. Die neuartige funktionale Nutzung von zementgebundenen Baustoffen und Bauprodukten trägt dazu bei, die Lebensqualität in unseren Städten in Zukunft deutlich zu verbessern.

Literaturverzeichnis/Literature

- [1] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Stickstoffdioxid (NO_2), Quellen – Emissionen – Auswirkungen auf Gesundheit und Ökosystem – Bewertungen – Immissionen: (<http://www.hlug.de>)
- [2] Fujishima, A.; Hashimoto, K., Watanabe, T.; (1999): TiO_2 Photocatalysis: Fundamentals and Applications, BKC Inc., Tokyo, Japan.
- [3] <http://www.picada-project.com>
- [4] Bolte, G.: Photokatalyse in zementgebundenen Baustoffen: Cement international 3/2005; pp. 92–97
- [5] ISO 22917, Part 1 “Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Test method for air-purification performance of semi-conducting photocatalytic materials – Part 1: Removal of nitric oxide”
- [6] UNI11247 “Determination dell’attività di degradazione di ossidi di azoto in aria de parte di materiali inorganici fotocatalitici”
- [7] Guerrini, G. L.; Peccati, E.: Photocatalytic cementitious roads for depollution: International RILEM Symposium on Photocatalysis, Environment and Construction Materials: October 8–9, 2007, Florence, Italy



HeidelbergCement Technology Center GmbH

Rohrbacher Straße 95

69181 Leimen

Telefon 0 6224-703 424

E-Mail info@htc-gmbh.com

www.heidelbergcement.de

HEIDELBERGCEMENT