

Photokatalytische Reinigung von organisch belasteter Innenraumluft am Beispiel von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

Tobias Schnabel (MFPA Weimar), Daniel Martschoke (Lynatox GmbH), Frank Schütz (MFPA Weimar)

Zusammenfassung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), insbesondere Naphthalin und naphthalinähnliche Verbindungen, stellen eine Untergruppe an Innenraumschadstoffen dar, welche immer mehr an Bedeutung gewinnen. Die photokatalytische Oxidation an titandioxidbasierten Katalysatoren ermöglicht eine effektive, elegante und kostenschonende in-situ Maßnahme zur Sicherstellung der Raumluftqualität. In Laboruntersuchungen und Projektierungen real belasteter Gebäude konnte die Funktion der photokatalytischen Raumluftreinigungssysteme demonstriert werden. Die Kombination von UV-A-LED in abgestimmten Wellenlängen mit hochporösen Titandioxidschichten ermöglicht den energiearmen Abbau von organischen Raumluftschadstoffen, ohne die Notwendigkeit, Filtermaterialien periodisch ersetzen zu müssen.

Einleitung

Erweiterte oxidative Verfahren (AOP-Verfahren) nutzen Hydroxylradikale zur Oxidation von organischen Substanzen, bei welcher die Möglichkeit einer vollständigen Mineralisation zu Wasser, Kohlendioxid und Mineralsalzen besteht [1]. Die Photokatalyse nutzt dabei die halbleitenden Eigenschaften von photosensitiven Materialien, wie

z.B. von Titandioxid. Bei der Belichtung von Titandioxid mit UV-A-Strahlung kommt es zu einer Ladungsträgerseparation im Halbleiter. Die dadurch gebildeten Elektronenlöcher können mit Hydroxidionen Hydroxylradikale bilden. Es gilt als gesichert, dass die Hydroxylradikale die Hauptspezies bei der photokatalytischen Oxidation sind [2]. Die UV-A Strahlung für die Photokatalyse kann dabei durch natürliches Sonnenlicht (solare Photokatalyse) oder künstliche UV-A Strahlung aus Leuchtmitteln bereitgestellt werden [3] (Abbildung 1).

Speziell die Entwicklung von leistungsfähigen UV-A-LED bietet neue Möglichkeiten für photokatalytische Systeme, da diese einen wesentlich besseren Wirkungsgrad als traditionelle Quecksilbermitteldruckstrahler haben. Außerdem verlängert sich dadurch die Lebensdauer der Systeme wesentlich. Weiterhin können hohe Lichtstrahlungsdichten und flexible Anordnungen durch die LED-Technik realisiert werden.

Bei der photokatalytischen Behandlung von Innenraumluft muss das katalytische Material trägergebunden als eine stabile Schicht vorliegen. Dabei sollte die Beschichtung eine hohe Porosität aufweisen, um die Adsorption organischer Moleküle an der katalytischen Beschichtung zu erleichtern [5].

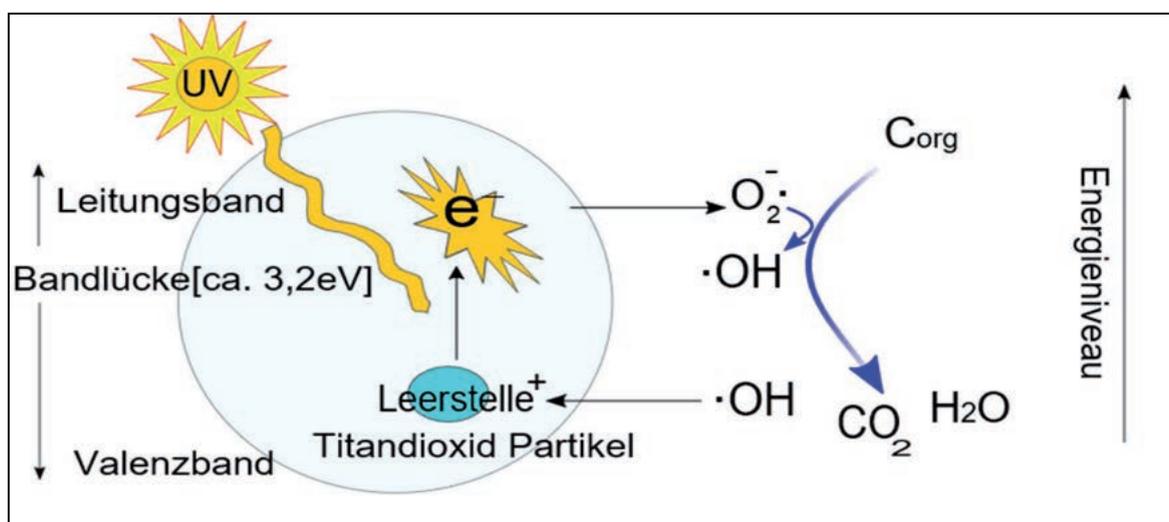


Abbildung 1: Prinzip der photokatalytischen Oxidation [4]

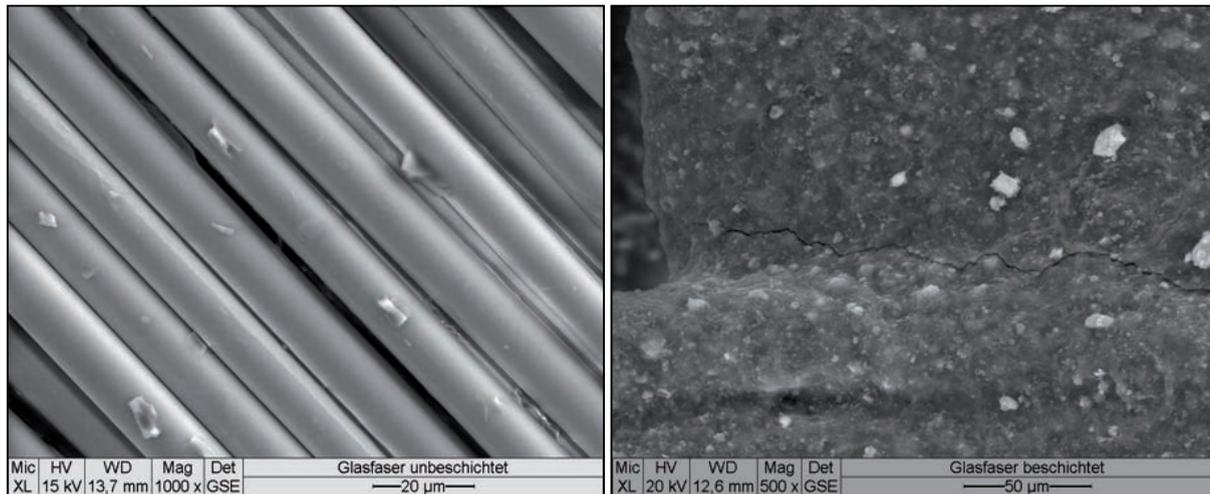


Abbildung 2: Glasfasergewebe ohne (links) und mit photokatalytischer Beschichtung (rechts)

Die photokatalytisch gebildeten, reaktiven Sauerstoffspezies haben nur eine sehr kurze Reichweite und Lebensdauer, so dass nur adsorptiv am Katalysator gebundene organische Verbindungen effizient abgebaut werden können [6].

Die verwendeten Photokatalysatoren sind eine Gemeinschaftsentwicklung der MFPA Weimar an der Bauhaus Universität Weimar und der Lynatox GmbH. Sie zeichnen sich durch eine hohe mechanische Stabilität, große innere Oberfläche und hohe Photoneneffizienz aus.

Die Photoneneffizienz gibt an, wie viele Lichtquanten zum Abbau von einem Molekül einer organischen Verbindung benötigt werden [1].

Die folgenden Abbildungen zeigen die genannten Katalysatoren als Aufnahme eines Rasterelektronenmikroskops. Das Trägermaterial für die Reinluftanwendung ist Glasfasergewebe.

Raumluftbelastung mit polycyclischen Aromaten (PAK)

In den letzten Jahren haben Innenraumbelastungen mit PAK, insbesondere durch Naphthalin und bi- sowie tricyclische naphthalinähnliche Verbindungen in der Innenraumluft erheblich an Bedeutung gewonnen. PAK kommen in verschiedenen Dichtmaterialien vor, welche in der Regel nicht mehr eingesetzt werden dürfen. Dazu zählen Teerpappen, Teeranstriche und teerhaltige Fugenmaterialien [7]. Diese wurden häufig in Typbauten in der ehemaligen DDR verbaut, in Privathäusern wurde Teer bis in die 60er Jahre als

Parkettkleber eingesetzt. Das Umweltbundesamt hat Richtwerte für die Innenraumbelastung mit Naphthalin, Naphthalinderivaten und tricyclischen PAK erarbeitet, wobei der Richtwert 1 bei $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ und der Richtwert 2 bei $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ liegt [8]. Für andere PAK gibt es aufgrund der Schwerflüchtigkeit und der Tatsache, dass die schwerflüchtigen PAK meist an Staubpartikel gebunden sind, keine konkreten Innenraumrichtwerte (außer nach TRGS für Benzo a Pyren) [9]. Die Verbindungen können jedoch bei der Raumluftprobenahme nach VDI 4300 Blatt 2 [10] mitbestimmt werden. Die Richtwerte für Naphthalin sind wie folgt definiert:

Bei einer Konzentration, welche dem Richtwert 1 entspricht, kann nicht von einer gesundheitsschädlichen Auswirkung bei lebenslanger Exposition ausgegangen werden. Bei Richtwert 2 können gesundheitlich nachteilige Effekte nicht mit hinreichender Sicherheit ausgeschlossen werden.

Richtwertüberschreitungen treten häufig nach einer Sanierung von belasteten Gebäuden auf, wenn die Gebäudehüllen abgedichtet und isoliert sowie dichte Fenster verbaut werden, welche den Zwangsluftaustausch der Gebäude blockieren [11].

Laboruntersuchungen zum photokatalytischen Abbau von Naphthalin und 1 Methylnaphthalin

Um den prinzipiellen Abbau von Naphthalin an photokatalytischen Beschichtungen nachzuweisen, wurden Laboruntersuchungen durchgeführt, welche zum einen Aufschluss über den Abbau von Naphthalin und zum anderen über das Auftreten von eventuellen

Reaktionszwischenprodukten geben sollen. Dazu wurden Katalysatorstücke der Größe 1,5 x 3 cm mit 100 µg Naphthalin und 1-Methylnaphthalin beaufschlagt und gasdicht in Headspace Vials eingeschlossen. Danach wurden die Vials mittels UV-A-LED mit 365 nm für 30, 60 und 90 s belichtet und mittels GC-MS im full Scan Mode vermessen. Die Analysenbedingungen waren wie folgt:

- Agilent 5890 GC mit 5973 MSD
- Full Scan Messung mit NIST Datenbankauswertung 20 – 500 m/z
- 280 °C Injektortemperatur
- Säulentemperaturgradient von 35 °C bis 280 °C
- Solvent Cut 1,8 min
- Headspace Temperierung bei 80 °C für 30 min
- Injektionsvolumen 250 µl

Jeweils 10 µl des Naphthalins und 1-Methylnaphthalins wurden als Cyclohexanlösung auf die Katalysatoren gegeben. Zusätzlich wurde eine 10 µl Blindprobe des Cyclohexans auf einen separaten Katalysator gegeben, wobei Spuren von Cyclohexanon nachgewiesen werden konnten. Diese wurden auch bei den anderen Katalysatormessungen detektiert. Somit ist das gefundene Cyclohexanon kein Abbauprodukt des Naphthalins, sondern eine Verunreinigung des Lösungsmittels. Nachfolgende Grafik zeigt das Chromatogramm der Messungen mit Naphthalin.

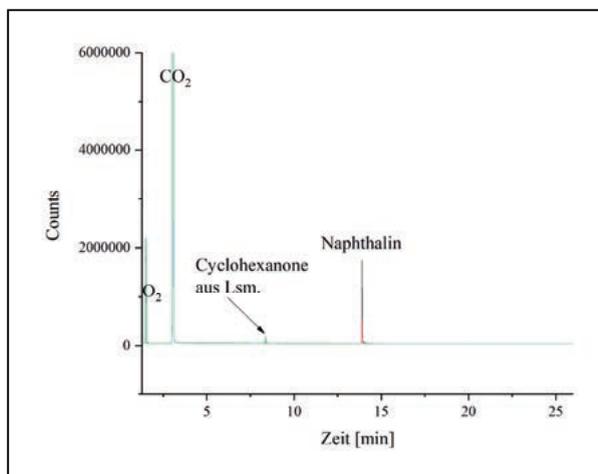


Abbildung 3: Übersichtschromatogramm der Messungen des Naphthalinabbaus

Bei der genaueren Betrachtung des Naphthalinpeaks zeigt sich, dass die komplette Menge bereits nach einer Belichtungszeit von 90 s abgebaut wurde. Da keinerlei Spuren von Zwischenprodukten des Abbaus nachgewiesen werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die Umsetzung vollständig zu Kohlendioxid und Wasser erfolgt ist.

Folgende Abbildung zeigt die Änderung des Naphthalinpeaks mit steigender Belichtungszeit. Beim Versuch mit 1-Methylnaphthalin konnte ein geringfügig langsamerer Abbau beobachtet werden. Die gesamte Menge wurde erst nach 90 s abgebaut. Folgende Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung der Peakfläche bei Belichtung:

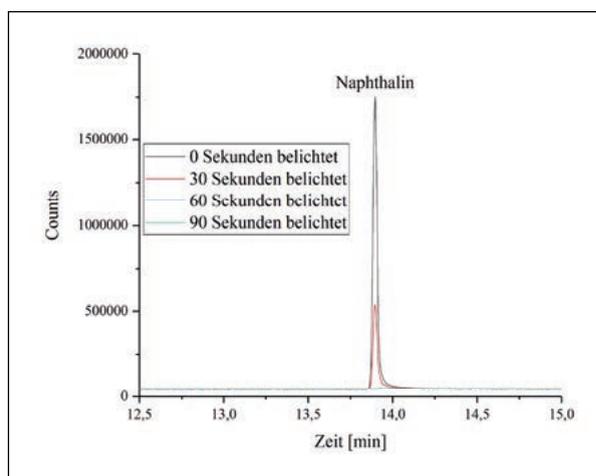


Abbildung 4: Entwicklung des Naphthalinpeaks mit steigender Belichtungszeit

Bei den Versuchen mit 2-Methylnaphthalin konnten keine Reaktionsnebenprodukte detektiert werden.

Umsetzung der Technologie in technische Systeme zur Raumluftreinigung und Erprobung in real belasteten Gebäuden

Um die Technologie für die Reinigung von belasteter Innenraumluft zu nutzen, wurden Raumluftreinigungsgeräte mit photokatalytischen Luftbehandlungsmodulen entwickelt. Die Raumluftreiniger sind als panelartige Module für eine Montage an Wand oder Decke gestaltet worden. Bei der Deckenmontage können die Luftreiniger als Beleuchtungsmodul genutzt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen beide Varianten:

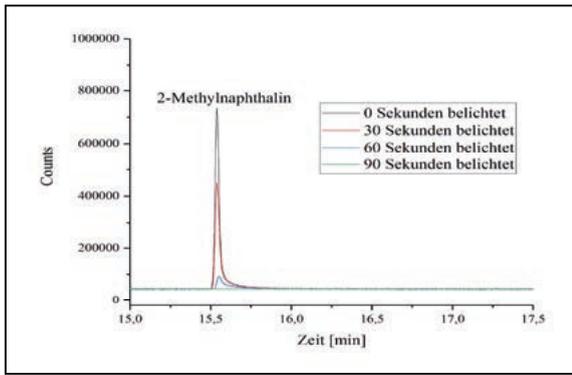


Abbildung 5: Entwicklung des 2-Methylnaphthalin-peaks mit steigender Belichtungszeit



Abbildung 6: Lynatox Raumlufreiniger in Wand- und Deckenausführung

Die zu reinigende Raumluft wird mittels vier Brushlesslüfter durch den flächig angeordneten Katalysator mit einer Größe von ca. 55 x 75 cm gesaugt. Durch einen Staubfilter am Lufteinlass

werden große Partikel vom Katalysator ferngehalten. Die Beleuchtung des Katalysators erfolgt mittels 20 UV-A LED mit einer Gesamtleistung von 36 W, die Lüfter haben eine elektrische Leistung von ca. 4 W. Somit liegt die Gesamtleistung des Raumlufreinigungsgerätes bei gerade einmal 40 W, was bei einem Dauerbetrieb und einem Preis von 0,25 € je kWh jährliche Stromkosten von 87,60 € verursacht. Die Geräte sind für Raumflächen von 25 m² (Annahme: 2,5 m Deckenhöhe) bei einer Überschreitung von Richtwert 2 ausgelegt, wenn die PAK Konzentration dauerhaft unter Richtwert 1 abgebaut werden soll.

Projektierung in real belasteten Gebäuden

Die Geräte wurden bereits mehrfach im Feldtest erprobt. Exemplarisch sollen zwei Projektierungen mit unterschiedlichen Rahmenbedingungen vorgestellt werden, zum einen ein Test in einem belasteten Klassenraum, zum anderen eine Erprobung in zwei belasteten Büroräumen.

Der belastete Klassenraum hatte ein Raumvolumen von ca. 200 m³. Somit war es notwendig, zwei Raumlufreiniger an den jeweiligen Fensterfronten des Raumes zu installieren. Die Ausgangsbelastung wurde durch drei unabhängige Messungen in einem Konzentrationsbereich zwischen 13 und 16 µg/m³ ermittelt. Kontaminationsquellen waren teerhaltige Sperrschichten unter der Estrichdecke. Die Geräte wurden permanent über einen Zeitraum von sechs Monaten betrieben. Wöchentlich wurde eine Raumlufprobe nach VDI 4300-2 genommen und analysiert. Dabei wurde das gleiche Probenahmeregime wie in den vorangegangenen Untersuchungen durchgeführt, wobei der Klassenraum für 5 min gelüftet wurde und nach einer Zeit von 45 min mit geschlossenen Fenstern die Probenahme erfolgte. Dieses Regime soll eine Pausenlüftung des Klassenraums während einer 5 min Pause simulieren. Das Monitoring der PAK-Konzentrationen in dem Raum mit zwei Raumlufreinigern wurde im Zeitraum vom Oktober 2017 bis April 2018 mit wöchentlichen Messungen (außer in den Ferien) durchgeführt. Bei den Messungen wurden nur die Substanzen Naphthalin, 1- und 2-Methylnaphthalin gefunden. Die Ergebnisse sind in der folgenden Grafik dargestellt:

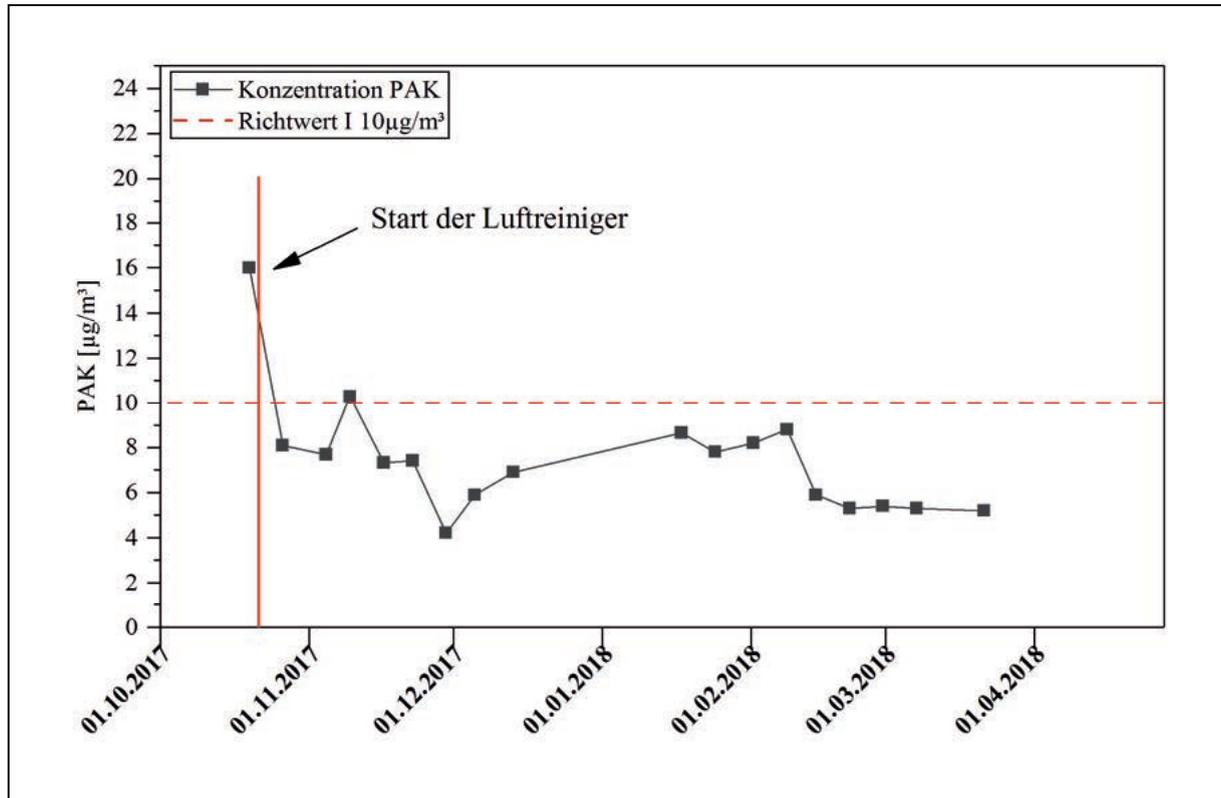


Abbildung 7: Entwicklung der PAK Konzentrationen in dem projektierten Klassenzimmer

Die ermittelte Grundbelastung zwischen 13 und 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ konnte mittels der Luftreiniger nachhaltig unter den Richtwert 1 von 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gesenkt werden. Zum Ende der Messkampagne konnte ein stabiler Wert von ca. 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht werden. Die anfänglichen Schwankungen der Konzentration kann mit Naphthalin in Möbeln und Tapeten erklärt werden, welches bei Temperaturschwankungen stark verdunstet ist. Je länger die Luftreiniger betrieben wurden, desto stabiler gestalteten sich die Messwerte.

Die zweite Projektierung fand in einer öffentlichen Einrichtung statt, in denen eine unvollständig entfernte Teerschicht unter einem aufgeständerten Fußboden zu erhöhten PAK Konzentrationen in der Raumluft führt. Hier konnten neben den bi- und tricyclischen PAK auch höher siedende Verbindungen dieser Stoffklasse nachgewiesen werden. Beim untersuchten Raum handelte es sich um einen Büroraum mit einem Volumen von 50 m^3 mit einer hohen Gesamtbelastung. Der Raum wurde bei dieser Projektierung als Batchreaktor betrieben. Dabei wurde das Heizungsthermostat auf einen festen Wert (Raumtemperatur um 22 °C) eingestellt und der Raum

verschlossen gehalten, bis sich eine stabile Temperatur eingestellt hatte. Danach wurde eine Raumluftprobe (VDI 4300-2) entnommen, die die Ursprungsbelastung des Raums aufzeigen soll. Die Grundbelastung lag dabei bei ca. 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Direkt nach der Probenahme wurde der Raumluftreiniger in Betrieb genommen und wöchentlich eine Raumluftprobe analysiert. Der Raum wurde dabei zwischen den Probenahmen weder betreten noch gelüftet. Somit wurde die größtmögliche Belastungssituation während des Testbetriebs simuliert. Nach Beendigung der Testmessungen wurde der Raumluftreiniger ausgeschaltet und eine Woche später erneut eine Raumluftmessung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgender Grafik dargestellt:

Bereits eine Woche nach dem Start des Luftreinigungsgeräts sanken die Messwerte unter den Richtwert 1 und blieben die nächsten 4 Wochen unter dem Richtwert, nach Ausschalten des Luftreinigers stiegen die Konzentrationen wieder über den Richtwert 1.

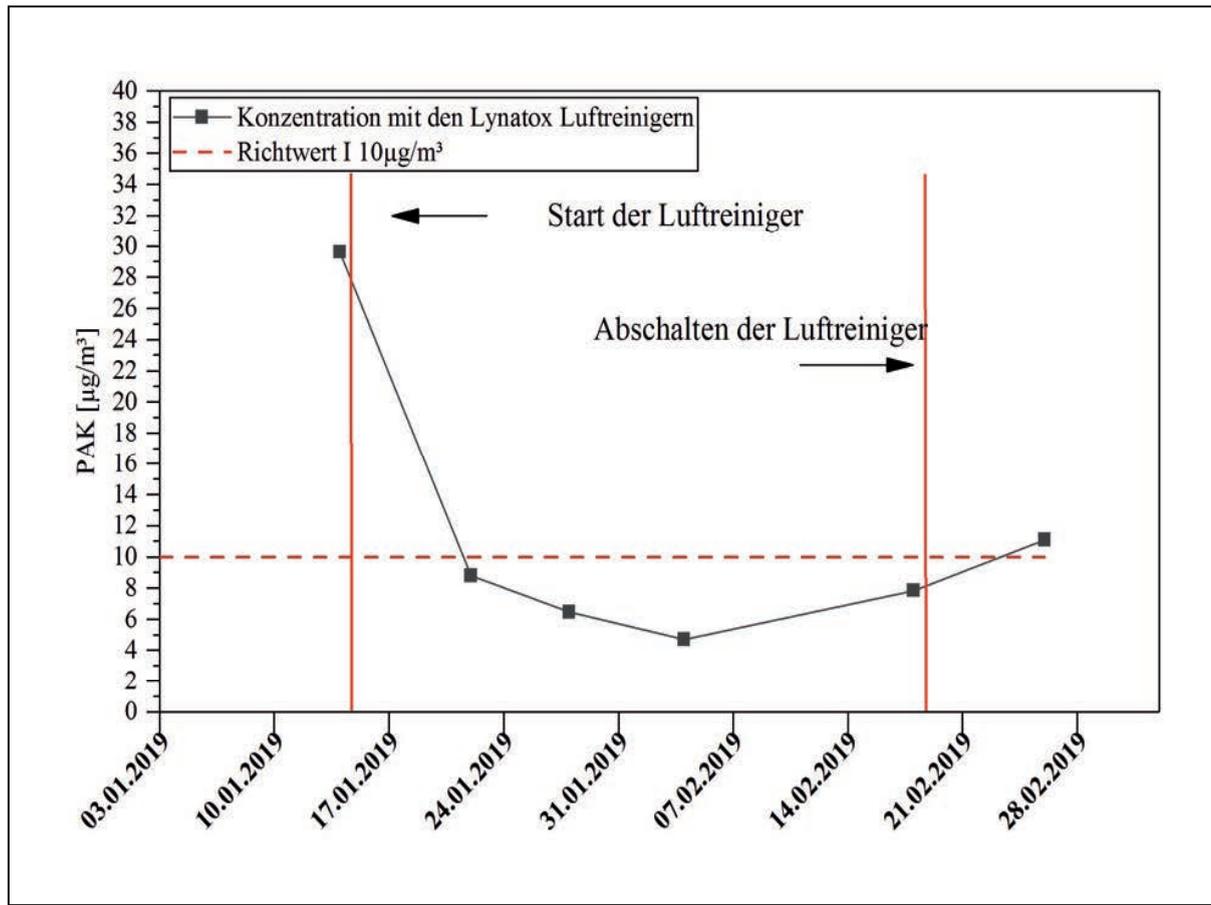


Abbildung 8: Entwicklung der PAK Konzentrationen in dem projektierten Büro

Fazit und Ausblick

Die photokatalytische Oxidation hat sich als effektives und effizientes Mittel zum Abbau von PAK in Innenraumluft empfohlen. Es konnte ebenso experimentell erwiesen werden, dass der Abbau von Naphthalin und naphthalinähnlichen Verbindungen ohne messbare Reaktionsnebenprodukte verläuft.

Die aus jahrelanger Forschung sowie den Feldtests entwickelten Luftreinigungsgeräte erbringen eine hohe Reinigungsleistung im relevanten Konzentrationsbereich. Die dazu benötigte elektrische Leistung beläuft sich lediglich auf ca. 40 W. Langzeitprojektierungen in unterschiedlich belasteten Gebäuden konnten darüber hinaus die dauerhafte Reinigungsleistung der Geräte aufzeigen.

Autorendaten

Tobias Schnabel, Frank Schütz
 Tobias.schnabel@mfpa.de
 03643-564751
 MFPA Weimar

Coudraystraße 9
 99423 Weimar

Daniel Martschoke, Lars Matting
 Daniel.Martschoke@lynatox.de
 Lars.Matting@Lynatox.de
 Lynatox GmbH
 Suhler Straße 11
 99885 Ohrdruf

Literaturverzeichnis

- [1] H. Kisch, (2015): *Semiconductor Photokatalysis-Principles and Applications*. Wiley VCH.
- [2] Peñafiel Ayala R. Photokatalytische Behandlung von biologisch schwer abbaubaren Wasserverunreinigungen mit Titandioxid und simuliertem Sonnenlicht. Dissertation. Berlin: Technische Universität Berlin; 2002.
- [3] Lindner M. Optimierung der photokatalytischen Wasserreinigung mit Titandioxid: Festkörper- und

Oberflächenstruktur des Photokatalysators. Dissertation. Hannover: Universität Hannover; 1997.

[4] Pitre, S. ; Yoon, T. ; Scaiano, T. : Titanium Dioxide Visible Light Photocatalysis: Surface Association Enables Photocatalysis with Visible Light Irradiation. In: Chem. Commun., Nr. 53, S. 4335—4338.

[5] Wedler, G.; Freund, H.-J.: Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 7. Auflage. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018. – ISBN 9783527346110.

[6] Pichat, P. (Hrsg.) ; Lu, M. (Hrsg.): Photocatalysis and waterpurification. Weinheim: Wiley VCH Verlag GmbH Co. KgAa, 2013. – ISBN 9783527331871.

[7] Köhler M., Weis N., Zorn C. Luftgetragene PAK-Belastungen in Innenräumen – Vorkommen, Quellen und Bewertung. Bericht; 2004.

[8] Ad-hoc Arbeitsgruppe Innenraumluftverunreinigungen. Richtwerte für naphthalin und naphthalinähnliche Verbindungen. Bundesgesundheitsblatt; 56:1448–1459, 2013.

[9] TRGS 900, BArBl Heft 1/2006 S. 41-55 Zuletzt geändert und ergänzt: GMBI 2019 S. 117-119 [Nr.7] (v. 29.03.2019).

[10] Verein Deutscher Ingenieure. VDI Messen von Innenraumluftverunreinigungen – Messstrategie für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD), Polychlorierte Dibenofurane (PCDF) und polychlorierte Biphenyle (PCB). Berlin: Beuth Verlag; 1997.

[11] Amai H, Novoselac A. Experimental study on air change effectiveness in mixing ventilation. Build Environ. 2016; 109:101–111.

Vergleichende dynamische Bildanalyse mittels FlowCam® zur Bestimmung der Anzahl von entstehenden Partikeln während des Wasserkochens in verschiedenen Wasserkochern

Michael Toni Sturm, Sven Kluczka, Axel Wilde, Katrin Schuhen

Abstract

In vielen Kunststoff-enthaltenen Alltagsprodukten werden durch mechanische, thermische oder sonstige Einflüsse kleinste Kunststoff-Partikel generiert und gelangen auf verschiedenen Transportwegen in die Umwelt. Diese Partikel haben nicht nur eine lange Lebensdauer, sondern können im Ökosystem nur sehr langsam abgebaut werden. Schädigungen von Mensch und Tier sind möglich, wenn Partikel beispielsweise über die Nahrung aufgenommen werden. Anhand von Wasser-Untersuchungen vor und nach dem Aufkochen in Kunststoff-basierten Wasserkochern im Vergleich zu einem Glaswasserkocher wurden die Anzahl entstehender Partikel bestimmt. Die Ergebnisse werden in diesem Paper diskutiert

1 Einleitung

Viele Alltagsgegenstände bestehen teilweise komplett oder in Teilen aus Kunststoffen (Umweltbundesamt 2017). Während der private und gewerbliche

Endverbrauch von Kunststoffen als „reines“ Kunststoffprodukt (z.B. Verpackung) oder als Teilkomponente eines Systems (z.B. Automobil) 2015 in Deutschland noch ca. 12,06 Mio. t, stieg der Wert 2017 bereits auf ca. 14,3 Mio. t (Consultic et al. 2016, Hüthig GmbH 2017, Conversio Market & Strategy GmbH 2018). Weltweit sind ähnliche Anstiege in Produktion und Verarbeitung von Kunststoffen zu verzeichnen (Abbildung 1). Der am häufigsten hergestellte und verarbeitete Kunststoff ist neben Polypropylen, Polyethylen, das beispielsweise in Plastiktüten oder Mülltonnen steckt (PlasticsEurope 2016). Kunststoffe entstehen durch spezielle chemische Verfahren. Einer der wichtigsten Rohstoffe ist dabei das Erdöl. Je nach Zutaten und Begleitumständen dieser chemischen Verfahren kann der Kunststoff am Ende verschiedene Eigenschaften haben, die reichen von elastisch, hitzebeständig bis hin zu bruchfest (PlasticsEurope 2016). Wenn Kunststoffe Abbaureaktionen eingehen, entsteht Mikroplastik,