

# Verfahren zur Vermeidung von Schadstoffemissionen von PCP-/DDT-belastetem Holz durch Plasmabehandlung

## Methods to avoid contaminant emissions from PCP/DDT-contaminated timber by plasma treatment

### Projektleiter

#### Project leader:

Dr. Martin Fischer

### Projektbearbeiter

#### Persons in charge:

Dr. Sven Gerullis  
(Innovent e. V.),  
Ines Großer,  
Anne Fieber,  
Phillipp Metzner,  
Ulrike Neubert

### Fördermittelgeber

#### Co-funded by:

BMWi (IGF)

### Projektpartner

#### Project partner:

Innovent e. V.  
Technologieentwicklung,  
Jena

### AUSGANGSSITUATION UND ZIELSTELLUNG

Die Analytik tiefenabhängig entnommener Holzproben von vor mehreren Jahrzehnten mit Holzschutzmitteln behandelten Dachsparren zeigt wiederkehrend, dass insbesondere das in Ostdeutschland am häufigsten verwendete DDT in der Rand-/Oberflächenzone konzentriert ist (Abb. 1). Eine Entfernung der Schadstoffe aus diesem Bereich würde somit bereits eine sehr deutliche Verbesserung erbringen, da zum einen das Schadpotential reduziert wird und zum anderen die Emissionsrate in die Raumluft sinkt. Somit wurde als Ziel des Projektes die Entwicklung einer Methode zur Dekontaminierung mit den gesundheitsschädigenden Organochlorpestiziden DDT und PCP belasteter, verbauter Massivhölzer aus deren Rand-/Oberflächenzone formuliert. Hierfür war die Anwendung und Fortentwicklung der Technologie des Atmosphärendruckplasmas vorgesehen, da in vorangestellten Untersuchungen bereits hohe Abreicherungen an DDT erreicht werden konnten. Weiterhin sollte der hierdurch erreichte Reinigungseffekt zum Aufbau einer Emissionssperre für die Absenkung der Holzschutzmittel-Emissionen in die Innenraumluft auf Richtwerte I (Sanierungszielwerte) genutzt werden.

### INITIAL SITUATION AND OBJECTIVE

The analysis of wood samples taken from different depths in rafters that had been treated with wood preservatives several decades ago repeatedly shows that DDT, which was most frequently used in eastern Germany, is concentrated in the edge/surface zone (Fig. 1). Removing the pollutants from this area would therefore already yield very beneficial improvement, since on the one hand the pollutant potential is reduced and the emission rate into the indoor air, on the other, decreases. Thus, the goal of the project was defined to develop a method for decontaminating solid woods contaminated with the harmful organochlorine pesticides DDT and PCP from their edge/surface zone. For this purpose, the application and further development of atmospheric pressure plasma technology was planned, since high depletion rates of DDT could already be achieved in previous investigations. Furthermore, the cleaning effect achieved thereby was to be used to set up an emission barrier for reducing wood preservative emissions into the indoor air to reference values I (remediation target values).

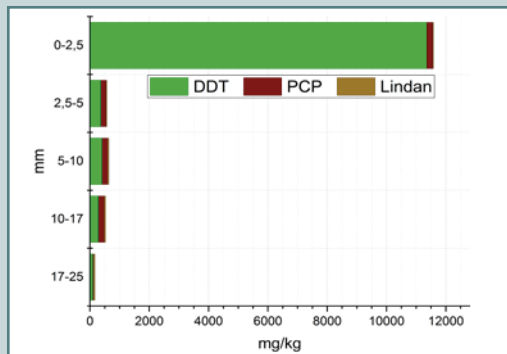


Abb. 1: Gehalte an Organochlorpestiziden eines historischen Dachsparrens in Abhängigkeit von der Probenahmetiefe

Fig. 1: Contents in organochlorine pesticides held in a historical rafter depending on the depth of sampling

## VORGEHENSWEISE

Zur Durchführung der Projektaufgaben erfolgte zunächst die Entwicklung einer Labormethode zur Herstellung definiert mit DDT bzw. PCP beaufschlagter Prüfkörper. Nachdem mehrere Varianten druckloser Wirkstoffeinbringung keine vollkommene Durchdringung der Holzprüfkörper erbrachten, konnte dies mit einem Vakuum-Druck-Zyklus für unterschiedliche Abmessungen von Prüfkörpern aus Buchenholz realisiert werden. Ein nachfolgender Schwerpunkt waren der Aufbau und die Optimierung einer Plasmabehandlungsvorrichtung mit Variationsmöglichkeiten verschiedener technischer Parameter. Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wurde der Chlorgehalt als Maß für den Gehalt an Organochlorpestiziden auf den behandelten Holzoberflächen ermittelt. Zusätzlich wurden DDT und PCP in Hobelproben (Dicke 0,5 mm) mittels Gaschromatografie bestimmt.

## ERGEBNISSE

In den mit der Plasmaanlage (Abb. 2) praktizierten Untersuchungen wurden definiert mit DDT bzw. PCP imprägnierte Buchenkantholz unter Variation des Plasmagases (Luft, Argon oder Stickstoff), der Oberflächen-

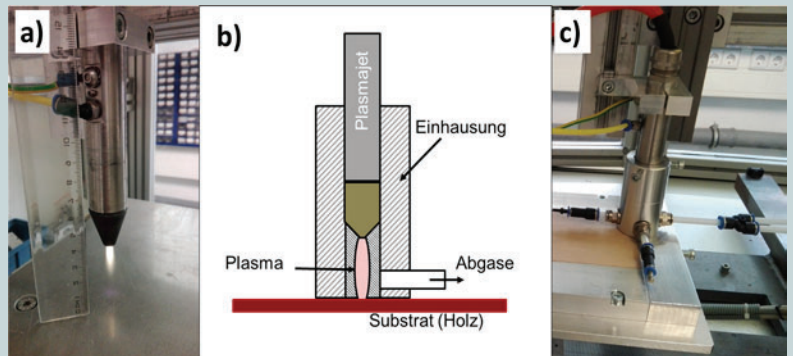


Abb. 2: a) T-Spot-Plasmasystem, b) schematischer Aufbau der Behandlungskammer, c) Behandlungskammer mit Probestisch

Fig. 2: a) T-spot plasma system, b) schematic setup of a treatment chamber, c) treatment chamber with sample stage

## APPROACH

For carrying out the project task, a laboratory-scale method to generate specimens contaminated with DDT or PCP in a defined way had to be developed first. After several variants of non-pressurised application of agents had not yielded thorough penetration of the wood samples, it could be achieved by using a vacuum-pressure cycle for different dimensions of beech samples.

Subsequently, emphasis was on the setup and optimisation of a plasma-treatment appliance with options varying several technical parameters. By means of X-ray fluorescence analysis, the chlorine content on the treated timber surfaces was determined as reference for the amount of organochlorine pesticides contained. In addition, DDT and PCP were determined in planing shavings (0.5 mm in thickness) by means of gas chromatography.

## RESULTS

In the investigations carried out with the help of the plasma facility (Fig. 2), beech scantlings that had been impregnated in a defined way with DDT or PCP, respectively, were plasma-treated by varying the plasma gas (air, argon or nitrogen), the surface temperature of the

temperatur des Holzes (80....130 °C), der Anzahl an Behandlungszyklen sowie der Verfahrensgeschwindigkeiten plasmabehandelt. In den sich anschließenden analytischen Untersuchungen konnte der Nachweis erbracht werden, dass unter optimalen Plasma-behandlungen Abreicherungen der Wirkstoffe aus der Rand-/Oberflächenzone bis ca. 95 % erreichbar sind.

Weiterhin wurden die während der Plas-mabehandlung entstehenden gasförmigen Komponenten auf verschiedenen Medien aufgefangen und anschließend analysiert. Ziel war es, auftretende Reaktionsmecha-nismen aufzuklären, insbesondere also den chemischen Abbau der Wirkstoffe und auch Kondensationsreaktionen zu erfassen. Ins-besondere wurde nachgewiesen, dass un-ter verschiedensten Versuchsbedingungen keine polychlorierten Dioxine und Furane gebildet werden, was für die praktische An-wendbarkeit des Plasmaverfahrens für die Dekontaminierung spricht. Allerdings konnte die Zusammensetzung der entstehenden Produktgemische nicht vollständig aufge-klärt werden, da einige Probenahmemedien von den im Plasma gebildeten reaktiven Ga-sen (Ozon, Stickoxide) zerstört werden oder aber durch verflüchtigte Holzinhaltstoffe beeinträchtigt wurden. Ein weiteres Ergeb-nis dieser Gasbeprobungen war, dass die Verwendung eines reduzierend wirkenden Gasgemisches mit 5%igem Wasserstoffanteil in Verbindung mit Wasser zu einer Verminder-ung der Konzentration an Organochlor-pestiziden im Abgas um bis zu 70 % führen kann.

Parallel durchgeführte Untersuchungen zur Zerstörung der Wirkstoffe mit reduzierenden Chemikalien in Verbindung mit über-gangsmetallbasierten Katalysatoren in flüs-siger Phase fanden in Abwesenheit von Holz statt. Hierbei kommt es teilweise zu vollstän-diger Eliminierung von DDT bzw. PCP, doch bleibt die Übertragung der erfolgreichsten Reaktionssysteme auf Holz derzeit noch eine Herausforderung, da dies eine Begrenzung mehrerer Parameter bedingt.

wood (80....130 °C), the number of treatment cycles as well as processing speed. It could be proven in the subsequent analytical in-vestigations that optimum plasma treatment can bring about depletion of up to 95 % of agents from the edge/surface zones.

Moreover, the gaseous components pro-duced during the plasma treatment were captured on various media and subsequently analysed. The aim was to unravel reaction mechanisms that occur, i.e., to ascertain the chemical degradation of the active sub-stances and also condensation reactions. It was especially demonstrated that no poly-chlorinated dioxins and furans are formed under a wide variety of experimental con-ditions, which speaks for the practical ap-plicability of the plasma process for decon-tamination. However, the composition of the resulting product mixes could not be fully determined, as some sampling media were destroyed by the reactive gases formed in the plasma (ozone, nitrogen oxides) or were affected by volatilised wood constituents. Another result of these gas samplings was that the use of a reducing gas mix with 5 % hydrogen in combination with water can lead to a reduction of the concentration of organochlorine pesticides in the exhaust gas by up to 70 %.

Parallel investigations on the destruction of the active substances with reducing chemi-cals in combination with transition metal-based catalysts in liquid phase took place in the absence of wood. In some cases, DDT and PCP were completely eliminated, but trans-ferring the most successful reaction systems to wood is still a challenge at present, as this requires limiting several parameters.

Tab. 1: Parameter für ein praxisrelevantes Dekontaminationsverfahren mittels Atmosphärendruckplasma

Tab. 1: Parameters for a practice-relevant decontamination method by means of atmospheric pressure plasma

Plasmaquelle Plasma source	Linien- oder Flächenquelle für Behandlung der Oberflächen in einem vertretbaren Zeitaufwand Line or area source for treating the surfaces within reasonable time
Prozessgas Process gas	Luft, bereitgestellt durch einen Kompressor, damit baustelleneeignet Air, provided by a compressor, thus suitable for building sites
Behandlungszeit Treatment time	5 min/m <sup>2</sup> bei einer aktiven Behandlungsfläche von 10 cm <sup>2</sup> 5 min/m <sup>2</sup> at an active treatment surface of 10 cm <sup>2</sup>
Absaugung Exhaustion	Einsatz einer Absaugeinrichtung für Abluft/Abgas mit Aktivkohlefilter Use of an exhaust system for exhaust air/gas, with an activated carbon filter
Oberflächentemperatur Surface temperature	bei aktiver Plasmaeinwirkung zwischen 100 °C und 150 °C At active plasma exposure between 100 °C and 150 °C
Holztemperatur Wood temperature	maximale Oberflächentemperatur bei 80 °C Maximum surface temperature at 80 °C
Luftfeuchte Humidity	regulierbar, Möglichkeit der Zudosierung von wässrigen Lösungen für die Erhöhung der chemischen Zerstörung von den Wirkstoffen im Plasma Adjustable, possible addition of aqueous solutions for increasing the chemical destruction of the active substances in the plasma
Arbeitsschutz Work safety	Aufsatz für Plasmaquelle zur Abdichtung und Absaugung der Plasma-behandlungsprodukte Dome for the plasma source for sealing and sucking off the plasma-treatment products

Aus den Ergebnissen leiten sich Eckpunkte, Randbedingungen und Parameter für den Praxiseinsatz ab (Tab. 1).

Die Applikation unterschiedlicher Typen von Beschichtungssystemen auf mittels Plasma dekontaminierte Kanteln erbrachte initial um mehr als 80 % reduzierte Emissionen von DDT und PCP. Zum Einsatz kamen hier verschiedenste Formulierungen gewerblich verwendeter Systeme sowie auch von Versuchsprodukten der Projektpartner auf Basis von Polyacrylaten, Polyurethanen und UV-Lacken (wasserbasiert bzw. 100 % Systeme, mit bzw. ohne Zusätze an Füllstoffen). Die Emissionsprüfungen selbst erfolgten mittels modifizierter Gasanalyseapparatur bei 30 °C und 50 % relativer Luftfeuchte jeweils nach Plasmabehandlung und im Anschluss an die Aushärtung der Beschichtung. Den Ergebnissen nach wirken grundsätzlich alle verwendeten Systeme deutlich emissionsmindernd, wobei bestimmte Füllstoffe einen zusätzlichen Effekt aufweisen.

Cornerstones, marginal conditions and parameters can be derived from the results for practical use (Tab. 1).

The application of different types of coating systems on plasma-contaminated scantlings yielded emissions of DDT and PCP reduced by more than 80 % in a first step. Most varied formulations of commercially used systems and test products based on polyacrylates, polyurethanes and UV lacquers (aqueous or 100 % systems, with or without filler additives) in use by project partners) were applied. The emissions themselves were tested by a modified gas analyser at 30 °C and 50 % relative humidity each after plasma treatment and following the curing of the coating. According to the results, principally all systems used have an emission-reducing effect, whereas certain fillers show an additional effect.