
Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Überprüfung eines mathematischen Modells zur Berechnung von
Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

B. Meyer, D. Greubel, R. Marutzky;
Fraunhofer WKI, iVTH

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Themen der Präsentation

- Ausgangssituation
- Versuchsplanung: Methoden und Material
- Ergebnisse
- Mathematische Auswertung
- Beispiele
- Zusammenfassung

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: Kammerprüfverfahren

EN 717-1

JIS A 1901

ISO 12460-1:2007

EN ISO 16000-9



GOST – New draft
(GOST 30255)

ASTM E 1333

ASTM D 6007

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: Kammerprüfverfahren – Parametervarianten

7 verschiedene Kammer-Methoden -
Variationen der Prüfparameter in Bezug auf:

23°C

28°C

25°C

45% 50%

N/L=1

N/L= 0,357

N/L=0,5

N/L=0,278

- Temperatur
- relative Luftfeuchte
- **Raumbeladung** (*Produktbeladungsrate*)
- **Luftwechselzahl**
- (*Konditionierung | Prüfzeit | Probenahme |
Bewertung: Formaldehyd, VOC*)

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: Kammerprüfverfahren – Parametervarianten (1)

Parameter	EN 717-1	EN ISO 16000-9	ISO 12460-1: 2007	GOST – New draft (GOST 30255)	
Temperatur	(23 ± 0,5)	(23 ± 2)	(23 ± 0,5)	(23 ± 0,5)	[°C]
Rel. Luftfeuchte	(45 ± 3)	(50 ± 5)	(50 ± 3)	(50 ± 3)	[%]
Luftwechselrate	(1 ± 0,05)	0,5	1	1	[h ⁻¹]
Produkt Beladungsrate	(1 ± 0,02)	Siehe Anhang B (informativ): Bodenbelag: 0,402 Wandfläche: 1,379 Dichtungsmaterialien: 0,0115	1	1 Fußboden: 0,4	[m ² / m ³]

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation Kammerprüfverfahren – Parametervarianten (2): USA/Japan

Parameter	ASTM E 1333	ASTM D 6007	JIS A 1901	
Temperatur	(25 ± 1)	(25 ± 1)	(28 ± 1)	[°C]
Rel. Luftfeuchte	(50 ± 5)	(50 ± 5)	(50 ± 5)	[%]
Luftwechselrate	(0,5 ± 0,05)	wie ASTM E 1333: (0,5 ± 0,05) <u>ODER</u> variabel – gemäß Q/A Verhältnis	(0,5 ± 0,05)	[h ⁻¹]
Produkt Beladungsrate	Je nach Art des Holzwerkstoffes Spanplatte / Sperrholz: 0,43 MDF/Dünn-MDF: 0,26	Beladungsraten gemäß E 1333 <u>ABER auch:</u> Möglichkeit der Änderung aufgrund variabler Q/A Verhältnisse	1	[m ² / m ³]

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

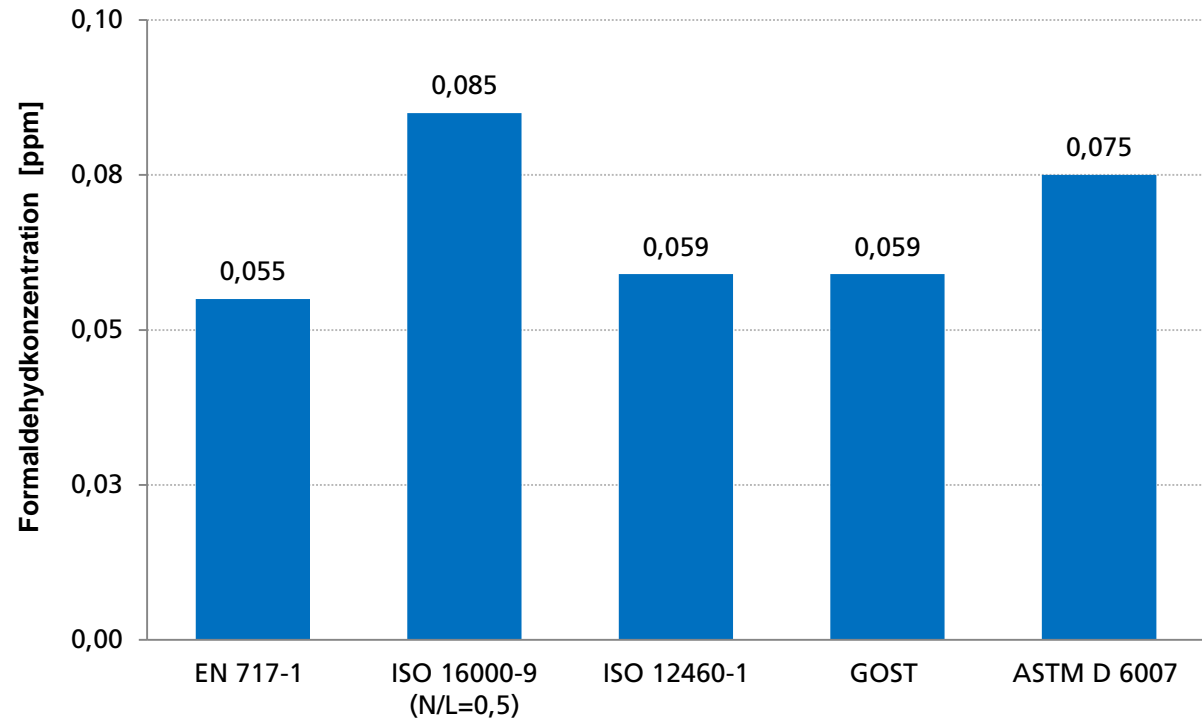
Ausgangssituation: Kammerprüfverfahren – unterschiedliche Ergebnisse

Prüfkammer-Volumen: 1 m³

Beispiel:
„Probe 1“

Spanplatte,
unbeschichtet

Messergebnis:
0,055 ... 0,085 ppm



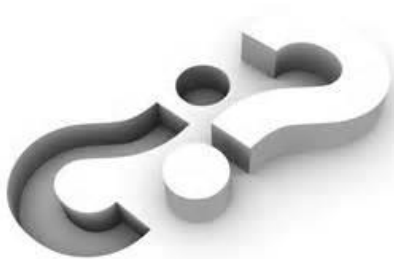
Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: Prüfung | Bewertung | Berechnung?



- Globaler Markt:
Holzwerkstoffe sollen den Formaldehyd-Anforderungen verschiedener Länder entsprechen
- Modifizierung von Leimen/Produktionsparametern =
Auswirkungen auf die Formaldehydabgabe

Fragen:



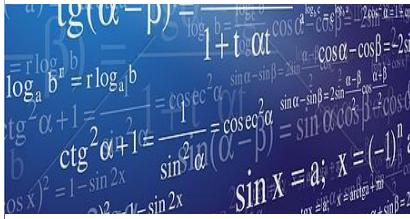
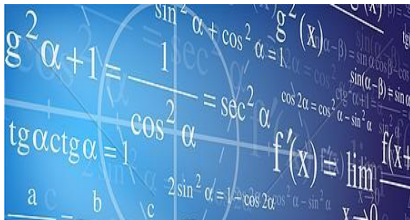
- Einschätzung der Formaldehydabgabe in einer beliebigen Prüfkammer berechenbar oder muss zwangsläufig eine Prüfung erfolgen?
- Sind bekannte Rechenmodelle auch auf die heutigen modifizierten Platten anwendbar?

Seite 8

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: bekannte Rechenmodelle (1)

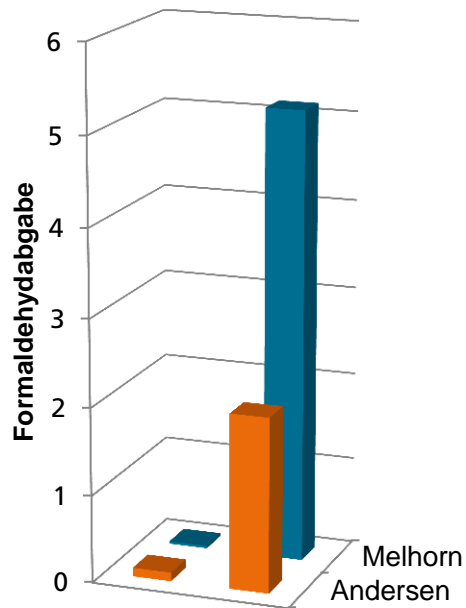
Bekannte mathematische Berechnungsmodelle für die Formaldehydkonzentration in der Raumluft:



- Mathematisches Rechenmodell nach I. Andersen, Gunnar R. Lundquist und Lars Molhave „Liberation of formaldehyde from particleboard. A mathematical model“, veröffentlicht 1974 (bekannt als „Andersen-Gleichung“)
- Mathematisches Rechenmodell nach Mehlhorn, L.: Normierungsverfahren für die Formaldehydabgabe von Spanplatten, veröffentlicht 1986

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Ausgangssituation: bekannte Rechenmodelle (2)

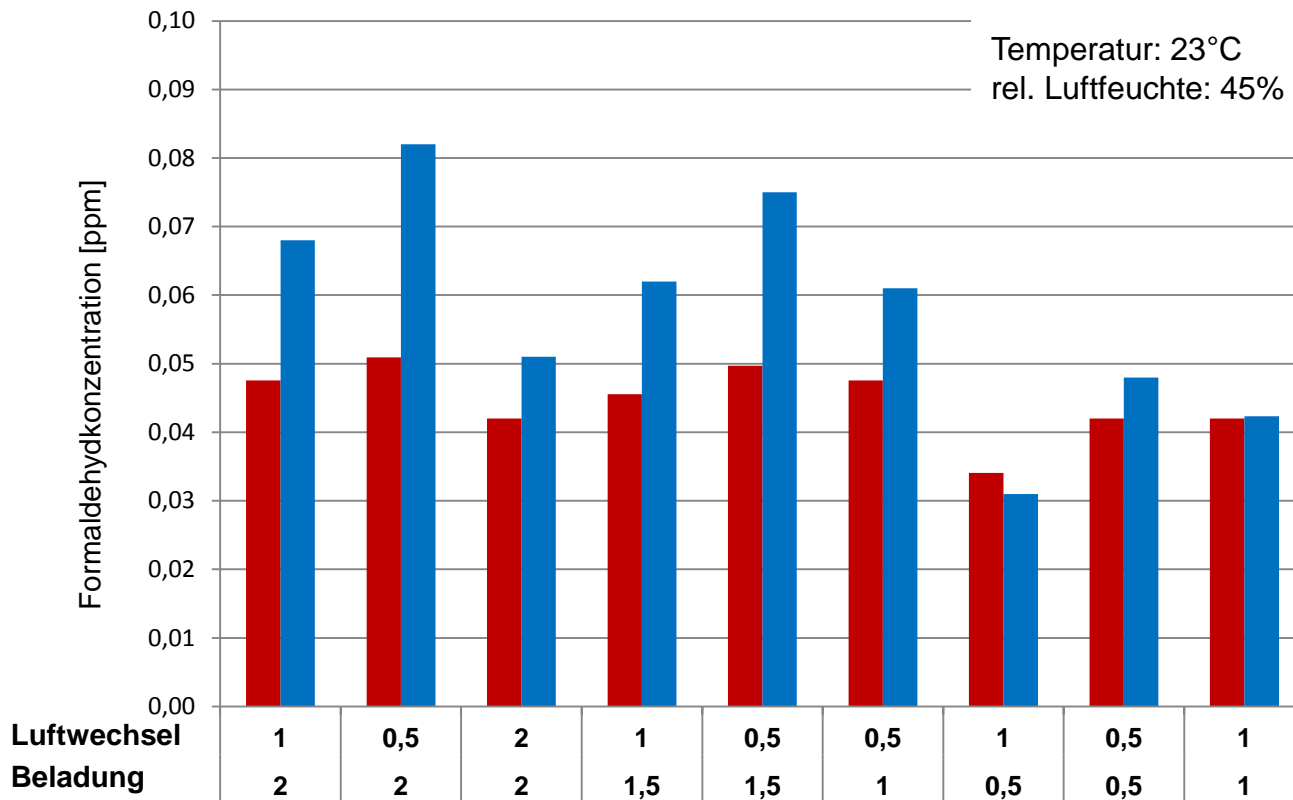


Bereich der Formaldehydkonzentrationen, die bei Variation von Temperatur, rel. Luftfeuchte, Luftwechsel und Raumbeladung gemessen wurden:

- Andersen (1974): 0,1 bis 2 mg/m³ (0,12 - 2,5 ppm)
- Mehlhorn (1986): 0,03 bis 5,13 ppm

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Voruntersuchungen: erste Ergebnisse – Variation von Luftwechsel und Beladung



Voruntersuchungen zeigten bei Anwendung der umgeformten „Andersen-Gleichung“ * signifikante Abweichungen von Messwert (blau) zu Rechenwert (rot)

*analog DGfH-Richtlinie

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Projektplanung



Projektpartner:

- Fraunhofer-Institut für Holzforschung | Wilhelm-Klauditz-Institut (WKI)
- iVTH - Internationaler Verein für Technische Holzfragen e.V.

Projektthema: „Andersen-Projekt“ - Überprüfung eines mathematischen Modells zur Berechnung von Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft

Zeitraum: 1.1.2012 bis 30.11.2013

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Versuchsplanung: Probenmaterial



Probenmaterial:

- unbeschichtete Spanplatten
- Materialstärke: 16 mm
- 6 Plattentypen
- 3 unterschiedliche Hersteller
- verschiedene Emissionspotentiale im Bereich von „JIS“, „CARB“ bis „E2“

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Versuchsplanung: Ausgangskonzentrationen nach EN 717-1

Kammerwerte nach
EN 717-1 bei
23°C / 45% / N/L=1

Bereich:
0,026 ppm bis
0,194 ppm

Proben- kennzeichnung	Formaldehyd- konzentration gemessen [ppm]
A	0,039
B	0,042
C	0,194
A Zusatz	0,026
C Zusatz	0,162
D	0,103
E	0,052
F	0,078

Seite 14

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Versuchsplanung: Variationen der Prüfparameter

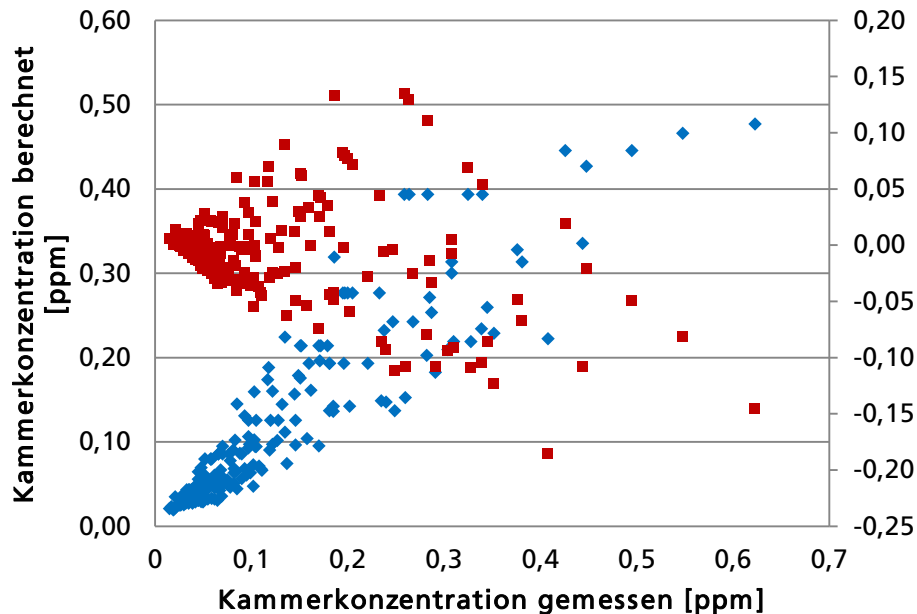
212 Kammer- prüfungen

Variationsbereich der Kammerprüfungen:

- Temperatur: 20 – 28°C
- rel. Luftfeuchte: 45 – 50% | 25 – 80%
- Raumbeladung: 0,5 – 2 m²/m³
- Luftwechselzahl: 0,5 – 2 h⁻¹
- Kammerwert _{gemessen}: 0,015 – 0,623 ppm
- Kammerwert _{Bezug}: 0,03 – 0,19 ppm

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Vorgehen



- Modifiziertes Rechenmodell: Parameter können nicht durch einfache lineare Regressionsanalyse aus den Messwerten ermittelt werden
- DAHER: Auswahl eines iteratives Rechenverfahrens
- Anwendung der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Einflussparameter

Einflussparameter für die Bestimmung /
Berechnung der Formaldehydabgabe:

- Temperatur (T) [°C]
- rel. Luftfeuchte (RH) [%]
- Luftwechsel (N) [h⁻¹]
- Beladung (L) [m²/m³]
- Verhältnis Luftwechsel / Beladung (N/L)

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Formelgestaltung

$$C_B \cdot (0,08 T_M - 0,764) \cdot (0,143 H_M + 0,048) \cdot (1 + 0,304 N_B / L_B) = \\ C_M \cdot (0,08 T_B - 0,764) \cdot (0,143 H_B + 0,048) \cdot (1 + 0,304 N_M / L_M)$$

- Berechnung nach „Andersen-Gleichung“ ergibt große Abweichungen zu Messwerten
 - Berechnung erfolgt ohne einen Bezugswert
- **Tatsache**: Raumlufkonzentration ist abhängig von Temperatur, rel. Luftfeuchte, Luftwechselrate und Raumbeladung
Annahme: Verhältnis von Raumlufkonzentrationen (gemessen und berechnet) ist unter gleichen Bedingungen konstant
- Umformung der „Andersen-Gleichung“ (s. **DGfH-Richtlinie**)

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Formelgestaltung

- Umformung der „Andersen-Gleichung“:
Um die unter bestimmten Bedingungen (T_M, H_M, L_M, N_M) gemessene Raumlufkonzentration C_M in eine andere Raumlufkonzentration C_B mit Bezugsbedingungen (T_B, H_B, L_B, N_B) zu berechnen wurde:

- „Andersen-Gleichung“ aus der Literatur

$$C = (0,08 T - 0,764) \cdot (0,143 H + 0,048) \frac{1}{1+0,304N/L} \quad (1)$$

- *umgeformt zu:*

$$C_B = C_M \cdot \frac{(0,08 T_B - 0,764) \cdot (0,143 H_B + 0,048) \cdot (1 + 0,304 N_M/L_M)}{(0,08 T_M - 0,764) \cdot (0,143 H_M + 0,048) \cdot (1 + 0,304 N_B/L_B)} \quad (2)$$

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Formelgestaltung – „Bezugswert“ (1)

- Ursprüngliche „Andersen-Gleichung“ ohne Bezugswert: Rechenwerte sind x-fach höher als die Messwerte
- Modifizierte/umgeformte „Andersen-Gleichung“:
Einrechnung eines Bezugswerts durch die Umformung, der Rechenwert wird damit verbessert, aber:
 - Konstanten / Koeffizienten entsprechen nicht mehr den heutigen Werkstoffen
 - Abweichungen zwischen Mess- und Rechenwert sind daher signifikant

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Formelgestaltung – „Bezugswert“ (2)

- Mehlhorn 1986: Gasanalysewert als Bezugsgröße
 - damit die Plattenqualität einbezogen
 - emissionsärmere Spanplatten für die Untersuchungen eingesetzt (im Vergleich zu Andersen)

- WKI-Ansatz:
 - Kammer-Methode nach EN 717-1 als Bezugswert
 - Entwicklung eines kompakten Rechenmodells
 - Anpassung der Konstanten, um dem Emissionsverhalten heutiger Werkstoffe zu entsprechen

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Formelgestaltung

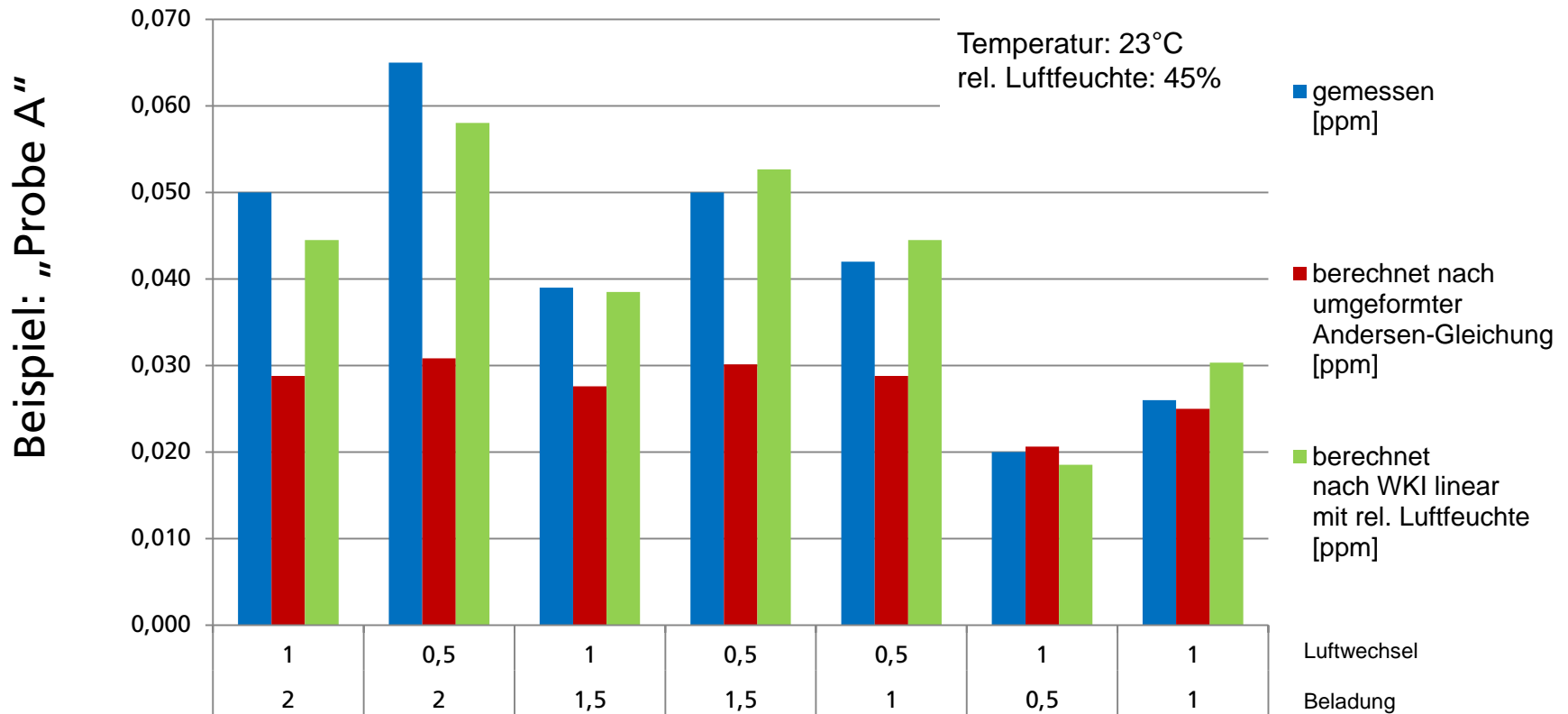
- Entwicklung eines 'linearen' Rechenmodells mit einem Bezugswert, ermittelt nach EN 717-1 (23°C / 45%RH / N/L=1) mit rel. Luftfeuchte als Einflussgröße



$$C = 0,00555 \cdot (C_{\text{Bezug}} + 0,008) \cdot (T - 12,7) \cdot (RH - 1,2) \frac{1}{1 + 1,75 \text{ N/L}}$$

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

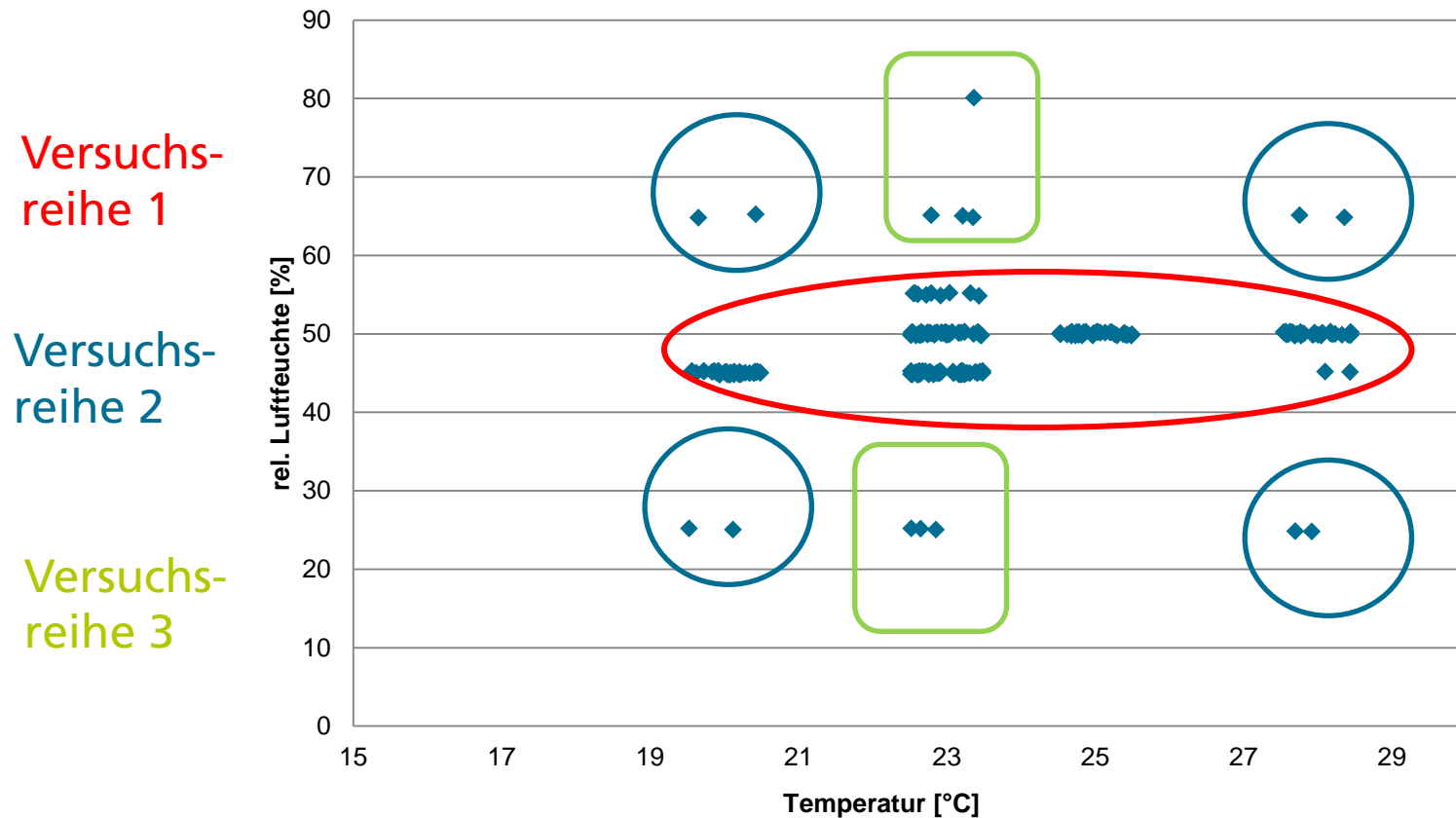
Mathematische Auswertung: Variation N und L – ‘Lineares’ Rechenmodell



Seite 23

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

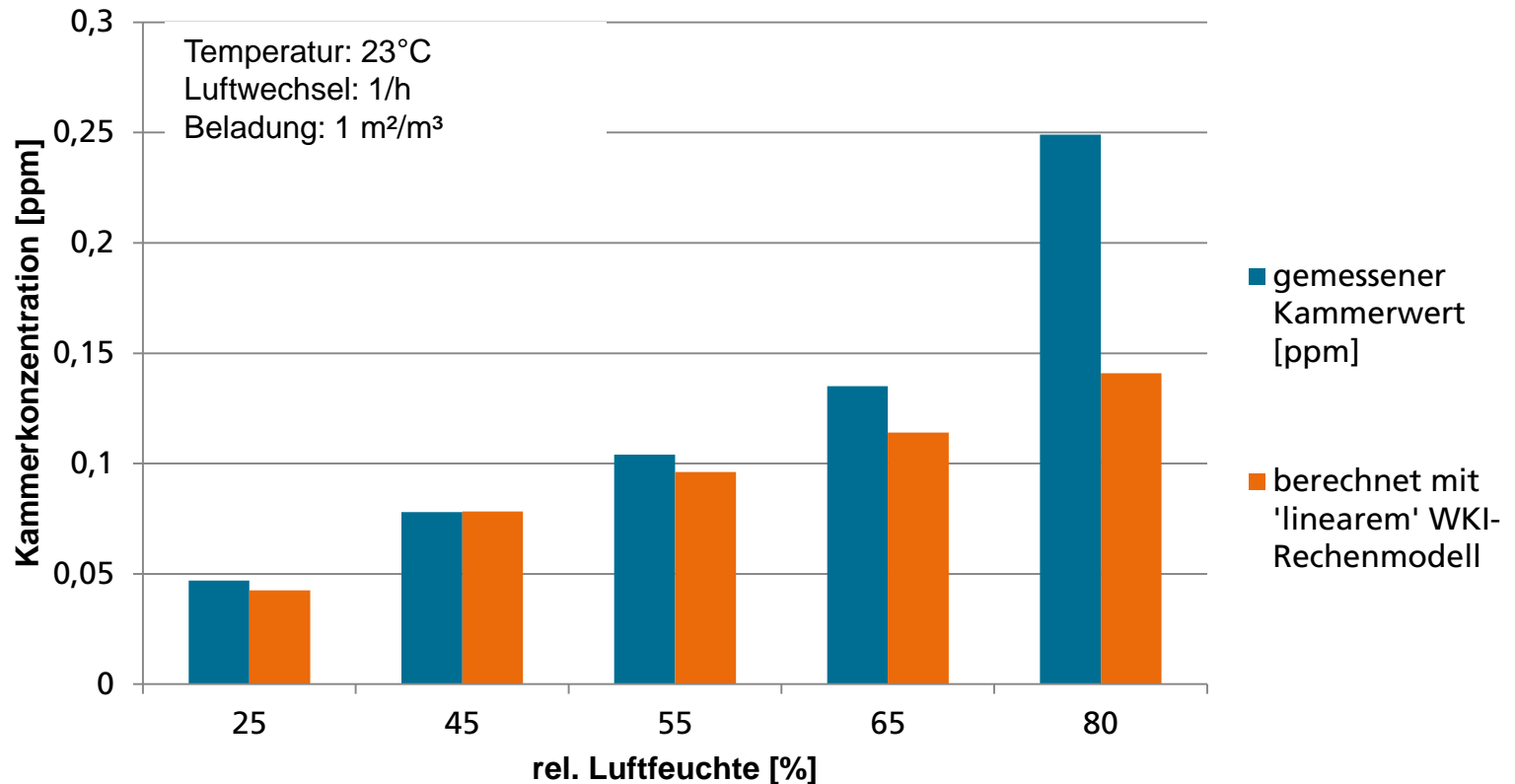
Mathematische Auswertung: Verteilung von T und RH für die Versuchsreihe 1-3



Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Variation Luftfeuchte – 'Lineares' Rechenmodell

Beispiel: „Probe F“



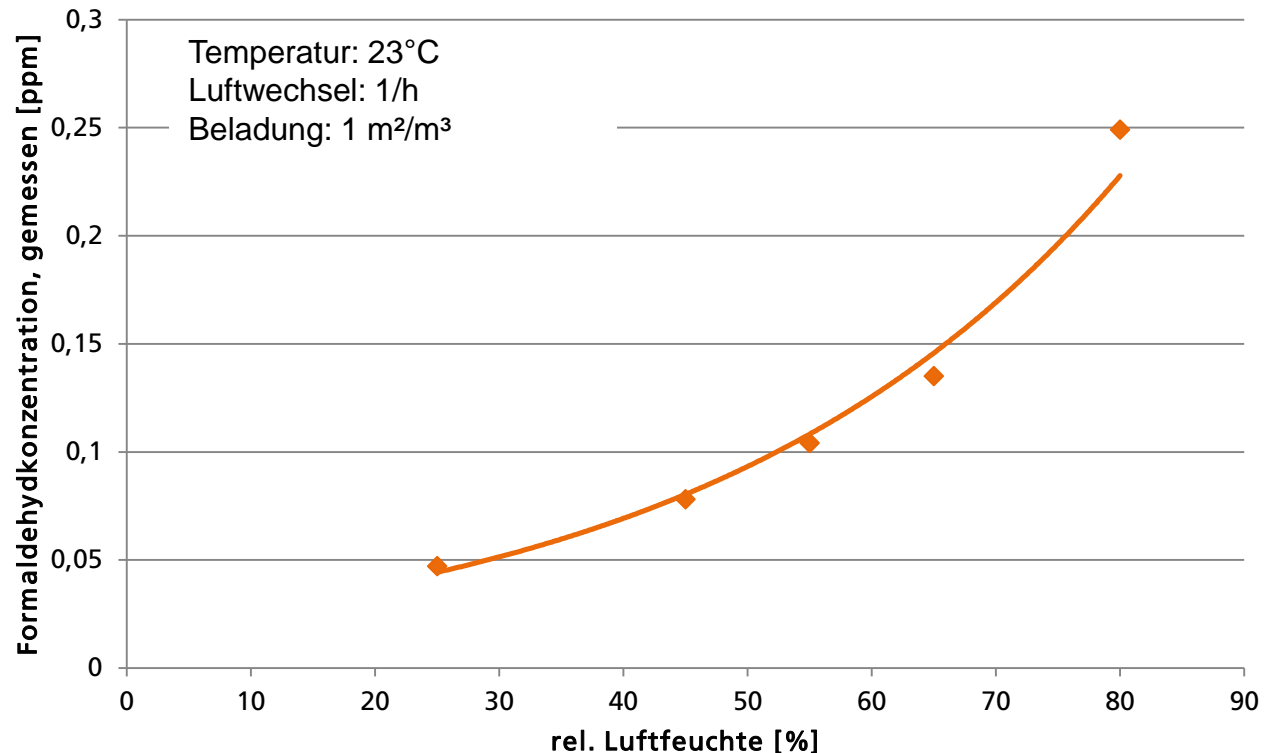
Seite 25

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: Variation Luftfeuchte - Messwerte

Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die Formaldehydkonzentration in der Kammer


Messwerte „Probe F“



Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

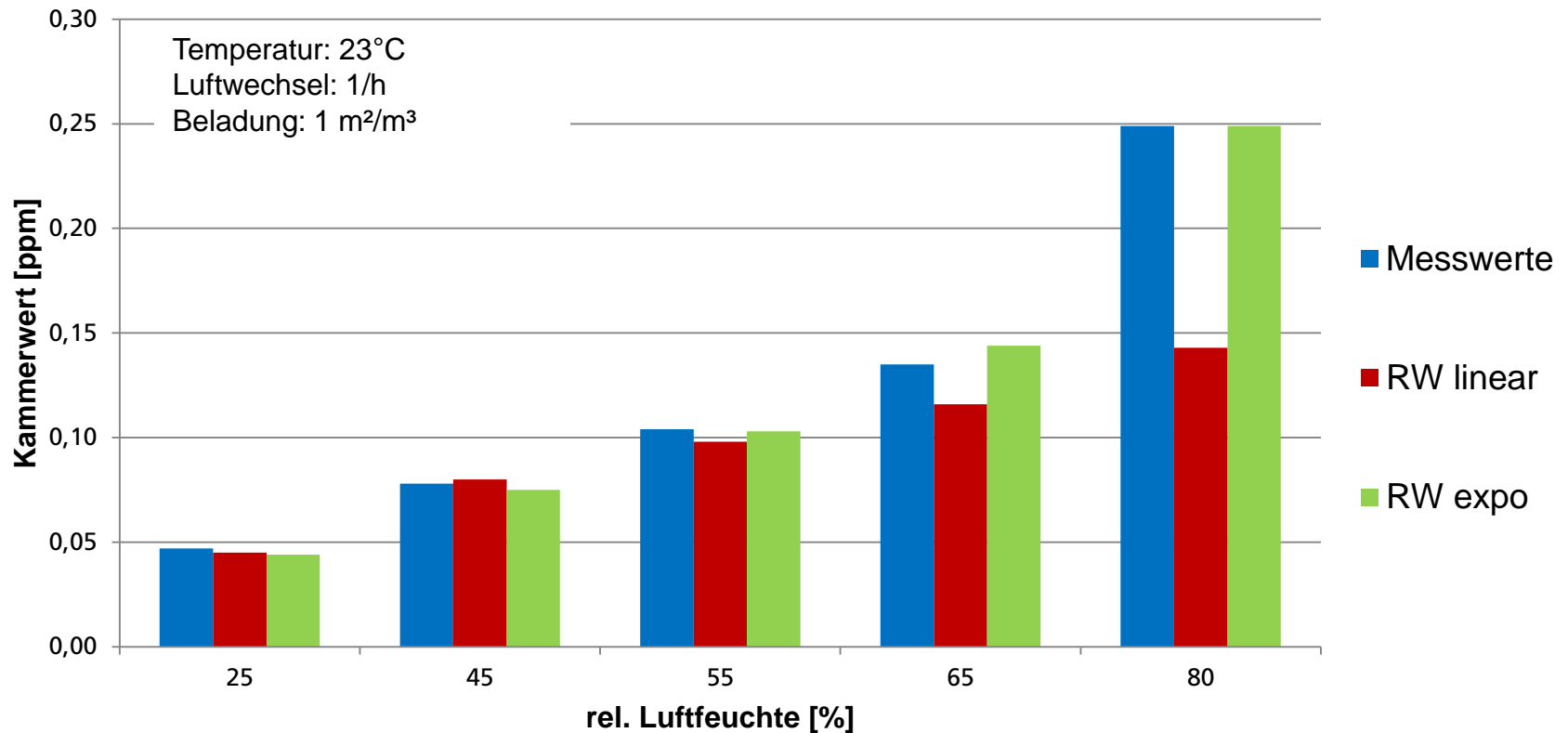
Mathematische Auswertung: 'Exponentielles' Rechenmodell

- Für den gesamten Datenbestand wurde mittels der Exponentialfunktion folgender Zusammenhang für den Bezugswert nach EN 717-1 und die relative Luftfeuchte als Einflussgröße berechnet:


$$C = 0,0366 \cdot C_{\text{Bezug}} \cdot (T - 13,15) \cdot (e^{(0,0403 \cdot RH)} + 2,073) \frac{1}{1 + 2,07 \text{ N/L}}$$

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Mathematische Auswertung: 'Exponentielles' Rechenmodell



Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung (1)

- Ergebnis des Projektes:
Konstante $K_{N/L}$ ist entscheidende Einflussgröße bei der Berechnung der Formaldehydabgabe - neben den klimatischen Prüfparametern
- $K_{N/L}$ beschreibt den „*Widerstand*“, welcher der Formaldehydabgabe entgegengebracht wird
- Dieser „*Widerstand*“ umfasst
 - Diffusion von freiem Formaldehyd innerhalb der Platte
 - einen sogenannten Übergangswiderstand aus der Platte heraus in die Umgebungsluft
 - die Formaldehyd-Entstehungsrate

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung (2)

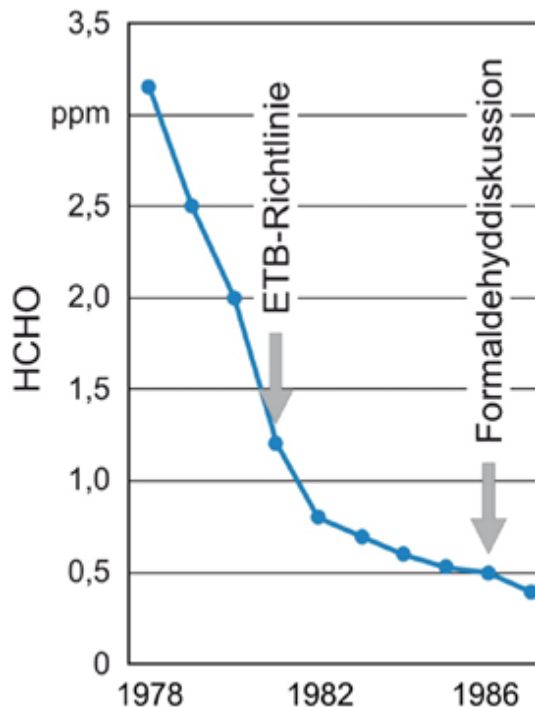
- Im Laufe der Jahre hat dieser Faktor deutlich zugenommen, maßgeblich sind hierbei Weiterentwicklungen der Leime:

Auswertung der Prüfergebnisse für Daten	Verhältnis Luftwechsel / Beladung Berechnung Konstante $K_{N/L}$
Andersen et al. 1974	0,304
Mehlhorn 1986	0,97
WKI Versuchsplatten 2012/2013 - 'linear'*	1,75
WKI Versuchsplatten 2012/2013 - 'expo'*	2,07

*Mittelwert aus allen Versuchsreihen

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung (3)

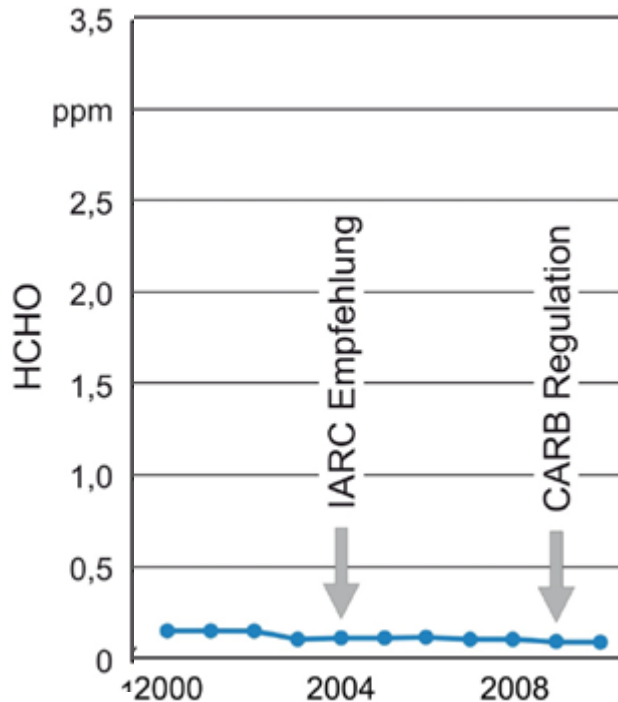


[Marutzky, Schripp, 2010]

- Sowohl die Untersuchungen von Andersen als auch die von Mehlhorn basierten auf
 - Materialien mit sehr hohem Formaldehydgehalt
 - grundsätzlich andere Leimzusammensetzungen bzw. Molverhältnisse (= Stand der damaligen Technik)
- **Folge:** hoher Formaldehydgehalt der Leimharze verursacht eine schnelle Nachbildung von Formaldehyd

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung (3)



[Marutzky, Schripp, 2010]

- Heutiger Stand der Technik:
Formaldehydarme Spanplatten durch
 - Veränderung der Produktionsparameter
 - Modifizierung der Leimharze
- **Folge:**
Die Formaldehydabgabe unterscheidet sich im
 - Formaldehydpotential
 - Verlauf der Formaldehydkonzentration in der Prüfkammer

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: 'Lineares' WKI-Rechenmodell

- WKI-Rechenmodell:
Möglichkeit der Umrechnung auf die sich einstellende Formaldehydkonzentration bei Variation der Prüfparameter (mit Formaldehyd-Bezugswert, gemessen bei Standardprüfbedingungen in einer Kammer nach EN 717-1):



$$C = 0,00555 \cdot (C_{\text{Bezug}} + 0,008) \cdot (T - 12,7) \cdot (RH - 1,2) \frac{1}{1 + 1,75 \text{ N/L}}$$

Feuchtebereich: 30 bis 50%

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: 'Exponentielles' WKI-Rechenmodell

- Das WKI-Rechenmodell mit Exponentialfunktion bietet dann eine Erweiterung der Gültigkeit bzw. Anwendung auch für einen größeren Feuchtebereich von 30 bis 80%:



$$C = 0,0366 \cdot C_{\text{Bezug}} \cdot (T - 13,15) \cdot (e^{(0,0403 \cdot RH)} + 2,073) \frac{1}{1 + 2,07 \text{ N/L}}$$

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: WKI-Rechenmodell mit Materialkennwert (Gasanalyse)

- Parallel zur den WKI-Rechenmodellen mit Kammer-Bezugswert wurde das 'lineare' Rechenmodell mit Bezug zum Gasanalysewert (GW) in [mg/(h.m²)] entwickelt:



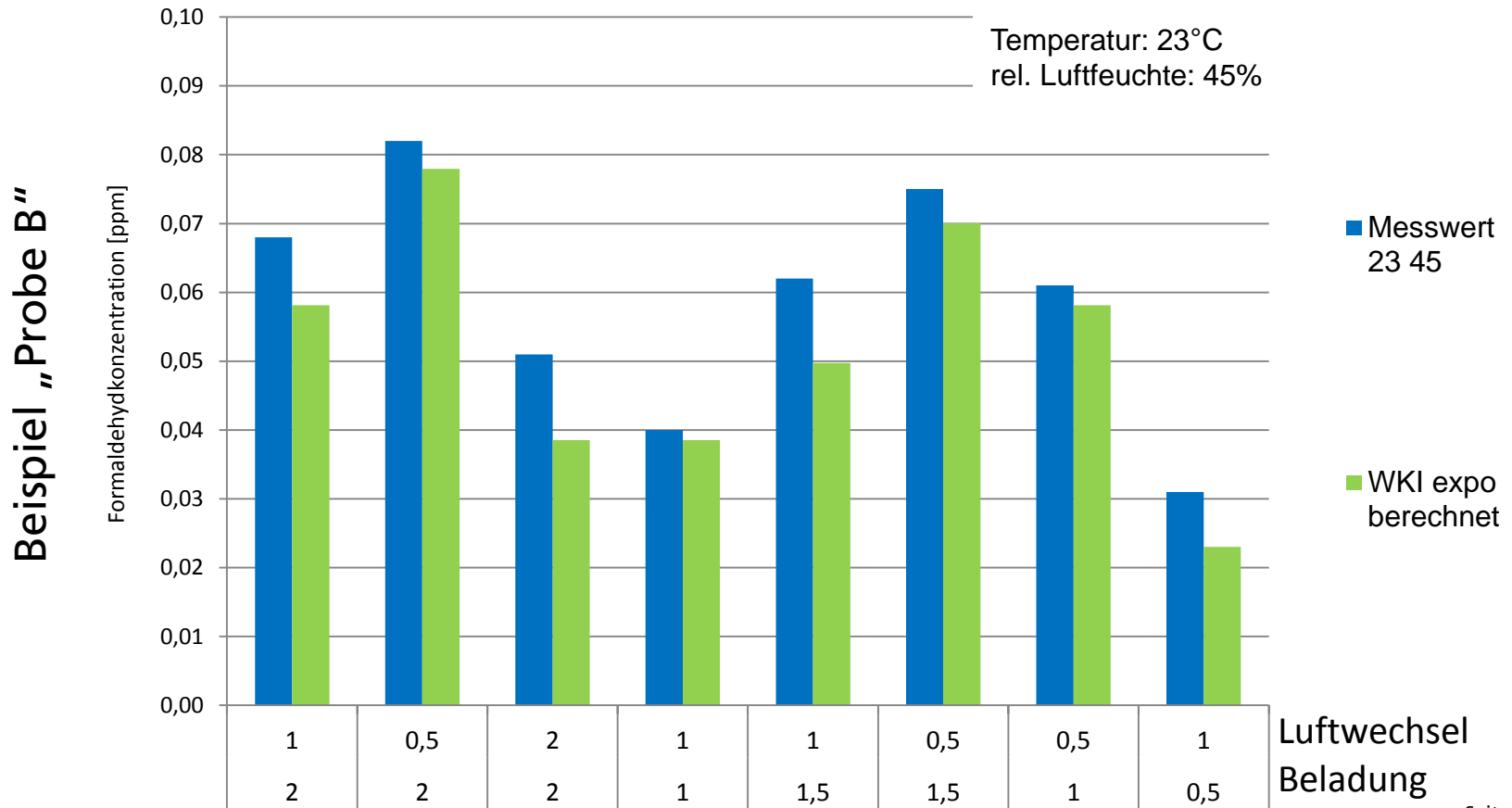
$$C = 0,000159 \cdot (GW + 0,169) \cdot (T - 13,7) \cdot (RH + 14,2) \frac{1}{1+2,03 \text{ N/L}}$$

Der Gasanalysewert kann bedingt zur Umrechnung genutzt werden, der hier berechnete Kammerwert ist aber auf Grund der grundsätzlichen Problematik der Korrelation von abgeleiteten Materialkennwerten zur Kammer-Methode nicht gesichert bewertbar. (für Feuchtebereich 30 – 50%)

Seite 35

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

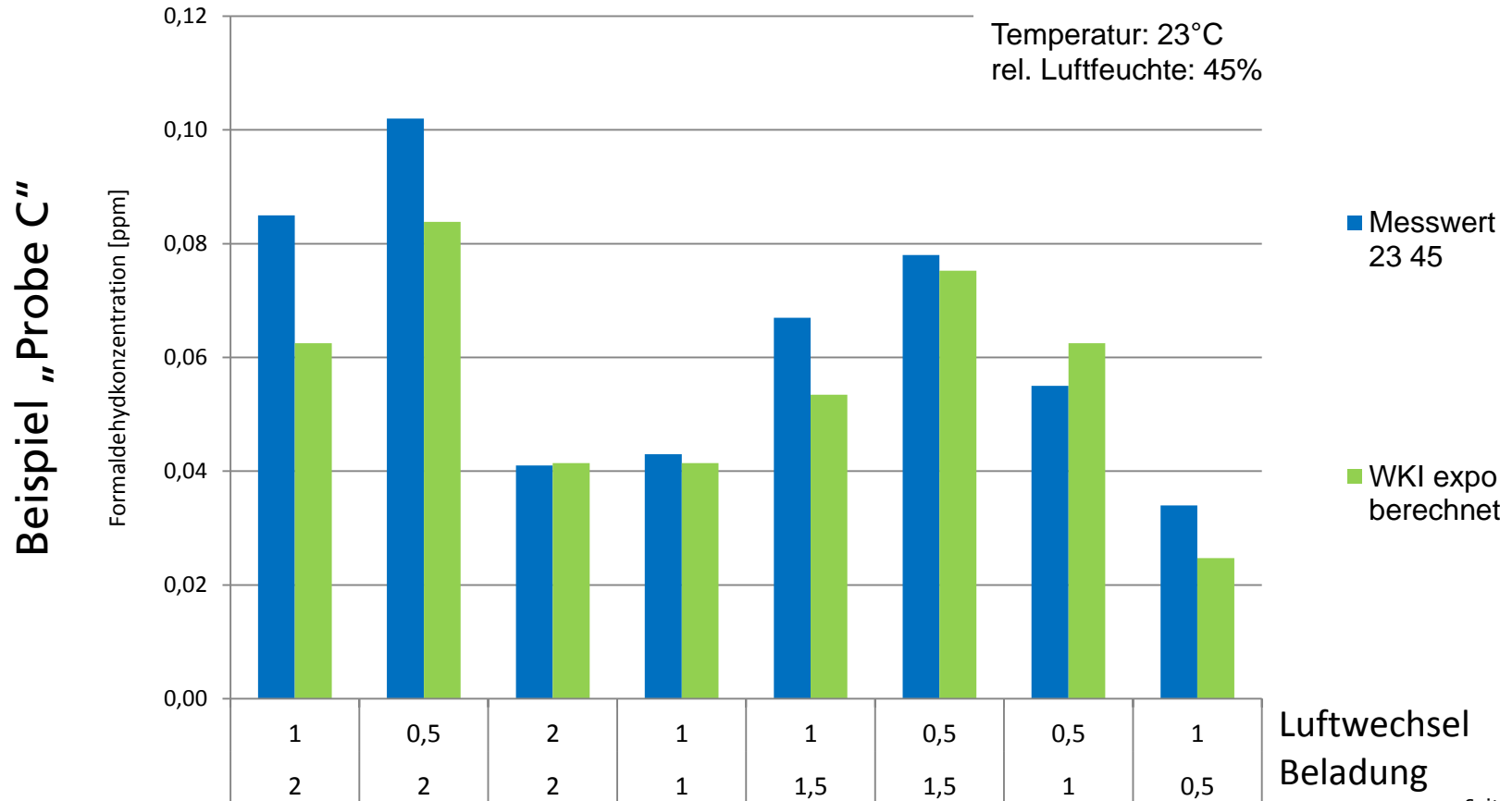
Zusammenfassung: Beispiel (1) – Variation von N und L



Seite 36

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: Beispiel (2) – Variation von N und L

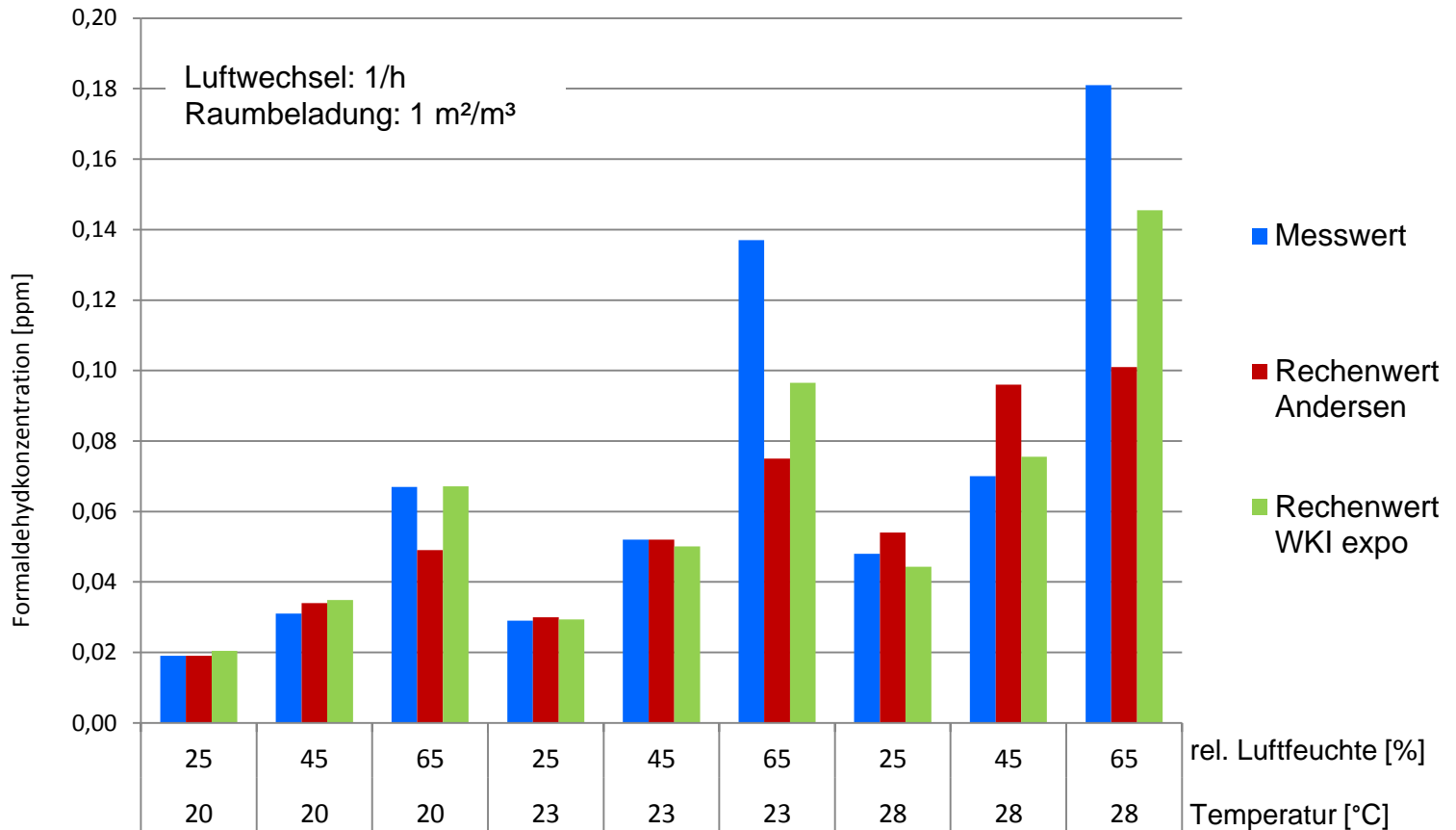


Seite 37

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: Beispiel (3) – Variation T und RH

Beispiel „Probe E“



Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd

Zusammenfassung: Ziel erreicht?



■ WKI-Rechenmodell

- Ergebnis ist näher am Kammer-Messwert - im Vergleich zum Andersen-Modell
- Exponentialfunktion verbessert Ergebnis der berechneten Kammerkonzentration
Einfluss der rel. Luftfeuchte wird mehr als in anderen Rechenmodellen berücksichtigt
- **ABER**: sehr hohe Beladung und geringe Luftwechselraten zeigen z.T. noch signifikante Abweichungen zu Messwerten
- mögliche plattenspezifische Einflussfaktoren (hier: Konstante $K_{N/L}$)

Seite 39

Neues WKI-Rechenmodell für Formaldehyd



Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!