

Wpływ temperatury na emisję lotnych związków organicznych z wyrobów budowlanych w pomieszczeniach ogrzewanych

Mgr inż. Anna Goljan, prof. dr hab. inż. Krystyna Kostyrko, prof. zw. ITB, dr inż. Michał Piasecki, Instytut Techniki Budowlanej

1. Wprowadzenie

Rozporządzenie ds. Wyrobów Budowlanych (UE) nr 305/2011 [1] w Wymaganiu Podstawowym nr 3 „Higiena, zdrowie i środowisko” kładzie szczególny nacisk na ograniczenie zagrożenia dla człowieka wynikające m.in. z ekspozycji na emisję niebezpiecznych substancji, lotnych związków organicznych (LZO), gazów cieplarnianych lub niebezpiecznych cząstek uwalnianych się do powietrza wewnątrz i na zewnątrz obiektu budowlanego. Jednym z głównych zanieczyszczeń powietrza wewnętrznego są lotne i półlotne związki organiczne, które uwalniają się z wyrobów budowlanych. Podwyższona emisja tej grupy związków występuje na etapie wznoszenia obiektów budowlanych oraz remontu pomieszczeń. Wzrost stężenia LZO w powietrzu pomieszczeń występuje w upalne dni, w miejscach nasłonecznionych oraz w sezonie grzewczym. Rodzaj zastosowanego ogrzewania/grzejnika determinuje źródła emisji z materiałów wykończeniowych oraz wyrobów budowlanych w pomieszczeniach ogrzewanych.

2. Sposoby ogrzewania pomieszczeń a źródła emisji

Głównym kryterium podziału grzejników/sposobu ogrzewania jest rodzaj zastosowanego nośnika energii cieplnej i sposób przekazywania ciepła. Z uwagi na rodzaj medium grzejniki/sposób ogrzewania dzielimy na wodne, parowe, elektryczne i gazowe. Ze względu na sposób przekazywania ciepła dzielimy je na konwekcyjne i promieniujące. Wśród grzejników konwekcyjnych wyróżniamy:

- płytowe i płytowo-konwektorowe wykonane ze stali,
- członowe stalowe, żeliwne i aluminiowe,
- rurowe wykonane z rur ożebrowanych i gładkich, w tym grzejniki łazienkowe,
- konwektory.

Do grzejników promieniujących należą:

- grzejniki płaszczyznowe, sufitowe, podłogowe i ściennie,
- taśmy promieniujące,
- promienniki podczerwieni gazowe i elektryczne.

W przypadku obu typów grzejników zjawiska konwekcji i promieniowanie ciepła przenikają się z przewagą jednego z procesów. Konwekcja ciepła jest wywołana różnicą temperatur pomiędzy ośrodkami. Promieniowanie ciepła następuje za pośrednictwem fal elektromagnetycznych o długościach 0,8–400 μm .

Ze względu na ocenę wpływu temperatury na emisję lotnych związków organicznych z wyrobów należy wziąć pod uwagę parametry pracy grzejnika i rodzaje wyrobów, które mają z nim kontakt. W przypadku grzejników konwekcyjnych maksymalna temperatura stosowana mieści się w przedziale 95–110°C i jest uzależniona od ciśnienia roboczego oraz kształtu i materiału, z jakiego został wykonany grzejnik. W normalnych warunkach pracy grzejniki dobiera się w oparciu o: temperaturę wody zasilającej grzejnik, tzn. temperaturę wody powrotowej z grzejnika i temperaturę powietrza wewnętrznego. Standardowo tablicowe wartości mocy cieplnej grzejników dla warunków normatywnych wynoszą odpowiednio dla tz/tp/ti 90/70/20 lub 75/65/20. Z tego powodu przy ocenie emisji lotnych związków organicznych z farb podkładowych, antykorozyjnych czy dekoracyjnych stosowanych do konserwacji grzejników konwekcyjnych wskazane byłoby ich badanie w temperaturze między 75–90°C.

Obecnie ogrzewanie konwekcyjne coraz częściej ustępuje miejsca ogrzewaniu promieniującemu zwanego w praktyce płaszczyznowym: sufitowemu, ściennemu, a w szczególności podłogowemu ze względu na duży komfort użytkowania pomieszczeń i ekonomiczną eksploatację. Energooszczędność ogrzewania podłogowego jest związana z większą efektywnością pracy układu, który powoduje równomierny pionowy rozkład temperatur, co pozwala na utrzymanie niższej temperatury powietrza w stosunku do ogrzewania konwekcyjnego przy zachowaniu odpowiedniego komfortu cieplnego. Ogrzewanie podłogowe pozwala na zastosowanie naturalnych źródeł ciepła, takich jak energia słoneczna, pompy ciepła oraz kotły niskotemperaturowe, ze względu na niższą temperaturę wody zasilającej. Do kolejnych zalet należą walory estetyczne i zdrowotne.

Brak widocznych grzejników poprawia cechy przestrzenne i ułatwia utrzymanie czystości w pomieszczeniu. Na powierzchni grzejnika, którego temperatura jest dużo niższa niż w przypadku tradycyjnego ogrzewania, nie zachodzi niekorzystna jonizacja dodatnia powietrza oraz przypiekanie kurzu. W pomieszczeniu panuje wyższa wilgotność, a ze względu na niższą prędkość powietrza nie dochodzi do przenoszenia kurzu.

Decydując się na ogrzewanie podłogowe, należy pamiętać, aby wyroby będące w otoczeniu instalacji grzewczej charakteryzowały się niską emisją LZO do powietrza wewnętrznego z uwagi na znaczący wpływ temperatury na uwadnianie tej grupy szkodliwych substancji. W pomieszczeniach mieszkalnych są to w szczególności: preparaty gruntujące i kleje, a w pomieszczeniach narażonych na działanie wilgoci, np. łazienki, dodatkowo hydroizolacje.

Maksymalna wartość temperatury podłogi grzewczej nie jest regulowana przepisami budowlanymi. W obowiązujących normach można znaleźć wskazania maksymalnej wartości temperatury podłogi. Temperatura podłogi grzewczej dochodząca do 29°C jest wskazana przez normę polską PN-85/N-08013 [2]. Norma Europejska PN-EN 1264-3 [3] dzieli strefy na pobytowe i brzegowe, ze względu na wartość maksymalnej temperatury podłogi grzewczej. W strefach pobytowych zaleca się temperaturę podłogi grzewczej o 9°C wyższą od standardowej temperatury pokojowej, w pomieszczeniach typu łazienka o 13°C, a w strefie brzegowej o 15°C.

Stąd wynikają maksymalne temperatury podłogi:

- dla pomieszczeń mieszkalnych i biurowych + 29°C,
- dla pomieszczeń mokrych (np. łazienka) + 33°C,
- dla stref brzegowych + 35°C.

W przypadku ogrzewania sufitowego maksymalną temperaturę sufitu można wyznaczyć z kryterium Chrenko [4]. Przykładowo maksymalna temperatura dla pomieszczenia na wysokości 1,8 m wynosi 25°C. Dla ogrzewań ściennych brak jest ograniczeń spowodowanych komfortem cieplnym. Maksymalna temperatura wynika z przyczyn technologicznych i nie powinna być większa niż 23°C. Zarówno w przypadku ściennego, jak i sufitowego ogrzewania do grupy wyrobów, z których mogą się uwalniać lotne związki organiczne, zaliczane są głównie tynki, ale również wyroby dekoracyjne jak tapety, okładziny ścienne, kasetony i klej do ich przyklejania.

3. Metody badania emisji lotnych związków organicznych

Metody badania emisji lotnych związków organicznych można podzielić na dwie grupy: jakościowe i ilościowe. Metody jakościowe odnoszą się do określenia, jakie konkretnie związki są emitowane z powierzchni badanego materiału. Zaletą tej grupy metod jest szybka i mniej kosztowana analiza niż w przypadku metod ilościowych, które

wymagają czasu i zastosowania komór badawczych [5]. Przewagą tej grupy metod jest określenie stężenia wyemitowanych związków w zależności od powierzchni próbki, co pozwala na odniesienie do wartości granicznych określonych w przepisach międzynarodowych. Powierzchnia próbki odzwierciedla rzeczywiste warunki zastosowania wyrobu na ściany, sufity, podłogi, czy małe krawędzie. Jest ona obliczana w oparciu o współczynnik wypełnienia komory wyrobem L, który wyznacza się na podstawie parametrów europejskiego modelowego pokoju [6], zgodnie z równaniem (1)

$$L = \frac{P}{V} \quad (1)$$

L – współczynnik wypełnienia wyrobem [m^2/m^3],

P – powierzchnia badanego wyrobu [m^2],

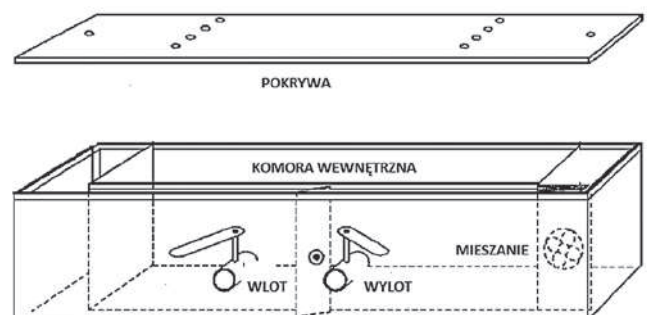
V – kubatura modelowego pomieszczenia [m^3].

Współczynnik L wynosi więc odpowiednio:

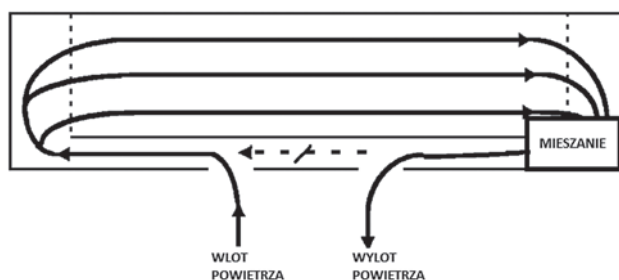
- 1,0 m^2/m^3 dla ścian,
- 0,04 m^2/m^3 dla podłogi i sufitu,
- 0,007 m^2/m^3 dla małych krawędzi.

Metody ilościowe realizuje się zgodnie z normami badawczymi, stosując szczelne komory o minimalnej objętości 0,02 m^3 , w której kontrolowana jest m.in. temperatura na poziomie 23°C ($\pm 1^\circ C$), wilgotność – 50% ($\pm 5\%$), prędkość powietrza i krotność wymian powietrza na godzinę. Schemat komory typu CLIMPAQ [7] charakteryzującej się układem przegród pomiędzy zaworem wlotowym i wylotowym, wiatrakiem zapewniającym mieszanie powietrza wewnątrz komory oraz wydzieloną wewnętrzną przestrzenią, do której wprowadza się próbkę badaną, przedstawiono na rysunku 1. Taka budowa komory zapewnia specyficzny ruch powietrza przedstawiony na rysunku 2.

W zależności od grupy związków próbki powietrza z komory adsorbuje się na specjalnych sorbentach. W przypadku formaldehydu i związków karbonylowych na krzemionce z naniesioną 2,4-dinitrylofenylohydrazyną (2,4-DNPH) poddaje się je badaniu laboratoryjnemu metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC/UV). Lotne związki organiczne w zakresie C_6 - C_{16} pobierane są w rurkach wypełnionych złożem i analizuje metodą termicznej desorpcji



Rys. 1. Schemat komory badawczej; komora typu CLIMPAQ



Rys 2. Schemat kierunku przepływu powietrza przez komorę badawczą w komorze CLIMPAQ

za pomocą chromatografu gazowego ze spektrometrem mas GC-MS. W wyniku takiej analizy otrzymuje się stężenie lotnych związków TVOC.

4. Wpływ temperatury na emisję lotnych związków organicznych

Eksperymenty nad predykcją emisji VOC można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza z nich jest oparta na ocenie wpływu warunków na użytkowe parametry emisji poprzez bezpośrednie badania w pomieszczeniach lub w komorach laboratoryjnych. Druga odnosi się do analizy wpływu temperatury na charakterystyczne parametry procesów fizycznych emisji: stężenie początkowe, tj stężenie podstawowe „tła” w komorze badawczej ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), współczynniki dyfuzji danego LZO w emitującym materiale budowlanym (m^2/s) oraz bezwymiarowe współczynniki podziału masy czynnika dyfundującego na część masy pozostającą w środowisku materiału porowatego i część masy uwolnioną do środowiska nad powierzchnią emitującą. Parametry te stanowią wyjście modeli konwergencji procesów dyfuzji ciepła i migracji LZO w materiałach porowatych (jedno- i wielowarstwowych, suchych i wilgotnych).

Ocenę wpływu temperatury na stężenie lotnych związków organicznych przeprowadzono w różnych warunkach: objętości komory i powierzchni próbki, przepływu powietrza, zakresach zmienności temperatur i wilgotności. Dane literaturowe zazwyczaj przedstawiają eksperymenty, w których ocenie poddano efektywność emisji w jednej temperaturze i warunkach w jednym punkcie czasowym lub pomiary zmienności stężenia LZO w czasie eksperymentu [8, 9]. W przedstawionych pracach badawczych dominowała ocena formaldehydu oznaczanego metodą HPLC oraz ocena sumy lotnych związków organicznych TVOC (ang. *Total Volatile Organic Compounds*) metodą GC/MS, rzadziej pomiary stężeń poszczególnych związków z zakresu C_6 - C_{16} .

Pierwsze badania wpływu temperatury na wzrost stężenia lotnych związków organicznych przeprowadzone w latach 1965–1975 przez Andersena i in. [8] odnosiły się do formaldehydu, który uwalniał się z wyrobów drewnopochodnych zawierających żywicę mocznikowo-formaldehydowe

do powietrza wewnętrznego. Na podstawie badań w komorze klimatycznej wpływu temperatury, wilgotności i przepływu powietrza na emitujące formaldehyd płyty wyznaczony został historyczny już model hiperbolicznego spadku stężenia formaldehydu ze wzrostem wydatku wentylacji, oparty na równaniu:

$$E = (RT+S) (ah+b)1 + (nc\alpha) \quad (2)$$

gdzie:

E – stężenie formaldehydu [mg/m^3],

a, b, c, S i R – stałe w zależności od rodzaju płyty wiórowej,

T – temperatura powietrza [$^{\circ}\text{C}$],

n – krotność wymian powietrza wentylującego [1/h],

α – stosunek powierzchni płyty do objętości komory [m^2/m^3].

Sprawdzenie modelu w 20 duńskich mieszkaniach wykazało wysoką wartość współczynnika korelacji od 0,88 do 0,94 w zakresie temperatury od 17 do 32°C i zawartości wilgoci od 5–13 kg/kg przy założeniu wymiany powietrza 0,4 do 3 1/h. Stałe a, b, c i S zostały określone na podstawie pomiarów w komorze, podczas gdy R należało obliczyć dla każdego pomieszczenia osobno. W 1985 r. Myers [9] dokonał analizy danych eksperymentalnych z około 40 laboratoriów badawczych oceniających wpływ temperatury i wilgotności na emisję formaldehydu z płyt wiórowych i z boazerii ze sklejki. Opracował równanie wykładnicze z wyznaczonym współczynnikiem B .

$$c\left(T, RH, \frac{N}{L}\right) = c^{\circ}\left(298^{\circ}, RH, \frac{N}{L}\right) \exp\left[B\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (3)$$

gdzie:

T – temperatura [K],

c° – stężenie formaldehydu w powietrzu w temperaturze 25°C [mg/m^3],

N – krotność wymiany powietrza [1/h],

L – stosunek powierzchni płyty do objętości pomieszczenia [m^2/m^3].

Równanie wyznacza stężenie formaldehydu w jednym punkcie pomiarowym. Rezultaty pracy osiągnięte przez Myersa zostały potwierdzone przez grupę naukowców z Lawrence Berkeley National Laboratory [10] dysponującą znacznie lepszym wyposażeniem badawczym. Eksperyment potwierdził dokonania Myersa oraz wykazał, że w badanym zakresie temperatury 15– 25°C stężenie formaldehydu wzrosło 1,9–3,5 razy, a wzrost wilgotności względnej o 35% może zwiększyć stężenie formaldehydu 1,8–2,6 razy. Natomiast badania wpływu temperatury na emisję LZO (toluen, octan *n*-butylu, etylobenzenu i *p*-ksylenu) z drewnopochodnych płyt kompozytowych zostały przeprowadzone przez Lin i in. [11]. Wyniki 8-dniowego eksperymentu wykazały, że gdy temperatura wzrosła z 15 do 30°C , stężenie związków wzrasta od 1,5 do 129 razy. Te same zjawiska zostały również przebadane przez Crawford i Lungu [12]. Wykazali oni, że w zakresie temperatur

od 10 do 50°C emisja styrenu, z materiałów kompozytowych z PVC z dodatkiem żywic na bazie styrenu, początkowo rośnie, aż do punktu krytycznego, aby stopniowo spadać w czasie trwania eksperymentu. Naukowcy osiągnęli liniową zależność całkowitej masy emitowanego styrenu od współczynnika emisji w zależności od temperatury. Analiza wyników badań wykazała wpływ właściwości fizycznych materiału na wskaźniki emisji.

Obecnie stosowane modele do predykcji emisji VOC (ang. *Volatile Organic Compounds*) w materiałach porowatych (suchych i wilgotnych również w układach wielowarstwowych) zachodzącej w warunkach nieizotermicznych są bardziej skomplikowane. Poza modelami zbudowanymi na statystycznej analizie danych eksperymentalnych stosuje się do oceny wpływu temperatury na emisję VOC modele skupiające się na analizie mechanizmów przenoszenia masy opartych na prawach fizyki między innymi na równaniu Langu-mira [13] i II prawie Ficka.

Można je podzielić na dwie grupy:

- modele konwergencji procesów dyfuzji ciepła i migracji VOC dla wyrobów porowatych, w których wyznacza się współczynnik dyfuzji D i podziału K w funkcji temperatury; modele te służą też, jeśli znane jest stężenie VOC, do badania temperatury i stężeń w warstwach materiałów emitujących i do wyznaczania przebiegów szybkości emisji [14];
- modele sprzężonych procesów dyfuzji ciepła i migracji VOC z empirycznym współczynnikiem infiltracji termicznej VOC w materiale emitującym; model ze współczynnikiem λ_p^{11} [(m² mol Pa)/(kg s K)] stosowany był w 2010 roku [15], w procesach dyfuzji w suchych materiałach budowlanych proces transportu ciepła był szybszy niż proces dyfuzji masy; ten sam zespół chińskich badaczy w roku 2016 [16] badał możliwość predykcji przebiegów czasowych emisji formaldehydu z układu ogrzewania podłogowego w komorze ze zmiennym przepływem powietrza i regulowanych nie izotermicznych warunkach.

Obszerny przegląd modeli emisji, które mogą zapewnić optymalny i pewny sposób obserwacji przebiegu emisji formaldehydu innych VOC oraz związków SVOC jak również przegląd technik wyznaczania i szacowania kluczowych parametrów modeli opracowali w 2013 r. znani autorzy z Chin [17].

5. Podsumowanie

Ocena wyrobów budowlanych stosowanych do konserwacji grzejników konwekcyjnych i stosowanych w bliskości grzejników płaszczyznowych w warunkach nieizotermicznych nie znalazła jak dotąd swojego odzwierciedlenia w europejskich normach zharmonizowanych, standardach badawczych oraz przepisach krajowych. Stosowane w Europie standardowe metody badania emisji LZO z wyrobów budowlanych w pokojowych warunkach (23°C i 50% RH) [18], na potrzeby wymagań krajowych czy certyfikacji trwają 28 dni i wymagają zastosowania kosztownej aparatury analitycznej. Szersze

stosowanie prostych modeli matematycznych do symulacji numerycznych emisji LZO, nawet w standardowych pokojowych warunkach (23°C i 50% RH), pozwoliłoby na tańszą i szybszą ocenę wyrobów budowlanych. Pomimo osiągnięcia znacznego postępu w zakresie zrozumienia procesów przenoszenia masy modele dla warunków standardowych nie są uniwersalne. Mając to na uwadze problem opracowania lub zaadaptowania nowych modeli dla emisji w warunkach nieizotermicznych staje się palący przy założeniu, że modele te byłyby niezawodne w szerokim zakresie ich stosowania.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) NR 305/2011 z dnia 9 marca 2011 r. ustanawiające zharmonizowane warunki wprowadzania do obrotu wyrobów budowlanych i uchylające dyrektywę Rady 89/106/EWG
- [2] PN-85/N-08013 Ergonomia – Środowiska termiczne umiarkowane – Określenie wskaźników PMV, PPD i wymagań dotyczących komfortu termicznego
- [3] PN-EN 1264-3: 2009 Instalacje wodne grzewcze i chłodzące płaszczyznowe – Część 3: Wymiarowanie
- [4] Rietschel, Raiss, Ogrzewanie i klimatyzacja, Arkady, Warszawa, 1972
- [5] PN-EN ISO 16000-9: 2009 Powietrze wewnątrz – Część 9: Oznaczenie emisji lotnych związków organicznych z wyrobów budowlanych i wyposażenia – Badanie emisji metodą komorową
- [6] EN 16516:2017 Construction products: Assessment of release of dangerous substances – Determination of emissions into indoor air
- [7] Nordtest Metod NT BUILD 482 Emissions Testing Rusing the CLIMPAQ. Espoo 1998
- [8] Andersen I. L, Lundqvist R, Møhlave L., Indoor air pollution due to chipboard used as a construction material, Atmospheric Environment 9/1975, str. 1121–1127
- [9] Myers G. E., The effect of temperature and humidity on formaldehyde emissions from UF-bonded boards: a literature critique, Forest Products Journal 35/1985, str. 20–31
- [10] Parthasarathy S., Maddalena R. L., Russell M. L., Apte M. G., Effect of Temperature and Humidity on Formaldehyde Emissions in Temporary Housing Units, Copyright Air & Waste Management Association 61/2011, str. 689–695
- [11] Lin C. C., Yu K. P., Zhao P., Lee G. W. M., Evaluation of impact factors on VOC emissions and concentrations from wooden flooring based on chamber tests, Building and Environment, tom 44, 3/2009, str. 525–53
- [12] Crawford S., Lungu C. T., Influence of temperature on styrene emission from a vinyl ester resin thermoset composite material Science of The Total Environment, tom 409, 18/2011, str. 3403–3408
- [13] Langumir I., The adsorption on gases on plane surface glass on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal of American Chemical Society, tom 40, 9/1918, str. 1361–1403
- [14] Sun Sook Kim, Dong Hwa Kang, Dong Hee Choi, Myoung Souk Yeo, Kwang Woo Kim, VOC Emission from Building Materials in Residential Buildings with Radiant Floor Heating Systems Aerosol and Air Quality Research, 12/2012, str. 1398–1408
- [15] Xiaozhong Shen, Zhenqian Chen, Coupled heat and formaldehyde migration in dry porous building materials, Building and Environment 45/2010, str. 1470–1476
- [16] Zhenqian Chen, Juan Shi, Xiaozhong Shen, Qiang Ma, Bo Xu, Study on formaldehyde emissions from porous building material under non-isothermal conditions
- [17] Zhe Liu, Wei Yea, John C. Little, Predicting emissions of volatile and semi-volatile organic compounds from building materials: A review, Building and Environment 64/2013, str. 7–25
- [18] Kozicki M., Piasecki M., Goljan A., Deptuła H., Niesłochowski A., Emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Dispersion and Cementitious Waterproofing Products, Sustainability 10 (7)2018, str. 1–16