

## EMISJA FLUOROWODORU Z ZAIMPREGNOWANEGO DREWNA

*Tadeusz Wytwer*

Zakład Ochrony Drewna SGGW-AR

Przeprowadzono badania nad emisją fluorowodoru z drewna zaimpregnowanego związkami chemicznymi fluoru i środkami ochrony zawierającymi związki fluoru. Oznaczono intensywność emisji fluorowodoru w komorze hermetycznej, w pokoju zamkniętym i działanie korozyjne fluorowodoru na szkło okienne.

Do ochrony drewna przed niszczącym działaniem czynników biotycznych stosowane są nieorganiczne związki fluoru w postaci obojętnych i kwaśnych soli kwasu fluorowodorowego i soli kwasu fluorokrzemowego. Wchodzą one w skład wielu produkowanych środków ochrony drewna.

Preparaty zawierające związki fluoru charakteryzują się wydzielaniem z zaimpregnowanych materiałów fluorowodoru w postaci gazowej  $(HF)_n$ , powodując zanieczyszczenie środowiska, również korozję szkła okiennego.

Badania nad emisją fluorowodoru z zaimpregnowanego drewna związkami fluoru przeprowadzili między innymi Becker i Berghoff w 1963 r. [1]. Zastosowali oni 7 związków chemicznych fluoru: NaF,  $KF \cdot 2H_2O$ ,  $NH_4F$ ,  $KF \cdot HF_2$ ,  $NH_4F \cdot HF$ ,  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  i  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  i kilka okresów sezonowania drewna po nasyceniu. Największe ubytki fluoru stwierdzili w drewnie nasyconym  $NH_4F \cdot HF$  i  $KF \cdot HF$  — po 30 dniach sezonowania około 60% i po 12 miesiącach sezonowania około 70%; nieznacznie mniejsze straty fluoru stwierdzili w drewnie nasyconym  $ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$  i  $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$  i najmniejsze w drewnie nasyconym fluorkami obojętnymi. Autorzy ci kontynuowali badania w tym zakresie [2, 3]. Wydzielanie gazowego fluorowodoru z zaimpregnowanego drewna środkami ochrony zawierającymi związki fluoru jest znaczną wadą tej grupy środków.

W Zakładzie Ochrony Drewna SGGW-AR podjęto badania nad eliminacją wydzielania gazowego fluorowodoru z drewna nasyconego środkami ochrony, zawierającymi związki fluoru. Efektem tych badań było opracowanie nowego środka ochrony o nazwie roboczej preparat F-8 [11]. Charakteryzuje się on neutralnym oddziaływaniem na środowisko.

Celem tej pracy było przeprowadzenie oznaczeń emisji fluorowodoru z drewna nasyconego związkami chemicznymi fluoru i środkami ochrony w komorze hermetycznej, w warunkach poligonowych i oddziaływania drewna zaimpregnowanego na szkło okienne.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

## POMIARY EMISJI FLUOROWODORU W KOMORZE

Próbki drewna. Użyte w badaniach próbki o wymiarach  $20 \times 130$  (przekrój)  $\times$   $400$  mm wykonane zostały z bielastego drewna sosnowego. Wilgotność próbek wynosiła 10 do 12%. Związki chemiczne i środki ochrony. Zastosowano następujące związki chemiczne fluoru: NaF,  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ ,  $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  oraz Improsol (zawierający  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  i  $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$  w ilości około 95%) i preparat F-8 (zawierający  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  w ilości 47,0%). Próbki drewna nasycano metodą dwukrotnego smarowania roztworami wodnymi związków chemicznych o stężeniu 5% (NaF – 4%) i roztworami Improsolu i preparatu F-8 o stężeniu 10%. Ilość naniesionego roztworu na każdą próbkę zbliżona była do  $0,20 \text{ dm}^3/\text{m}^2$  [13].

Pomiary ilościowe fluorowodoru. Dwie próbki drewna, nasycone związkiem chemicznym lub środkiem ochrony, o powierzchni  $0,25 \text{ m}^2$  umieszczano w szczelnej komorze o objętości  $0,045 \text{ m}^3$ . Po 24 godzinach przebywania drewna w komorze pobierano powietrze w ilości  $1/5$  objętości komory. Pobierane powietrze przepuszczane było przez dwie szeregowo połączone płuczki, zawierające  $5 \text{ cm}^3$   $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$  NaOH [6]. Ilość fluoru w roztworach  $0,02 \text{ mol}/\text{dm}^3$  NaOH oznaczano kolorymetrycznie, metodą cyrkonowoeriochromocyjaninową [4]. Pomiary emisji fluorowodoru wykonano po jednej dobie i po 14 dniach sezonowania nasyconego drewna [5].

## DZIAŁANIE KORODUJĄCE NA SZKŁO

Próbki drewna. Próbki „bazowe” o wymiarach  $19 \times 150$  (przekrój)  $\times$   $150$  mm wykonano z drewna sosnowego i drewna świerkowego, o zmiennym udziale twardej i poddano zabiegowi impregnacji. Próbki do badań korozji o wymiarach  $19 \times 9$  (przekrój)  $\times$   $150$  mm wykonano z próbek bazowych po kolejnych okresach sezonowania.

Impregnaty. Zastosowano dwa impregnaty: Improsol i preparat F-8. Próbki drewna „bazowe” nasycano w roztworach wodnych środków o stężeniu 15%, metodą 15 min. kąpieli. Ilość pochłoniętego przez drewno Improsolu wahała się w granicach od 7,1 do 7,9  $\text{kg soli}/\text{m}^3$ , ilość pochłoniętego preparatu F-8 od 5,8 do 7,9  $\text{kg soli}/\text{m}^3$ .

Próbki szkła. W badaniach użyto szkło okienne szwedzkie o grubości 4 mm i szkło okienne polskie o grubości 4 mm. Płytki szklane do badań korozji miały wymiary  $4 \times 10$  (przekrój)  $\times$   $150$  mm.

Pomiar korozji. Próbki drewna bazowe po impregnacji sezonowane były przez 7, 14, 28, 42 i 56 dni. Po każdym okresie sezonowania z próbek bazowych odcinano próbki do badań korozji. Na świeżo odciętej powierzchni ( $19 \times 150$  mm) układano na przedkładkach ( $2 \times 2$  mm) płytki szklane o formacie  $10 \times 150$  mm, na okres 7 (do 28 dni) lub 14 dni (powyżej 28 dni sezonowania próbek). Ocenę korozji przeprowadzono wizualnie (polegała ona na stwierdzeniu matowienia szkła)

oraz metodą wagową. Ubytek masy szkła w okresie ekspozycji płytek podano w mg na 100 cm<sup>2</sup> powierzchni [14]. Za błąd pomiaru przyjęto wartość strat masy szkła do 10 mg/100 cm<sup>2</sup> [10].

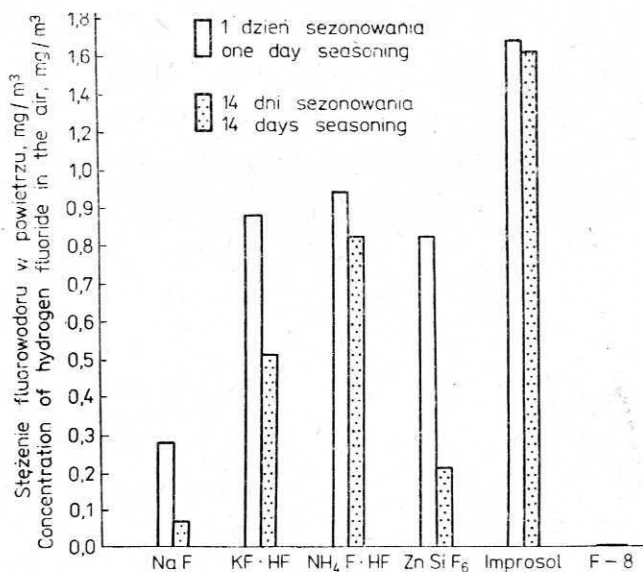
#### EMISJA FLUOROWODORU W WARUNKACH POLIGONOWYCH

Do badań zastosowano deski podłogowe sosnowe, o łącznej powierzchni 13,5 m<sup>2</sup> nasycone metodą dwukrotnego smarowania 10% wodnym roztworem preparatu F-8 w ilości 0,42 dcm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>. Po 16 dniach sezonowania zaimpregnowane deski umieszczono w zamkniętym pomieszczeniu i po 4 dniach przebywania przystąpiono do pobierania powietrza. Powietrze pobierano w ilości 0,5 m<sup>3</sup> na dobę, w czasie kolejnych 3 dni, za pośrednictwem 2 płuczek zawierających po 30 cm<sup>3</sup> 0,02 mol/dcm<sup>3</sup> NaOH. Następnie wietrzono pomieszczenie przez 10 dni. Po tym okresie zamknięto pomieszczenie na 4 dni i powtórnie dwukrotnie pobrano powietrze jak wyżej. Ilość fluoru w roztworze NaOH określono kolorymetrycznie metodą cyrkonowoeriochromocyjaninową, z dokładnością do 0,004 mg/m<sup>3</sup>. Badania wykonano w Instytucie Techniki Budowlanej, w pomieszczeniu o kubaturze 19 m<sup>3</sup> [8]. Nasylenie pomieszczenia materiałem wynosiło 0,71 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

### WYNIKI BADAŃ

#### EMISJA FLUOROWODORU W KOMORZE

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów emisji fluorowodoru w komorze. Wartość emisji fluorowodoru z zaimpregnowanego drewna po jednej dobie sezonowania



Rys. 1. Wyniki pomiarów emisji fluorowodoru w komorze, po 1 i 14 dniach sezonowania drewna  
 Fig. 1. Results of the measurements of the emission of hydrogen fluoride in the chamber after 1 and 14 days of wood seasoning

wania i po 14 dobach sezonowania była zmienna. Największą ilość fluorowodoru emitowało drewno nasycone Improsolem, dużą ilość emitowało drewno nasycone kwaśnym fluorkiem potasowym, kwaśnym fluorkiem amonowym i fluorokrztanem cynkowym oraz znacznie mniejszą ilość fluorowodoru emitowało drewno nasycone fluorkiem sodowym. W drewnie nasyconym preparatem F-8, nawet po jednej dobie sezonowania, nie stwierdzono emisji fluorowodoru.

#### DZIAŁANIE KOROZYJNE NA SZKŁO

Badane impregnaty – Improsol i preparat F-8 działały na szkło okienne w sposób zróżnicowany.

Improsol powodował matowienie szkła przez cały okres badań (56 dni) i znaczne ubytki masy szkła po pierwszym okresie sezonowania (7 dni) nasyconego drewna (tab. 1). Ubytki masy szkła szwedzkiego poddanego działaniu drewna po 7 dniach sezonowania osiągnęły wartość 95,1, po 14 dniach sezonowania zmniejszyły się

Tabela 1

Korozyjne działanie drewna zaimpregnowanego na szkło okienne  
Corrosion of the glass by the treated wood

Nazwa impregnatu Preservative	Okres, doby Period, days		Ubytki masy szkła Loss of glass mass mg/100 cm <sup>2</sup>			Matowie- nie szkła Glass frosting %	Szkło Glass	
	sezono- wania drewna of wood seasoning	ekspozycji plytek szkła of glass sheet exposure	min.	max.	$\bar{x}$ mean			
Improsol	7	7	68,2	158,8	95,1	100	szwedzkie swedish	
	14	7	20,8	32,9	26,2	100		
	21	7	12,1	21,9	17,4	100		
	28	7	5,4	6,2	5,9	100		
	42	14	0,0	11,9	4,8	100		
	56	14	0,0	6,3	3,6	100		
	7	7	101,1	201,0	125,5	100	polskie polish	
	14	7	18,7	24,8	23,4	100		
	21	7	17,5	37,9	24,2	100		
	28	7	0,0	12,5	3,7	100		
	42	14	0,0	6,4	1,3	100		
	56	14	0,0	6,2	2,4	100		
	Preparat F-8	7	7	5,6	6,2	5,9	0	szwedzkie swedish
		14	7	0,0	12,0	5,9	0	
21		7	0,0	5,8	1,9	0		
28		7	0,0	6,1	2,0	0		
42		14	0,0	10,2	5,3	0		
56		14	0,0	12,2	6,1	0		
7		7	5,6	11,6	7,6	0	polskie polish	
14		7	5,8	11,8	7,8	0		
21		7	0,0	11,3	5,8	0		
28		7	6,2	6,8	6,4	0		
42		14	0,0	11,0	5,6	0		
56		14	5,7	6,3	6,0	0		
K kontrolne controls		7	7	0,0	11,6	5,8	0	szwedzkie
		42	14	0,0	13,9	7,9	0	polskie

do 26,2 i po 21 dniach – do 17,4 mg/100 cm<sup>2</sup>. Drewno sezonowane przez dłuższe okresy po impregnacji (28, 42 i 56 dni) nie powodowało ubytku masy szkła, powodowało natomiast widoczne zmatowienie szkła na całej powierzchni płytek (100%). Improsol podobnie działał na szkło polskie. Drewno nasycone preparatem F-8 nie powodowało ubytku masy badanych płytek szkła, jak również nie wystąpiły objawy zmatowienia szkła, nawet na drewnie sezonowanym przez 7 dni po impregnacji. Umieszczone w tabeli 1 straty masy szkła dla preparatu F-8 mieściły się w granicach badań kontrolnych (w granicach błędu).

## EMISJA FLUOROWODORU W WARUNKACH POLIGONOWYCH

Wyniki uzyskane w badaniach emisji fluorowodoru w warunkach poligonowych (tab. 2) potwierdziły dotychczasowe wyniki uzyskane dla preparatu F-8 w badaniach emisji fluorowodoru w komorze i w badaniach działania korozyjnego tego środka na szkło. Otrzymane wyniki stężenia fluorowodoru dla preparatu F-8 wynoszą od 0,004 do 0,005 mg/m<sup>3</sup> i praktycznie mieszczą się w granicach błędu (dokładność zastos-

Tabela 2

Wyniki emisji fluorowodoru w warunkach poligonowych  
Results of the emission of the hydrogen fluoride in room conditions

Nazwa impregnatu Preservative	Powierzchnia zaimpregnowana Surface of the treated wood m <sup>2</sup>	Kubatura pokoju Volume of the room m <sup>3</sup>	Nasylenie pokoju Quantity of treated wood in room m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	Okres sezonowania drewna Period of wood seasoning doby days	Temperatura pomiaru Temperature at measurement °C	Stężenie fluorowodoru Concentration of the hydrogen fluoride mg/m <sup>3</sup>	
						$x_i$	$\bar{x}$
Preparat F-8	13,5	19,0	0,71	20	20	0,004	0,004
				21	20	0,004	
				22	21	0,005	
				36	21	0,004	
				37	20	0,005	
Improsol*	25,3	16,0	1,58	60	24	1,600	1,483
				61	24	1,480	
				62	24	1,370	

\* według H. Pasek [9], according to H. Pasek [9]

wanej metody spektrofotometrycznej pomiaru ilości fluoru równa jest 0,004 mg/m<sup>3</sup>). Natomiast drewno nasycone Improsolem i sezonowane przez 60 dni emitowało fluorowódor, w warunkach badań poligonowych, w ilości zbliżonej do ilości tego gazu emitowanej w komorze.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzone badania potwierdziły znane właściwości chemicznych związków fluoru. Drewno nasycone obojętnymi i kwaśnymi solami kwasu fluorowodorowego oraz solami kwasu fluorokrzemowego emituje do środowiska gazowy fluorowódor.

Szczególnie dużą intensywnością wydzielania fluorowodoru charakteryzował się Improsol. Drewno nasycone tym preparatem, po 60 dniach sezonowania, emitowało fluorowodór w ilości  $1,600 \text{ mg/m}^3$  na dobę. W Polsce średniodobowe dopuszczalne stężenie fluorowodoru dla obszarów chronionych wynosi  $0,01 \text{ mg/m}^3$  powietrza [12].

Najmniejszą ilość fluorowodoru emitowało drewno nasycone fluorkiem sodowym, jednak znacznie więcej od wartości dopuszczalnych dla obszarów chronionych. Drewno nasycone preparatem F-8 praktycznie nie wydzielalo gazowego fluorowodoru, nawet po jednej dobie sezonowania nasyconego drewna i nie powodowało korozji szkła okiennego. Drewno nasycone Improsolem powodowało korozję szkła okiennego przez długi okres po zabiegu impregnacji. Otrzymane wyniki emisji fluorowodoru z drewna nasyconego Improsolem i preparatem F-8 w komorze hermetycznej były zbliżone do wyników uzyskanych w warunkach poligonowych.

#### WNIOSKI

1. Największą ilość fluorowodoru emitowało drewno nasycone kwaśnymi fluorokami, zbliżoną ilość drewno nasycone fluorokrzemianem cynkowym i najmniejszą ilość drewno nasycone fluorkiem sodowym.

2. Drewno nasycone środkiem ochrony Improsol emitowało gazowy fluorowodór w ilości zbliżonej do sumy wartości emisji z drewna nasyconego kwaśnym fluorkiem potasowym i kwaśnym fluorkiem amonowym oraz powodowało korozję szkła okiennego przez długi czas po zabiegu impregnacji.

3. Drewno nasycone preparatem F-8 praktycznie nie emitowało fluorowodoru i nie powodowało korozji szkła okiennego.

Praca wpłynęła do Redakcji  
w styczniu 1985 r.

#### LITERATURA

1. Becker G., Berghoff W.: Die Fluorwasserstoff-Abgabe anorganischer Fluor- Verbindungen aus Holz. Holz a. Roh- u. Werkst., 1963, 21, s. 346 - 362.
2. — — —: Über die Verteilung und das Verbleiben von Fluor-Verbindungen in Kiefernholz im Laufe längerer Zeit. Holz a. Roh- u. Werkst., 1965, 23, s. 347 - 354.
3. — — —: Fluorwasserstoff-Abgabe verschiedener Hydrogenfluorid-Präparate aus Kiefern- und Fichten Bauholz zu unterschiedlichen Jahreszeiten. Holz a. Roh- u. Werkst., 1968, 26, s. 328 - 335.
4. Marczenko Z.: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków. PWN, Warszawa, 1979, s. 281 - 284.
5. Maziarka S., Totkowska I., Sarzyńska M.: Zasady badania migracji substancji lotnych z materiałów budowlanych do powietrza. PZH, Zakład Higieny Komunalnej, Warszawa, 1982 (maszynopis).
6. Minczewski J., Marczenko Z.: Chemia analityczna. PWN, Warszawa, 1965, s. 352 - 353.
7. Mossakowska A.: Oznaczanie migracji fluorowodoru z zaimpregnowanego drewna, SGGW-AR, Warszawa, 1984 (maszynopis).
8. Niesłochowski A.: Pomiary zawartości fluorowodoru w pomieszczeniu zawierającym drewno impregnowane preparatem F-8. ITB, Warszawa, 1984, (maszynopis).

9. Pasek H.: Ocena solnych środków impregnacyjnych pod względem możliwości emisji fluorowodoru. Prace naukowe ITB, 1977, 620.
10. Wytwer T.: Oddziaływanie korozyjne drewna impregnowanego na szkło okienne. Przemysł Drzewny, 1982, 10, s. 16 - 20.
11. Wytwer T.: Solny środek ochrony drewna. P-230253. Urząd Patentowy PRL.
12. Dziennik Ustaw PRL, Nr 24, 1980. Załącznik nr 1. Dopuszczalne stężenia zanieczyszczeń w powietrzu atmosferycznym.
13. PN-75/C-04901. Środki ochrony drewna. Oznaczanie głębokości wnikania w drewno.
14. PN-76/B-13111. Szkło. Metody badań. Oznaczanie odporności szkła na działanie kwasów.

## ВЫДЕЛЯНИЕ ГАЗОВОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА ИЗ НАСЫЩЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

### Резюме

В работе представлены результаты исследований выделения газового фтористого водорода из древесины насыщенной препаратом F-8 (разработанным в Варшавской сельскохозяйственной академии), содержащим кислые фтористые соединения. Насыщенная этим препаратом древесина не выделяла газового фтористого водорода в камере и в полигонных условиях, а также не вызывала коррозии стекла.

## EMISSION OF THE HYDROGEN FLUORIDE FROM THE TREATED WOOD

### Summary

Investigations were carried out on the hydrogen fluoride emission from wood treated with the F-8 preservative, containing acid potassium fluoride. This preservative has been newly invented in the agricultural University of Warsaw. Wood treated this preservative did not evaporate measurable quantities of hydrogen fluoride, as well in the testing chamber as in a closed room; no glass corrosion has been noted, too.

Adres autora:  
doc. dr hab. Tadeusz Wytwer  
Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego  
— Akademia Rolnicza  
Zakład Ochrony Drzew  
ul. Rakowiecka 26/30  
02-528 Warszawa