

Isocyanate Emission Tool Box

イソシアネートの大気放出に関するツールボックス

まえがき

本ツールボックスは、ポリウレタン工業に関する情報源の一つとして作成されたもので、PRTR 法の報告に対し有用であろうと思われる「ポリウレタンを製造する工程から原料である MDI と TDI の大気中への放出」に関する情報や詳細な情報源が記載されている。

本資料は、国際イソシアネート協会(International Isocyanate Institute Inc. 略称 III)により編集され、Gilbert International Limited より 2007 年に発行された”Isocyanate Emission Tool Box”を、ウレタン原料工業会(JURA)により翻訳されたものである。英語の原文は、EU のポリウレタン原料工業会である European Diisocyanate & Polyol Producers Association (ISOPA)や、米国のポリウレタン工業会である Center for Polyurethane Industry (CPI)のホームページから入手する事が可能である。

免責条項

この資料に掲載された情報は、正確かつ信頼できるものと信じられるが、起こり得る条件や状況によっては不完全であるかもしれないし、全ての条件や状況に適用できないかも知れない。記載された情報の正確性・信頼性・完全性を、又は、いかなる情報・分析・方法さらに推奨事項の適用ないしは使用がいかなる種類の人的または物的な危険・事故・損失・損害または侵害を回避・低減または改善する事を、代表・保障または担保するものではない。それ故に、本資料の使用に先立って、意図する目的に対する当該情報・分析・方法さらに推奨事項の適用性と適合性に関して、読者自身が納得する様注意が求められる。

Part 4.1

Releases to atmosphere

大気への排出

MDIとTDIの蒸気圧は非常に低いので、ポリウレタンの製造時に大気中へ排出される蒸気はppt~ppbのレベルである。ポリウレタンの製造の際に、ジイソシアネートエアロゾルの重大な排出があったという事実は殆どない。プロセスから排出された粒子の大きいエアロゾルは、通常、排気ダクトに付着、反応し、ポリウレタンを生成する。ガスのような微粒子のエアロゾルは排気塔から出てしまうが、放出されて拡散している間に気化する。

大気中への排出を減らすために、種々の除去処理方法が使われている。特に、活性炭吸着と水洗浄である。活性炭吸着は、排気ガスからジイソシアネートと同時に発生するガスを除くのに非常に効果的である。しかし、プロセスや各国の法規制によっては、ジイソシアネート蒸気と同時に発生するガスを捕集できる水洗浄や他の除去処理方法を使用することが望ましい。さらに、除去処理方法を選択するにあたっては、法規制や除去処理システムの洗浄や処理に関する実用上の観点を考慮すべきである。

このツールボックスには、種々のポリウレタン製造時の放出データが含まれている。特に、最も信頼できる状況下で収集されたデータである。最近のIIIが提供したプログラムやIIIメンバー会社の専門家が行なった研究では、最も高い信頼がおけるようにパラメーター（各種条件）を定義している。過去の研究や公表された放出データは実際的な詳細部分を省略しており、全体像を把握するには役立っているが、産業界の理解としてはそう重要ではなく、放出量の測定方法は改良が続けられている。

以下の因子に注意することが、放出量測定の精度を上げることに大いに寄与する：

- ・ 全体を代表しているガス流のサンプリング
- ・ 最良の分析方法と装置
- ・ 分析/サンプリングチームが保有している経験と技術

記述されている放出は、研究対象となったプラントにのみ適用されている。このようなプラントは可能な限り、特定のポリウレタンを製造する典型的なプロセスの代表として選ばれ、そこでの放出結果は、他の同様なプラントから予測される放出についての一般像を与える。しかし、もし運転プロセスや生産規模が見た目で同じであったとしても、1つのプラントで測定された数値を他のプラントに定量的に適用してはならない。

特定のプラントの正確な数値を確定させるには、そのプラントでの測定を行なうことが必要である。

このテキストでは、release（排出）とrelease to atmosphere（大気への排出）という言葉は、作業場から外部環境への放出の意味で使われる。このreleases（排出）という言葉は、しばしば、emissions（放出）という言葉の意味で使われる。しかし、この言葉は、時々他の著者によっては、装置から作業場への排出の意味で使われている。排気塔前の濃度という言葉も時々使われる。これは排気塔から排ガスが出てくる直前の化学物質の濃度のことを言っている。fugitive emission（逃げてしまった放出）という言葉は、主に装置からのこぼれ、漏れによる作業場への化学物質の放出のみに使用される。定常運転時の大気への排出は、通常は低濃度であり、時々定常負荷という言葉が使われる。ある著者は、immissions（作業場への放出）emissions（作業場の外への放出）という言葉の理論的組み合わせを、ドイツでの慣例に従って使っている。

ツールボックスのこの部分はIIIの書、MDI&TDI； *Safety, Health & the Environment*.から多く引用している。

このトピックに関するウェブサイトのアドレスを提供することはできないので、代わりにテキストの最後（Part 4.5）に参照文献リストを載せている。

大気へ排出されるMDIとTDIの物性

MDIとTDIの揮発性は非常に低いので、ポリウレタン製造時の温度での飽和蒸気濃度（SVC_s）も非常に低い。20°CでのポリメリックMDIのSVCは0.03mg/m³で、TDIは100 mg/m³である：これらの値は密閉した容器内での平衡状態にのみ適用できる。強制排気による高い非平衡条件下では、その蒸気濃度は、例に示すようにSVCよりかなり低い。変性MDIや変性TDIは、元のモノマーより更に揮発性が低く、ポリウレタン製造プロセスからの排出は更に低濃度である。MDIやTDIの蒸気は色々な表面に非常に付着しやすく、排気ダクトの表面にも吸着されている証拠がある。MDIとTDIの活性炭への高レベルでの吸着性能が十分確認されている。

あるプロセスでは、MDIとおそらくTDIもエアロゾルとして排出されるだろう。これらは反応しつつあるポリウレタンの混合エアゾルか、パーティクルボードの製造のような場合では木くずのような粒子に付着したジイソシアネートかMDI凝縮微粒子になるだろう。反応混合物、または木くずのような天然物に付着したジイソシアネートから発生したエアロゾルは、主に大きな粒子を含んでおり、反応混合物中に存在するポリオールや水、天然物中の水によって自己中和される。このようなエアロゾルは、排気システム中の避けることのできない乱流のため、吸引ダクトに付着する。

微粒子（ガスのような）エアゾルのみが、排気塔から大気へ逃げる。排気ダクトから排出された蒸気は、すぐに大気中のOHラジカルと反応して、通常の大気の成分になる。：MDIやTDIの対流圏での半減期は1日程度である。したがって、環境中における長期のMDIやTDIの蓄積負荷はない。

Part 4.2a

Releases of MDI and TDI from polyurethane processes

ポリウレタン製造プロセスからのMDIやTDIの排出

設備から放出されるジイソシアネートの濃度は、ポリウレタンの製造設備で大きく異なる。その設備に強制排気システムを設置する必要があるかどうかを考察することは、重要である。製造プロセスによっては、作業場に放出される濃度は産業衛生学会の閾値より十分に低いか、或いは検出されないレベルである。作業場からジイソシアネートを除去するための強制排気の必要性の判断は、ジイソシアネートの濃度、一緒に放出される他の化学物質の濃度および地域の法規制による。ある場合、特にMDIベースのプロセスでは、希釈排気（工場内空気の通常の循環や換気）で法的要求値を達成することができる。一方、TDIを用いた軟質スラブフォームの製造のような場合は、作業場のジイソシアネートの濃度を許容値に維持するために強制排気（局排）の使用が必須である。

排気塔の外では空気の流量を測ることができないので、必要であれば排気システムのダクト又は排気塔の外部でなく、上部付近で濃度を測定すべきである。一次ダクトと排気塔の上部に接した部分での測定は、除去処理技術の性能を評価するのに明らかに有効である。ある場合、排気塔には多くの設備や作業場から流れてくる空気流が繋がっている。ダクト内の排気エアは高速で動いており、おそらく乱流である。もし、ジイソシアネートが蒸気としてのみ存在するならば、排気エアのサンプリング手順は重大なことではなく、非等速サンプリングでもかまわない。しかし、もし非ガス状のジイソシアネートエアロゾルが存在するならば、サンプリングは等速であるべきであり、そうでなければ、結果は意味を持たない。

ポリウレタン製造設備が工場内にない場合、または非常に大きい物件をスプレーする場合は、強制排気が常実に実現可能であるとは言えない。このようなプロセスの例は、現場施工の断熱スプレーや運動場のトラックの施工、航空機の塗装を含めたイソシアネートベースの塗装スプレーである。これらの場合では、環境と近隣社会への影響を評価し、リスクを許容できるレベルまで下げるための対策を講じるべきである。以下は、屋外使用とスプレー作業による暴露に関する参考文献である。Peterson et al., 1962; Fitzpatrick et al., 1964; Hosein and Farkas, 1981; Bilan et al., 1989; Crespo and Galán, 1999; Alcares and Reisdorf, 1999; USAF, 1999 & Santolaya et al., 2000; (本章末尾の“References”を参照されたい)。

ここ10年余りの期間に、MDIやTDIを含む、沢山の種類の化学物質の排気塔からの排出量の測定される件数が増加するに伴い、排気塔からの排出が注目されている。このような排出量測定値のほとんどは、一社単独或いは一場所からのもので、その結果はしばしば規制当局に報告されるだけで、一般に公開されることはなかった。このような傾向を補うべく、生産者と規制当局の間で、排出レベルや方法論に関する意見交換をより発展させるために、IIIでは、種々のMDIやTDIを用いた製造工程における排出量を特定する多くのプロジェクトを実施し、ヨーロッパにおける放出の実態を検討した。このプロジェクトは、MDIやTDIを多量に使用する用途例に焦点を絞り、その排出物の除去処理の効果についても検討した。この検討では、製造工程からの共排出物質の測定も行い、除去処理の包括的な方法を可能にする効果的な除去処理物質の検討にも注力した。出来る限り、実際の製造設備と同じ方式の装置を使用し、検討は厳密に行われた。例えば、使用する分析機器は工場で使用される物質と同じもので校正され、その工場に向いて試験をする前に、100人×時間以上の工数をかけて実験が行われた。

米国では、国としてのその化合物による大気中の汚染を把握するために、MDIを用いる全ての用途の総括的な調査を米国化学工業協会（ACC）が行う様、法規制で要求されている。

情報が明らかにされた場所では、結果は次の三つの方法の何れかによって明示される。

1. 排出濃度

例：0.1mg/m³のTDI。この濃度は近隣社会における吸入許容濃度を示す。濃度は、EUにおける基準値として用いられる。

例：0.05mg/NCO基/m³。濃度は反応性イソシアネート基の濃度としてあらわされ、規制当局によってはパラメーターとして用いられる。

例：4ppbのTDI。容積比がさらなるパラメーターとして用いられる。この測定は、蒸気相としての濃度で、エアロゾルには適用できない。

2. 質量消失速度

例：30g/MDI/年間の放出

質量消失速度は、ジイソシアネートの全環境負荷を考える場合の出発点であり、これは、米国における規制の基準となる指標である。

3. 失われたジイソシアネートのパーセント表示

例：5mg/MDI、MDI1トン当たりの使用におけるMDIの排出量

消失パーセントは、ポリウレタン使用工程と除去処理の連動した効果を判定するためのパラメーターである。

Part 4.2b

Releases from MDI-based processes (except flexible foam)

軟質フォームを除いたMDIベースプロセスからの排出

硬質フォームからの排出：スラブとボードの製造設備

ほとんど全ての硬質ポリウレタンフォームはポリメリックMDIを用いている。硬質フォーム設備からの排出は、用いられる技術上の特性によって変化する。最も排出の少ないものはRIM形式で、ミキシングヘッドが金型と一体となっていて、それゆえ、反応中のMDIの排出は金型のベントホールからだけになる。

1. 米国での検討

1999年ACCでは、MDI放出プロジェクト²を立ち上げた。このプロジェクトの目的は、種々の異なった用途の製造設備の排気塔からのMDIの排出量に関するものである。このような用途のなかには、軟質フォーム／硬質フォーム、オープンモールド／クローズモールド、バッチプロセス／連続プロセスを含んでいる。以下に示すのは、種々の製造技術におけるMDIの放出の報告のまとめからの抄録である。

² Chemical Manufacturers Association MDI Test Program September-December 1999, Roy F. Weston, Inc. January 2000, W. O. No. 05315.001.001

農産物繊維板造設備からの排出

三種類の製造設備が検討され、農産物素材の種類の違いを除いて工程は同じである。その工程は、麦藁のような農産物繊維を粉碎し、水分含有量を10～13%に調整し、ポリメリックMDIにて繊維を被覆する。ポリメリックMDIは、粉碎した繊維と化学的及び物理的に反応し結合させるためのバインダーとして使用される。このように被覆された繊維は、冷たい板の上の枠に広げられ、加熱されたプレス

(175-180°C) で所定の厚みで一定時間圧縮される。表 1 に試験結果を示す。

表1. 農産物繊維版テスト結果 (MDI放出量)

プロセス	排気塔 MDI濃度 mg/m ³	排気塔 MDI濃度 ポンド/立方フィート (x 10 ⁻⁵)	MDI年間排出量 ポンド	年間MDI使用量		損失 % (/使用量)
				トン	百万ポンド	
Facility A	0.44	2.77	108	336	0.74	1.5 x 10 ⁻²
Facility B	0.28	1.78	80	323	0.71	1.1 x 10 ⁻²
Line A	0.24	1.58	47	318	0.70	6.7 x 10 ⁻³
Line B	0.83	5.23	36	318	0.70	5 x 10 ⁻³
Facility C						

変換係数: 1g = 0.0022 ポンド 1 トン = 1,000 kg = 2,205 ポンド 1 µg/m³ = 0.0946 ppb

接着剤用途からの排出

キャンピングカー、トレーラーの製造では、MDIが側壁と床を木製の枠に固定するための接着剤として用いられる。2%濃度のMDI混合物が4' x 8' (ft) の木質パネルの両面に特殊な塗布ローラーを用いて塗布される。接着剤は、ドラムから塗布ローラーによく流れるように21°Cに予備加温されている。ローラーは135°Cに加温されている。接着剤はパネル両面に厚さ1~2mmで塗布される。木質パネルは壁材と床材ごとに、プレスまで運ばれ、それぞれ圧縮される。ローラーの長さは、5ft. x 1ft.で、接着剤は11.5gr/sq.ft.の量になるように2465sq.ft/hr.の速度で塗布される。この工程は、放出ガスが排気塔を通して廃棄されるブースの中で行われる。

表2にテスト結果を要約して示す。

表2. 接着剤テスト結果

排気塔 MDI濃度 µg/m ³	年間MDI排出量 g	MDI年間推定使用量 トン 百万ポンド		損失 % (/使用量)
<LOD ¹	< 808	6.8	0.0014	< 1.2 x 10 ⁻²
<LOD ¹	< 595	6.8	0.0014	< 9.0 x 10 ⁻³

検出限界: 0.2µg/m³ (測定機器の感度から)

ラミネートボードからの排出

二つのラミネートボード製造設備からのMDIの排気塔からの放出が調査された。MDIとポリメリックMDIの混合物 (A成分) とポリオール配合物 (B成分) が使用され、特別に設計されたミキシングヘッドのノズルからラミネーターの下面上にポリウレタンの混合物が吐出され、上下のラミネーターの間を通過する。製品は、77°Cで連続的に熱硬化される。吐出工程は、天井部から排気される方式の密閉チャンバーである。表3に結果を示す。

表3: ラミネートボードテスト結果

プロセス	排気塔MDI濃度 µg/m ³	年間MDI排出量 g	MDI年間推定使用量		損失 % (/使用量)
			トン	百万ポンド	
Facility A	<LOD ¹	< 14	471.7	1.04	< 3.0 x 10 ⁻³
Facility B	<LOD ¹	< 315	1469.4	3.24	< 2.0 x 10 ⁻³

変換係数: 1g = 0.0022 ポンド 1 トン = 1,000 kg = 2,205 ポンド 1 µg/m³ = 0.0946 ppb

検出限界: 0.2µg/m³ (測定機器の感度から)

ドア製造設備からの排出

ポリメリックMDIが室外、室内のドアの面材間の断熱材の製造に使われる。ポリオール配合物とイソシアネートの2液成分のシステムが特別設計のミキシングヘッドで混合され、ドアパネル面材の間に注入される。ポリウレタンが面材の枠の内部に発泡しながら広がり、熱硬化する。この工程は、排出されるポリメリックMDIが排気塔の外に出るように排気フードを備え付けた設備で製造される。結果を表4に示す。

表4 ドアテスト結果

排気塔MDI濃度 μg/m ³	年間MDI排出量 g	MDI年間推定使用量 トン 百万ポンド	MDI排出量 % (/使用MDI比率)
<LOD ¹	< 41	866 1.9	< 5.0 x 10 ⁻⁴

検出限界: 0.2μg/m³ (測定機器の感度から)

家電製品製造工程からの排出

家電製品製造工程では冷蔵庫或いは冷凍庫の側壁・ドアの断熱材としてイソシアネートとポリオールのシステムが使用される。イソシアネートとポリオールの2成分システム液が特別に設計されたミキシングヘッドで混合され、家電製品のドア或いは側壁の空間に注入される。表5にひとつの製造設備で製造される三つの異なったシステムでの結果を示す。

表5 家電製品テスト結果

プロセス	MDI排気塔濃度 μg/m ³	年間MDI排出量 g	MDI年間推定使用量 トン 百万ポンド	MDI排出量% (/MDI使用比率)
プロセス A	<LOD ¹	< 2105	608 1.34	< 3.5 x 10 ⁻⁴
プロセス B	<LOD ¹	< 1162	4196 10.5	< 2.4 x 10 ⁻⁵
プロセス C	<LOD ¹	< 1144	3130 7.84	< 3.2 x 10 ⁻⁵

検出限界: 0.2μg/m³ (測定機器の感度から)

鋳物用途からの排出

鋳物産業では鋳物の中子を作るのにMDIまたはポリメリックMDIを使用している。砂を固めるバインダーとしてMDIまたはポリメリックMDIを使用した砂混合物から中子が作られる。中子は鋳型で作られる目的物の空間部になる挿入物の役割をする。MDIは中子の製造や溶融金属の注入時、または鋳物を取り出した後の型と中子を破壊する振とう篩プロセスで排出される。表6に排気塔のテスト結果が要約されている。

表6 鋳物工場テスト結果

プロセス段階	MDI排気塔濃度 μg/m ³	年間MDI排出量 g	MDIの年間推定使用量 トン 百万ポンド	MDI放出 (%) (MDI使用比率に対して)
中子	<LOD ¹	< 136	397 0.88	< 3.4 x 10 ⁻⁵
型注入	<LOD ¹	< 716		
篩い落とし	<LOD ¹	< 2,176		
(合計)	<LOD ¹	< 3,028		

参照: Miller (2001)

¹ 検出限界: 0.2μg/m³ (測定機器の感度から)

北米で1993~2003年の間、軟質スラブフォームの製造が行なわれた40箇所の工場の65のプラントからのTDIの放出評価が実施された。(Chapman 2004) 放出は量と多様性の両面で、既に報告された他の検証結果と十分に整合する。それらは1978/9のドイツのTu and Fetsch のデータや1994年に始めたIIIの欧州エミッションプロジェクトデータや他の報告値とよく一致している。

2. ヨーロッパでの測定

主なMDI使用プロセスの排出におけるIIIの一連の研究 (Maddison and Vangronsveld, 2000; Chapman, 2000) は、2つの連続プロセス：硬質スラブフォームと硬質ラミネーションボードを含む5つの工場の排気塔で測定された。ボードプロセスでは軟質の面材が使用された。表7に排気塔で記録されたMDI濃度とポリウレタンの年生産量から計算されたMDI使用量に基づくMDIの年平均消失パーセントが記載されている。

表7 欧州の異なる5つの工場からのMDI排出の要約

プロセス	排気塔濃度 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	年間MDI排出量 g	ポリウレタンの推定年間生産量 トン	MDI使用に対する MDI放出 (%)
連続ボードプロセス (軟質の面材)				
プラント 1	1.5	76	3,000	4×10^{-6}
プラント 2	1.3	8	6,800	2×10^{-7}
プラント 3	<0.4	<1	1,200	$<1 \times 10^{-7}$
連続硬質ブロックフォーム				
プラント 4	3.7	23	3,500	1×10^{-6}
プラント 5	1.6	18	6,000	6×10^{-7}
変換係数: MDI 蒸気として: $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \equiv 0.096 \text{ ppb} \equiv 0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ NCO 基				

5つの工場は異なったタイプで、5ヶ国に存在し、ポリメリックMDIベースの異なった化学組成を持つシステムだった。MDI濃度は3つの異なった分析方法を用いてそれぞれ測定された。それぞれのプラントで非常に似た結果を示した。検出限界は約 $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ であった。

結果は排出が非常に低い濃度であることを示している ($<0.4 \sim 3.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。このためこれらの排出MDIの除去処理は必要ではない。連続硬質ブロックフォームのプラントのMDI1トン当たりのMDI消失が平均 $1 \sim 10 \text{ mg}$ として、プラントからの年間ロスが $<1 \text{ g} \sim 76 \text{ g}$ と計算され、年間のパーセントロスが $<10^{-7} \% \sim 10^{-6} \%$ であった。ボード製造マシンの研究の興味ある観点は、混合されたばかりのレイダウンした液から排出されたイソシアネートはすべて蒸気で存在する一方、製造ラインの末端のボード裁断工程では全て粒子として存在することである。このことは、イソシアネート基が裁断時のダストの中に部分的に反応したMDIと一緒に存在することを示している。

Actonは2001年に金属面材のポリウレタンパネルの製造プラントから出る排出を測定した。測定は特に全反応性イソシアネート基 (TRIG)、VOCとトルエンに限定して行なわれた。調査には反応混合液のレイダウンエリアとパネル裁断エリアからの排出に繋がっている2つの排気塔が含まれている。表8にはTRIGから計算されたMDI濃度の結果が報告されている。

表8 硬質面材ポリウレタンパネル製造設備からのMDIの排出

レイダウンエリア			裁断エリア		
排気塔濃度 mg/m^3	年間MDI排出量 g	MDI使用に対する MDI放出 (%)	MDI排気塔濃度 mg/m^3	年間MDI排出量 g	MDI使用に対する MDI放出 (%)
0.038	300	4.0×10^{-5}	<0.01	<10	$<3.0 \times 10^{-7}$
0.048	56	5.0×10^{-5}	<0.01	<1	$<3.0 \times 10^{-7}$

裁断エリアからのMDI濃度は使用したHPLC法の検出レベル以下であった。たとえ、レイダウンエリアからもっと高濃度のMDIが排出されても最も厳しい排出濃度法規制値より非常に低いので除去処理は不要であった。

木質繊維板（ファイバーボード）製造設備からの排出

Maddison and Merckxは1996年、欧州3カ国の中密度木質繊維板（MDF）プラントからの排出について報告している。MDFはポリメリックMDIで被覆された木質繊維を連続プロセスで加熱プレスすることで製造される。分析サンプルはMDFプロセスの異なった3箇所の排気塔の排気エアから採取された。表9は規制を受ける地域の法規制リミットと記録された検出値を並べて載せている。排気塔の濃度は低いので除去処理を考える必要はなかった。

表9 4つのMDF工場からの排出

排気エア	プラント1 mg/m ³	プラント2 mg/m ³	プラント3 mg/m ³	プラント4 mg/m ³
ドライヤー	-	0.13	1.32	0.096
プレス	0.045	0.87	0.09	0.045
ウェットスクラバー	0.072	-	-	-
地域の法規制値	0.20	5.0	5.0	0.30

注型軟質フォームプロセスからのMDIとTDIの排出

注型軟質フォーム成形はTDIやMDI、MDIとTDIの混合液、またはそれらの誘導体を型に注入するか射出して作られる操作である。モールドはフォームを手で扱っても損傷を与えない程度に十分長くキュアした後に開けられる。TDIを使用した典型的な注型システムにおいて、モールド内の滞留時間はモールドをオープンの中を通すことで減らすことが出来る；これらがホットキュアシステムである。あるシステムでは（典型的にはMDIを使用するが）オープンが必要とされない、これらはコールドキュアプロセスと言われる。欧州三カ国でIIIの研究（表10）（Maddison and Vangronsveld1996; Chapman, 2000）において自動車シートを製造する5つの軟質モールドフォームラインの排気塔で測定が実施された。排気塔には除去処理装置はなかった。

表10 軟質フォーム製造プロセスからの（未処理）排出の概要

工場	プロセス	排気塔濃度		年間排出量		ポリウレタン年 間推定生産量 トン	使用したジイソシア ネートに対する排出 したジイソシアネー トの%	
		MDI mg/m ³	TDI mg/m ³	MDI g	TDI g		MDI %	TDI %
1	カーシート コールドキュア コールドキュア コールドキュア	<0.0001 <0.0001 0.0005	0.019 0.007 0.004	26	1,760	1400	2×10	6×10
2	カーシート コールドキュア	0.0125		794	-	420	6×10	-
	モールド成形 ヘッドレスト コールドキュア モールド成形	0.0009		75	-	250	9×10	-
3	モールド成形 コールド ホット ホット	<0.0001 0.5 0.38		<2 -	- 13,620	510	- -	- 9×10

変換係数：MDI 蒸気 1mg/m³≒0.096ppm、TDI 蒸気 1mg/m³≒0.14ppm

上記の研究では製造に使用した触媒やほかの化学物質の排出の測定結果がMaddison and Vangronsveldによって1996年に報告されている。

Part 4.2c

Releases from flexible foam slabstock production using TDI TDIを使用した軟質スラブフォーム製造工程からの排出

20年以上にわたって、軟質スラブフォーム製造工程から排出されるTDIの濃度測定プログラムが実行されてきた。これらのプログラムは排気塔の濃度測定に焦点を絞ってきたが、実際の研究で環境濃度に関する情報も得られた。Tu and Fetschは1980年に多くのフォーム製造設備の排気塔濃度を調査した結果、平均で $3\sim 8\text{mg/m}^3$ (400 ppb \sim 1,100 ppb)、範囲として $0.1\sim 33.5\text{mg/m}^3$ と報告している。Grey and Chadwickは1979年にアルカリスクラバーの入口濃度が300ppb \sim 670ppbと報告している。ダクトにおける初期の測定以降、スラブフォームプロセスに側面と上面に紙ラミネーションを使用する新しい技術が広く使用されるようになった。そして3つのプラントのダクトの最近の測定の結果、今は換気エアアの流速 $40,000\text{m}^3/\text{hr}$ 以上で、TDI濃度は最大約300ppbとするのが一般的である。

米国でのTDIベースのプロセスの研究

トルエンジイソシアネート(TDI)は2,4-TDIと2,6-TDIの混合物であるが、色々なポリオールシステムと反応させることにより、最終用途に応じて、多くの異なったタイプのポリウレタンになる。中でも最も重要な用途は、硬質および軟質フォーム、エラストマー、塗料、接着剤である。TDIベースのプロセスからの排出は、次のような多くの異なった因子に影響される；TDIのポリオールに対する比率、発泡剤、上面及び側面ラミネーションシートの使用、および設備。実在するデータはいくつかの用途に関して定量的・定性的調査を代表している。

ブロックフォーム設備

ブロックフォームや軟質フォームは発泡剤の存在下で、TDIとポリオールを反応させて製造される。フォームは混合容器から吐出されるか、移動コンベアシステムの上に吐出され、そこで所定の高さまで発泡することで製造される。フォームは長さ数百フィート、幅約8フィートになる。発熱反応により、温度が上昇する。未反応TDIが作業場へ排出されるのを防ぐために、製造システムを密閉構造にし、放出物を排気塔から直接または制御装置を通して大気に排出させる。三つの設備をテストし、その結果を表11に示す。これらの設備では側面ラミネーションペーパーだけが使用されていた。

活性炭スクラバーが設置される前の1990年から1998年の間に測定された設備での結果概要が表12に示されている。テスト結果は測定期間中一定の値を示している。

表11 ブロックフォームでのテスト結果

プロセス	TDI排気塔濃度 mg/m^3	TDI 排出量 ポンド/hr.	生産速度 TDIポンド/hr.	TDI排出比率/TDI使用量 ポンド/ポンド g/トン
Facility A				
第1日	9.13	0.603	10,560	5.71×10^{-5} 57
第2日	8.89	0.504	10,560	5.11×10^{-5} 51
Facility B	3.97	0.126	3,522	6.13×10^{-5} 61
Facility C	5.55	0.163	4,357	3.74×10^{-5} 37
Facility D	0.81	0.57	10,630	5.38×10^{-5} 54

表12 製造プロファイル 1990 -1998 ブロックフォーム製造

年月	排出量 ポンド/hr.	TDI 使用量 ポンド/hr.	TDI排出比率 (/使用量) ポンド/ポンド g/トン
9/90	0.135	10,707	1.26×10^{-5} 13
6/96	0.240	11,694	2.15×10^{-5} 22
1/98	0.220	11,559	1.91×10^{-5} 19
6/98	0.240	10,800	2.18×10^{-5} 22

リボンフォーム製造

TDIやポリメリックMDIはカーペットの裏打ちで使用され、一般にそのプロセスはリボンとして知られている。裁断されたスクラップフォームにTDIまたはMDIベースの接着剤が塗布され、リボンフォームやカーペット裏打ちが作られる。ロールフォームは用途に応じた厚みにスライスされる。表13には2つの設備で測定された結果を示してある。

表13：リボンフォーム製造

設 備	TDI排出量 ポンド/ hr.	MDI 排出量 ポンド/hr.
設 備 A	0.019	0.0003
設 備 B	0.031	<LOD ¹

¹検出限界：0.2µg/m³（測定機器の感度から）

欧州でのIIIの研究

表14には欧州の軟質スラブフォーム製造工場に於けるTDIの放出測定結果の要約が示されている。これらのプラントは一連の異なったプロセスと化学処方¹の代表として選ばれた。測定は1994年にGloverとMaddisonによって、また、2002年にVangronsveld と Maddisonによって行なわれた。

この表の数値は除去処理される前に測定された。全ての工場の除去処理後の数値は表25に示されている。

表14 軟質スラブフォームからの排出濃度（除去処理前）

工 場	フォームの種類	TDI 濃度 mg/m ³ ppb
1	標準ポリエステルフォーム	0.49 73
2	標準ポリエステルフォーム	5.94 825
2	高弾性ポリエステルフォーム	1.9 226
3	標準ポリエステルフォーム	1.26 180
3	難燃高弾性ポリエステルフォーム	0.15 22
4	炭酸ガス発泡ポリエステルフォーム	1.2 176

引用文献の著者が測定した軟質スラブフォームの製造プラントの排気塔の除去処理前濃度の範囲を表15に示す。その濃度の測定結果は狭い範囲にあり、当局者が排出のレベルを評価し、その評価を基にコミュニティに於ける暴露を評価できる点において有用である。しかし、測定結果には注意が必要

である。まず、濃度はエア流速やダクトの配置に大きく依存しており、エアの流速やダクトの配置はそれぞれの設備に固有なものである。次に濃度は使用されている固有の製造プロセスに依存している。つまり、濃度はそれぞれの設備に固有なものである。

表15 軟質スラブフォームプロセスからの除去処理前のTDI放出の範囲

TDI 濃度		TDI排出比率 (/使用量)		参 照
ppm	mg/m ³	g/トン*	%	
0.3 to 0.7	2 to 5	-	-	Grey & Chadwick, 1979 Tu & Fetsch, 1980 III studies: Table 10 Palfy, 2000/2001
0.4 to 1.1	3 to 8	50	5×10^{-3}	
0.02 to 0.85	0.15 to 5.9	25	2.5×10^{-3}	
0.2 to 0.5	1 to 4	-	-	
変換係数: 1 トン = 1,000 kg = 2,205 ポンド、1 g = 0.0022 ポンド、1 ショートトン (米国) = 907 kg = 2,000 トン				

* 比較, 硬質ブロックフォームでのMDI損失は 1 ~ 10 mg/トン (表 7参照)

軟質スラブフォームプロセスから排出されるTDIの異性体の比率

軟質ポリウレタンフォーム製造中にTDI異性体比率が変ることはよく知られている。製造工程から排出された気相TDIは元の液状TDIよりも2,6-TDIの比率が多い (Nuttら 1979)。これは反応混合物中の2,4-TDI異性体の反応速度の方が速いことが主原因である。軟質フォームラインの上の空気中の2,6-TDIの比率が、2,4-TDIに比較してラインが進むに従って高くなることが示された。

ポリウレタン反応プロセスにおける異性体比率の変化については以下参照のこと。1979年、GreyとChadwick、; 1979年、Nutt等 ; 1985年、Rando と Hammad; 1997年、Tinneberg等。

表16に軟質スラブフォーム製造とモールド成型で個々のTDI異性体の測定結果から計算した異性体比率を示している。

表16 元の80/20-TDIからTDI異性体比率の変化

プラント	フォームの種類別	原料TDI中の2,4-TDI %	排ガス中の2,4-TDI %
スラブフォーム			
1*	標準ポリエステル (TDI)	80	27
2*	標準ポリエステル (TDI)	80	20
3 ⁺	標準ポリエステル (TDI)	80	39
4 ⁺	標準ポリエステル (TDI)	80	41
5 ⁺	標準ポリエステル (TDI)	80	47
6*	難燃高弾性 (TDI)	80	26
7*	燃焼性改善 (TDI)	80	32
8 ⁺⁺	炭酸ガス発泡ポリエステル	80	19
モールド成形フォーム**			
8	コールドキュア (MDI/TDI)	80	50
9	コールドキュア (MDI/TDI)	80	21
10	ホットキュア (TDI)	80	33
11	ホットキュア (TDI)	80	37

*Glover and Maddison, 1994⁺ Nutt et al., 1979⁺⁺ Vangronsveld, 2001 ** Maddison and Vangronsveld, 1996

フレームラミネーションからの排出

フレームラミネーションは、異なった性能を持った織物を作るために、ポリウレタン軟質フォームの薄いシートを1種類又は複数の種類の原反に接着させる技術である。ポリエステルまたはポリエーテルフォームの連続した薄いシートを連なった焰で加熱するプロセスを含んでいる。フォームの溶融表面は自己接着性を持っており、接合プロセスの中で原反に接着する。排気塔から出るガスは、低濃度

の、ジイソシアネートや一酸化炭素・二酸化炭素・窒素化合物等の燃焼ガス、から構成されている。表17に、活性炭除去処理前の排気塔内のガス中のジイソシアネートの測定結果が示されている。(Glover and Maddison, 2000) 彼らのレポートは、また、除去処理前後の排気流の中の他の化学物質濃度についての情報も提供している：TDIの除去処理データが表21に示されている。

表17 軟質フォームのフレームラミネーションプロセスから発生するジイソシアネートの排気塔濃度 (除去処理前)

フォームの種類	ジイソシアネート濃度 mg/m^3		
	2,4-TDI	2,6-TDI	4,4'-MDI
標準的なポリエステルフォーム (TDI)	0.30	0.05	-
標準的なポリエーテルフォーム (TDI)	2.00	0.22	-
標準的なポリエーテルフォーム (MDI)	-	-	0.048

変換係数：MDI 蒸気 $1 \text{ mg}/\text{m}^3 \equiv 0.096 \text{ ppm}$ 、TDI 蒸気 $1 \text{ mg}/\text{m}^3 \equiv 0.14 \text{ ppm}$

軟質フォームの電熱線カッティング工程からの排出

表18に、Nuttが1982年に測定した難燃性ポリエーテル系スラブフォームの電熱線カッティング工程から出る排出ガス中のTDI濃度が示されている。HPLCトレース分析では、多様なイソシアネート末端物質が存在するかもしれないことが示されている。興味あることに、元の原料では2,4-TDIが80%だったTDIの異性体比率が、排気エアースampleで変化した事(即ち2,4-TDIの異性体比が減少した事)は、2,6-TDIとポリオールによるポリウレタン結合の優先的な熱解離を示唆している。

表18 電熱線カッティングから発生するガス中のTDI濃度

試験サンプル	2,4-TDI mg/m^3	2,6-TDI mg/m^3	トータルTDI mg/m^3	排気ガス中の全TDIに於ける2,4-TDIの濃度 (%)
1	1.0	2.9	3.9	26
2	1.1	2.2	3.3	33
3	2.1	3.7	5.8	36

変換係数；TDI 蒸気 $1 \text{ mg}/\text{m}^3 \equiv 0.14 \text{ ppm}$

上記の数値は最近の研究結果よりも正確性に欠け、1つの方向性を示しているのに過ぎないが、この研究の幅広い指摘は有益で、電熱線カッティングは今でも使用されている。

Part 4.2d

Releases of MDI and TDI from prepolymer and manufacturing elastomer processes

プレポリマーやエラストマー製造プロセスからのMDIとTDIの排出

MDIプレポリマー製造時とプレポリマーを使用したエラストマー製造時からのMDIの排出は、2002年 Carraro, Russo & Lunardonによって研究された。

(1)プレポリマー反応槽への仕込みの間、及び(2)約10トンのプレポリマーを製造する反応槽から排出されるMDIの測定が行なわれた。このプレポリマーは、(3)プレポリマーとポリオールの混合液をミキシングヘッドからモールドへ注入する事で造られるエラストマー製靴底の製造工程で使用された。その後靴底は、(4)脱脂され仕上げ工程に回される。結果を次に示す。

表19 プレポリマーと靴底製造工程；MDI排出濃度

(1) 仕込み工程 μg/m ³	(2) プレポリマー 製造工程 μg/m ³	(3) モールドへの注 入工程 μg/m ³	(4) 脱脂工程 μg/m ³
<1	<1	<1	<1

検出限界：0.2μg/m³（測定機器の感度から）

幾つかのエラストマー製造ユニットでの限られた検証ではあるが、MDIとTDIの排出は非常に低く、0.3 μg/m³ レベルか更に低い（Hurd,1995年，私信）。

Part 4.3

Releases of compounds other than MDI or TDI from polyurethane processes

ポリウレタン製造プロセスからのMDIまたはTDI以外の化学物質の排出

このテキストはMDIとTDIを優先課題としているが、他の化学物質の排出があった場合、どのような除去処理方法、または複数の除去処理方法が適切であるかを評価する為にも、ポリウレタン製造プロセスに存在する他の化学物質の排出を考えることは必要である。一緒に排出される化学物質には、ポリウレタン製造工程で使用される補助的な化学物質、即ち、触媒・発泡剤・酸化防止剤や、離型剤に含まれる溶剤又はミキシングヘッドの洗浄に使用される溶剤と同様に、原料中に含まれる溶剤も含まれる。特定の物質と同様にこれらの化学物質が、揮発性有機化合物（VOC）の法規制に該当しているかを考えることも必要である。

揮発性有機化合物（VOC）

VOCは地球温暖化原因物質に含まれる。オゾン層破壊は、VOCの種類と濃度の2つに相関があると考えられている。VOCの定義は規制当局によって大きく異なっており、これらの定義は科学的に整合性のあるものではない。TDIと特にMDIは、科学者からは“非揮発性有機化合物”と考えられている。しかし、MDIもTDIもUSEPA（米国環境庁）の定義（USEPA、1994版）でVOCのリストに載せられた。EPA定義：VOCとは、大気圏での光化学反応に関与する炭素化合物である、但し、CO、CO₂、H₂CO₃、金属カーバイドまたは金属炭酸塩、そして(NH₄)₂CO₃を除く。

幾つかの溶剤は、光化学反応性を理由に除かれた。揮発性に基づいたEUの定義では、MDIとTDIをVOCから除外している。

後に研究プロジェクトで討議されたスクリーニングテストで、次の物質の排出が軟質スラブフォームの製造工程の排気塔で測定された。（Maddison と Vangronsveld, 1996）

- ・メチレンクロライド
- ・シリコーンを伴った溶剤
- ・トルエン
- ・三級アミン触媒

同一の研究プログラムは、幾つかのタイプのポリウレタン製造工程から排出される物質について、価値ある定量的データを提供した。これらのデータで、どの様な物質が関与しているか、どの様な技術的・経済的に有効な除去処理技術が考慮されるべきであるか、というリスク・アセスメントが可能になる。

三級アミン触媒

GC-MSが、幾つかのタイプのポリエーテル系やポリエステル系の軟質スラブフォームやモールドフォームを製造するポリウレタン設備から排出される幾つかの典型的な三級アミン触媒の濃度を測定するのに使用されてきた。排出物から測定されたアミン類のトータル濃度は、3つのポリエーテルフォーム製造プラントで測定されたそれぞれの値が1ppm以下で、また、ポリエステルフォームの製造ラインからの濃度は6.5ppmだった。データからは、反応混合液に使用されている三級アミン触媒の極一部が、製造工程中のフォームコンベア部から放出され、残りはアフターキュアと貯蔵エリアでなくなるか、或いはフォーム中に残る事を示唆している。触媒製造者は、大気への排出をさらに減らす為に、数多くの反応型触媒やポリオールを付加した触媒を提供している。

発泡剤

現在、ポリウレタン製造技術で使用される発泡剤には、液化二酸化炭素・イソペンタン・シクロペンタン・ブタン・プロパン・アセトン、更に、HCFC-141b・HFC-152a・HFC-134a・HFC-245faの様な、ハイドロクロロフルオロカーボンやハイドロフルオロカーボンが含まれる。ともに軟質フォームの分野で非常に広く使用されたクロロフルオロカーボンの一種であるCFC-11とメチレンクロライドの排出濃度に関して、数多くの測定結果が報告されており、活性炭ベッドを使ったCFC-11のパーセントレベルでの回収に関する評価もされている。しかし、これらの二つの物質は、発泡剤から既に姿を消しているが、測定結果は、基本的プロセスには変化の無い製造工程に於いては、現在使用されている他の発泡剤の排出を理解するのに役に立つ。発泡剤メチレンクロライドの排出濃度の測定では、除去処理前の濃度は 24 g/m^3 に達することが分かり、以前報告されていたCFC-11の排出レベルと同様であることが分かった。CFC-11とメチレンクロライドの二つとも、使用された全体量の約50%が、軟質スラブのコンベア部分で放出されると推定されている。

Part 4.4 Abatement of releases 排出の除去処理

除去処理基準

1990年代半ばまでMDIまたはTDIの排出に関してほとんど規制がなかった。というのも、そもそも排出レベルが低かったために規制がなかった。また、化学物質に関連する法規制の動きもほとんどなかった。さらに、MDIおよびTDIは環境に殆ど影響を与えず、大気中で減衰すると思われていた。しかし、今ではこれらの物質の排気塔最大排出濃度に対するいくつかの規制が制定されている。さらに、アメリカでは化学物質排出による地域社会のリスクを定めるIRISプログラムにおいてMDI及びTDIに対する地域社会敷地境界線最大濃度が決められている。

排気塔濃度は既知の方法を用いて比較的簡単に測定することができる。敷地境界線測定はもっと複雑である。それは1~100pptの定量下限を持つ分析方法による直接測定または排気塔濃度を使用したモデル計算を使用する。モデル計算にはその場所での気象条件、工場のパラメーターおよび周辺エリアの地理的特徴を用いる。

このトピックスについては本ツールボックスのパート3、セクション(iii)で取り上げられ様々なモデルを用いて説明されている。

除去処理方法

換気排気塔からのMDIやTDIの排出量を削減するためにさまざまな方法が調査されている。調査されているさまざまな方法の中で、中性およびアルカリ水洗浄および活性炭吸着方法のみが現実的に経済的に実行可能だと証明されている。どの方法を選択するかは除去されるべき同時に排出される化学物質に依存する。OHラジカルまたは生物媒体を用いた排出物の分解がパイロットプラントで研究されたが、その方法の実用化には至っていない。それはおそらく活性炭吸着もしくは水洗浄の簡素さおよび有効性が理由であろう。

活性炭吸着システム

活性炭ユニットの設計

この25年間で幅広い設計がテストされ、工業的に使用される設計が選択されてきた。活性炭はプレート状または粒状で使用されてきた。プレート状の活性炭が偏流を形成することを避ける一方、排気ダクトにおけるプレートの固結問題が著しくなっている。粒状活性炭は多層または一つの大きな単層として使用されてきた。多層での問題は各層で広範囲に及ぶ偏流（偏流の結果排ガスと活性炭の接触時間が短くなる）を防ぐことである。現代システムではシリンダーまたは環状配置のどちらかで粒状活性炭の大きな単層が使用される。

下記の5つの重要項目を考慮すべきである：

- ・ 活性炭とMDIまたはTDIとの接触時間
- ・ 活性炭のタイプ
- ・ 活性炭層における偏流
- ・ 活性炭素層の目詰まり
- ・ ゴミによる活性炭のブロッキング

活性炭と排ガスの接触時間は、活性炭ベッドの厚さを気流速度で割った数値で定義されている。たとえば、線速度が0.4 m/secでベッドの厚さが1メートルの場合、接触時間は2.5秒となる。吸着装置における排ガスの線速度および滞留時間の制御が重要である。効果的にTDIを除去するために、ある製造業者は線速度が0.5 m/secを超えない事、そして接触時間が最低でも2秒であることを推奨している。これらの基準を用いて、TDIの放出を15年以上うまく許容可能な濃度に減らしている。

活性炭ベッドは数トンもの活性炭を何年にも亘って使用するので、活性炭のタイプを選択することが重要である。必要に応じて専門家に相談し、小規模の実験用テストを行うことが重要である。必要とされる接触時間を算出することは難しいことではない。しかしながら、この点において活性炭の中の空気の流れが均一であるとみなしてはいけない。活性炭ベッドの偏流は活性炭ベッドで機械的に作られた空洞を通して優先的な空気の流れをもたらし、その活性炭と排ガスの接触時間を減らし、吸着効率を下げってしまう。活性炭ベッドの目詰まりは、活性炭粒子がベッドの入り口で互いに付着し、通気性を低下させるという問題につながる。すなわち、ベッドへの圧力が非常に高くなり、排ガスが通過できなくなる。ベッドの入り口末端での活性炭を機械的にほぐすことは、互いに付着することを防ぐために必要である。関連現象として、埃およびゴミによる活性炭のブロッキングがある。いくつかの製造業者では前処理層といわれるものを活性炭吸着装置の前に使用している。これは軟質ポリウレタンフォームの切り屑もしくはその他除去可能な材料を使用した装置である。この装置には活性炭吸着装置の入り口で空気がゴミを集める事を防ぐことにより、偏流を減らす機能を備えている。さらに、軟質ポリウレタンフォームはジイソシアネートを強力に吸着することで知られている。そのため、活性炭吸着装置に入るジイソシアネートの濃度は削減される。前処理層は低コストで頻繁に交換することができる。ジイソシアネートの除去処理に軟質ポリウレタンフォームを使用することはWood 等が1993年に発表している。

活性炭ベッドに空気を送る途中で、側壁に吸着されTDIの濃度は減少する。ある企業では、相当の長さのダクトを使用することにより、最初のTDI濃度の30%~40%削減している。従って、スクラバー装置（洗浄装置）の有効性を測る場合、入り口濃度をスクラバーの入り口近くで計測するべきである。

活性炭ベッドに関して注目すべき事象がある。そのうちのいくつかを下記に記載している。あるケースでは、活性炭ベッドが7年間使用した後で交換された。その吸着性能が損なわれたからではなく（99%以上保持していた）、背圧が増加したからである。メインの活性炭ベッドの前に活性炭入りのシンプルなアクリルフィルタを使用することで微粒子を取り除いただけでなく約20%のTDI濃度を減少させた。アクリルフィルタは頻繁に新しくする必要がある。その他のケースでは、活性炭ベッドはとても低い雰囲気温度で凍り、温風で暖められるまで運転できないと報告されている。表20では7年間三つの異なる活性炭吸着装置で使用されているものと同じタイプの活性炭を分析した結果を紹介している（III未発表データ）。活性炭の最大負荷は、100gの活性炭あたりのTDIの反応生成物は約25gであると確認されている。三つの全ての吸着装置の入り口から出口までで、負荷の漸次的変化があること見られる。吸着装置1では、飽和負荷（100gの活性炭当たり25.4g）に達し、この吸着装置の残りのライフタイムは活性炭の接触時間の減少により非常に制限されている。また吸収装置2および3の場合には、まだかなりの吸着能力が残っている。これは吸収装置を通ったことによりTDIの濃度が低くなったことによるものである。

表20 活性炭吸着装置におけるTDI反応生成物の負荷

ベッドの中の位置	活性炭100gあたりのTDI反応性生物		
	吸着装置1	吸着装置2	吸着装置3
入口	25.4	22.8	24.0
中心部	22.3	7.3	6.0
出口	11.8	5.1	4.1

注：TDIによる飽和負荷は100gの活性炭あたり約25gである

使用済み活性炭分析

上記の三つの活性炭吸着装置からの活性炭のサンプルについて検討した。使用済みの活性炭は灰色であった。この使用済み活性炭の分析はTDIもTDAも検出されず（検出限界：5 mg/kg）、窒素はポリ尿素として存在すると思われる。化学分析の結果は表21に示されている。数字は活性炭ベッドにおける活性炭のパーセンテージを表している。これに加えて分析結果では全ての窒素がポリ尿素に変換された場合に形成されるだろうポリ尿素のパーセンテージの計算値も示している。その値は、表20で示された100gの活性炭当たり25gの値に近づいている。

表21 活性炭ベッドからの活性炭分析結果

Bed	抽出可能窒素	TDI	TDA	固定窒素	
	%	%	%	%	% (クリアとして*)
1	nd	nd	nd	4.0	21
2	nd	nd	nd	3.2	17
3	0.06	nd	nd	3.2	17

検出限界：0.2 μ g/m³（測定機器の感度から）

*計算値

活性炭の再活性化

上記の活性炭は元のサプライヤにより実際に使用されているプロセスで加熱され再活性化された。再活性化テストの結果は、灰色および重合生成物は吸着された不純物とともに完全に取り除くことができたことを示している。再活性化された製品は標準物質のベンゼンで測定した結果、良好な吸着能力があることが分かった。使用済みの活性炭は再活性化することができ、空気浄化機器で再利用することができる結論づけられる。

水スクラバー

MDIとTDIのアルカリ水スクラバーはイギリスでは20年以上、首尾よく使用されている。代表的なシステムは洗浄液の苛性ソーダとの接触面積を大きくするためにポリプロピレンの球を詰めたベッドを用いている。アルカリ液はベッドから重力で少しづつ落ちて行き、排出された空気は上部に押し上げられ、ベッドの中を通り抜けていき、ジイソシアネートはアルカリと反応し、除去される。アルカリ液は循環させている。GreyとChadwickはClemeガススクラバーの設計の詳細を公表し、従来型のツイン衝突板（インピンジメントプレート）スクラバーユニットは高々約50%の浄化効率と報告している。設計に改良が施され、場合によっては90%以上の高い効率が達成されたと報告している。空気層の除去処理前のジイソシアネート濃度は低いため、反応熱による水スクラバーでの温度変化は無視できる。

GreyとChadwickは最初に設置されたユニットにはスクラバー液の苛性ソーダ濃度のモニタリングと調整が容易に出来るようにはなっていないと報告している。排気装置のガス流体から二酸化炭素を除去した結果として、苛性ソーダは次第に消費され、炭酸ナトリウムを経て炭酸水素ナトリウムへ変っていく。0.3%~5%の炭酸ナトリウムの洗浄効果は0.25%~4%の苛性ソーダと同様の洗浄効果がある、しかし、炭酸水素ナトリウムになると洗浄効果は小さくなる。30%の苛性ソーダを適切なバルブ操作とポンプ送液で投入することで苛性ソーダの濃度を補充する自動投与システムを使用して洗浄液のアルカリ度コントロールを改善する工程が採用されている。他のデザインの水スクラバーも開発されている。あるフォーム製造会社は充填塔の設計を評価している。アルカリ洗浄を使うことで95%以上の効率を保証することができたことを研究結果は示している。洗浄液にアルカリ水溶液でなく水を使うと80%台の効率しか得られていない。あるフォーム製造会社はこの問題について有効な改善策を採用した。即ち尿素水溶液でアルカリを置き換えることで、アルカリで得られた洗浄効率に近い洗浄効率が得られ、水で得られる効率より顕著に高い効率であることを見出した。

水洗浄による改善は水での酸化反応と結びついているであろうと思われる。MDIやTDIが水の中で発生するOHラジカルで酸化されることは既に知られている。パイロットプラントでのトライアルでこのようなシステムは実行可能であることが示された（BarkerとJones、1988）。

中性水洗浄はベンチュリーシステムを使って行なうことが出来る。Hurdは1988年にイギリスで2ヶ所の軟質スラブストックフォームプラントでの一段ステージと多段ステージのベンチュリー設備の使用結果について述べている。1分間に約50,000立方フィートで稼動している軟質スラブのプラントで一段のベンチュリー設備ではTDI濃度がおよそ1000ppbの場合約50%の除去効率が得られた。しかし、三つのベンチュリースクラバー³を直列にして使うことで非常に良い結果が得られた。このプラントでは吸引エア速度115,200 m³/hで運転していた。スクラバー入口でのエアのTDI濃度は紙テープモニターで連続的に測定された。モニターからのデータはマイクロプロセッサに送られた。出口のTDI濃度を20ppb以下に減らすために、3連のベンチュリージェットスクラバーがそれぞれ、除去効率55%で上手く稼動すると仮定してベンチュリーの幾つかを自動的に運転した。3連のベンチュリースクラバーの全シリーズでの運転が必要だったのは、通常より高いレベルのTDIが放出される特殊なフォーム処方が運転された時だけだった。全てのベンチュリースクラバーを運転することで最大の処理効率は90%を下回ることはなかった。水の使用量が多いが、水循環システムが設置されていた。

水スクラバーからの排水

工場廃水の排出については広範囲の法規制がある。受け入れるべき基準を守るには、洗浄液の組成の知見、及び希釈と廃棄に関する各国の規則が重要である。二つのポリウレタン工場からの水系への排水はIIIのプログラム（Chapman、2000）で分析がされている。工場の一つは水スクラバーを使用した、そしてもう一方はアルカリスクラバーを採用した。TDIはどちらの排水からも検出されなかった。しかし、低濃度の反応生成物トルエンジアミン（TDA）が両方の排水から検出された。TDAは活性汚泥に非常に良く吸収されるため、水処理プラントで簡単に除去できる（Cowen他 1998）。種々の化学物質の濃度と一緒に全有機炭素（TOC）、溶解性有機炭素（DOC）、化学的酸素要求量（COD）が報告

されている。結論として排水の自然による希釈効果もあって、公共の排水処理場の排水と同じような特性値になった。中和工程で発生する固形物と排水から除去された固形物はその国の法規制に従って廃棄されなければならない。効率の低い水系システムより活性炭処理システムの方が一般的な傾向であるが、水スクラバーへの関心は続いている（Griggs 等、2000）。

TDI除去処理効率：パイロットプラント研究

横浜国大の浦野は活性炭を用いてTDIを吸着させる研究を行なった（1978年）。空気中のTDIが低濃度であっても活性炭1gあたりの吸着能力は0.3~0.5gであったことを報告している。これらの数値は表20で見ることが出来る。CFC-11（発泡剤として普遍的に使用されていた）の非常に高い吸収率もまた報告されている。彼はまた、ポリウレタン触媒として広く使用されているトリエチレンジアミン（TEDA）についても活性炭の吸着能力は大きい、吸着比率は低いことを報告している（これは吸着されたTEDAが活性炭から排ガスの中へ放出されるためであろうと思われる）。活性炭を用いたTDI除去とCFCの回収に関する重要な研究がGans等とSporon-Fiedlerによってなされた。

Stuttgart大のGansと彼の共同研究者は、産業界と共同でポリウレタンからの放出気体からのTDIの除去とCFCの回収研究を実験室とパイロットプラントの両方で詳細に行なった。このパイロットプラントで更に詳細な解析実験結果がNuttとSkidmoreから報告されている。彼らは、装置ではTDIの除去効率が99%以上になり、またCFC-11の回収も可能であったことを報告している。

活性炭処理の参照文献、浦野1978、1979；Gans他 1983、；浦野、山本、1984；Sporon-Fiedler, 1986；Nutt and Skidmore, 1987

TDI除去処理効率：活性炭設備を使った大規模スケール実験

とりわけ英国、デンマーク、ベルギーの軟質ポリウレタンフォームプラントに設置されている多くの活性炭吸着設備でのパイロットスケールでのテスト結果について報告がなされている。これらの設備で効率、寿命、およびTDI処理1トンあたりのコストに関するデータが現在入手可能になっている。7年以上運転されている二つの設備のスクラバー出口でTDIは検出されていない。投資コスト、運転コスト、処理設備に必要なスペースは基本的に空気量の増加に伴って増えるため、効率的で経済的な処理方法にするためには軟質ポリウレタンスラブフォームの製造に使用される換気量を減らすことが必要である。コストはまた、勿論プラントからの排出量、必要なスペースやそのほかの要因にも起因している。実際の換気量の削減は運転と排気条件を検討することで達成することが出来る。ある会社では活性炭吸着設備を設置するにあたって軟質スラブフォームの製造ラインから排出される換気量をおおよそ80,000 m³/h から45,000 m³/hへ、従来の上部全面吸引から側面の上部からの吸引に変えることで減らした。この変更にもかかわらず作業場のTDI濃度は増加していない。

コスト効率は上述のような変動要因によって大きく左右されるということを確認させた最近の研究プログラムの結果では、一般的に工場で使用されたTDI1トン当たりのコストは2.5ドルのオーダーである（2001年）。

表22 軟質フォーム製造からでるTDIの除去処理効率

フォームの種類	処理前のTDI濃度 mg/m ³	除去処理後のTDI濃度 mg/m ³	効率 %
ポリエステル	0.49	0.012	98
標準的なポリエステル	5.94	nd (<0.001)	approx. 100
高弾性ポリエステル	1.9	nd (<0.001)	approx. 100

変換係数： TDI 蒸気 1 mg/m³ ≒ 0.48 mg/m³ NCO 基 ≒ 0.14 ppm

nd = 検出されず

フレームラミネーションからの排出の除去処理

表23では、活性炭除去処理を用いた際のMDI或いはTDIベースのポリウレタンフォームのフレームラミネーション工程から排出されるMDIやTDIの排出濃度への効果を示している (Glover and Maddison, 2000)。

表23 フレームラミネーション工程から排出されるMDIとTDIの除去処理

フォームの種類	排出物質	除去処理前の濃度 mg/m ³	除去処理後の濃度 mg/m ³	除去処理効率 %
ポリエステル (TDI)	2,4-TDI	0.31	<0.02	>94
	2,6-TDI	0.053	<0.02	>96
ポリエステル(TDI)	2,4-TDI	2.12	<0.02	>99
	2,6-TDI	0.24	<0.02	>90
ポリエステル(MDI)	MDI	0.05	<0.03	nm

nm = 無視できる値

除去処理を施した後のMDI又はTDIの全ての濃度は規制最大許容量以下で、かつMDIで0.03 mg/m³、TDIで0.02 mg/m³と検出限界以下の数値となっている。

また著者は、排気流中の二酸化炭素、一酸化炭素、窒素酸化物、塩酸やシアン化水素酸の除去処理に関しても報告を行なっている。多くの場合、ガス類は検出限界かその近くまで減少した。この研究は未使用の活性炭を用いて行なわれた、それゆえに上記の数値はそのプラントでの最大処理能力を反映している。しかし、この研究は1993年に完了しているが、塩酸、シアン化水素酸やアミン類の様な特定の化学物質を吸着する**活性炭処理**のめざましい発展があり、アミン類の場合では酸処理された活性炭が使用されている。

発泡剤、アミン触媒やその他の化学物質の除去処理

MDIやTDI以外の物質の除去処理はこのテキストの範疇には入らない。同時除去処理に対する有効な取り組みにするためには、さらに個々の処理シナリオが必要である。下記に示された引用は、MDI又はTDIベースの工程から排出される化学物質の濃度に関し多くの情報を提供するものである。

ジイソシアネートとの共排出に関する参考文献

これらの研究報告では殆どの場合、一緒に排出される物質の「除去処理前」と「除去処理後」での測定が実施されている。

軟質スラブフォーム

- ・ Glover and Maddison, 1994 ; VOC類・メチレンクロライド・トルエン・アミン触媒類・金属触媒類・有機リン化合物・ハロゲン化合物・フェノール誘導体類、等
- ・ Vangronsveld, 2001 ; 難燃剤・発泡剤・グリコール類・脂肪族アミン類・VOC類。

軟質モールドフォーム

- ・ Maddison and Vangronsveld, 1996 and Chapman, 2001 ; VOC類・脂肪族3級アミン類。

フレームラミネーション

- ・ Glover and Maddison, 2000 ; 一酸化炭素・二酸化炭素・シアン化水素酸・塩酸・窒素酸化物(NO_x)・芳香族アミン類・VOC類・酸性ガス。

硬質スラブフォームとボード

- ・ Maddison and Vangronsveld, 2000 ; アミン触媒・難燃剤・グリコール類・発泡剤・洗浄溶剤
- ・ Actone, 2001; VOC類とトルエン

MDIとTDI：排出と除去処理に関わるデータの概要

表24はこれまでの表で列挙されたデータの要約である。

表24：除去処理前の放出の要約

用途	濃度 mg/m ³	年間損失 g	排出率 g/トン	ジソシアネートの年間推定使用量に対する排出率 %
MDI				
硬質ブロックボード	2 to 4 x 10 ⁻³	20 to 25	(3 to 7) x 10 ⁻³	(3 to 7) x 10 ⁻⁷
硬質ボード (軟質面材)	(<0.4 to 1.5) x 10 ⁻³	<1 to 76	(<8 to 250) x 10 ⁻⁴	—
硬質ボード (軟質面材)	<0.01 to 0.05	<10 to 300	(<2 to 350) x 10 ⁻³	(<2 to 350) x 10 ⁻⁷
木質繊維板	0.05 to 1.3	—	—	—
OSB	0.2 to 0.4	—	—	—
軟質モールド	(0.1 to 10) x 10 ⁻³	<2 to 790	(2 to 60) x 10 ⁻²	(2 to 60) x 10 ⁻⁵
フレームラミネーション	48 x 10 ⁻³	—	—	—
プレポリマー製造	<10 x 10 ⁻³	—	—	—
靴底製造	<10 x 10 ⁻³	—	—	—
エラストマー	3 x 10 ⁻³	—	—	—
TDI				
軟質スラブ*	0.2 to 8	—	25 to 50	(2.5 to 5.0) x 10 ⁻³
軟質モールド	0.004 to 0.5	(1.8 to 14) x 10 ³	6 to 90	(0.6 to 9) x 10 ⁻³
フレームラミネーション	0.05 to 2	—	—	—
電熱線カッティング	4 to 6	—	—	—
エラストマー	3 x 10 ⁻³	—	—	—
変換係数: 蒸気として, MDI 1 mg/m ³ ≡ 0.096 ppm TDI 1 mg/m ³ ≡ 0.14 ppm 飽和蒸気濃度 (50°C): ホリミック MDI 1 to 2 x 10 ⁻² μg/m ³ 、TDI 1.2 x 10 ⁶ μg/m ³				

* Results of Tu and Fetsch, Chapman and Maddison and Vangronsveld (Table 15), combined.

表25ではTDI放出の除去処理に関して集められたデータが示されている。MDI除去処理に関して入手出来るデータは無いが、それは除去処理前の排出濃度が法規制値よりも低い或いは相当に低いからである。

表25：TDI除去処理データの要約（活性炭ベッド）

用途	除去処理前濃度 mg/m ³	除去処理後濃度 mg/m ³	処理率 %	注
軟質スラブ ポリエーテルフォーム ポリエステルフォーム	0.8 to 3.0 0.25	<0.001 0.006	計算 100 98	表 22
フレームラミネーション ポリエーテルフォーム ポリエステルフォーム	0.25 to 2.1 0.42	<0.02 <0.02	90 to 99 >94 to >96	表 23

表24で示された値はこの“Part 4 of the Toolbox”のこれまでの説明の中で引用されている研究からの抜粋である。一連の結果は、世界中で使用される殆どのMDI, TDIの用途をカバーした研究であり、世界中で類似の生産工程が見出されるといった世界の実態を表すものであろう。

重要な指標は使用されたジイソシアネートの総量に対する損失量である。それはイソシアネート重量消失量(g/トン) 或いは消失比率(%)の年間計算にもとづいている。排気塔からの排出濃度は排気流量に反比例し近似値にすぎないので、基本的なパラメーターではない。非常に大きな体積の硬質ボードや硬質スラブ分野では、排出されるMDIはMDI使用量の[$6 \times 10^{-7} \% \sim 6 \times 10^{-4} \%$]の範囲にあり、これは、[$0.8 \text{ mg/t} \sim 2 \text{ g/t}$]の範囲に等しい。最も使用量の多いTDIの用途分野である軟質スラブやモールド成形で失われるTDI量の範囲は[$2.5 \times 10^{-3} \% \sim 9 \times 10^{-3} \%$]で[$1 \text{ g/t} \sim 90 \text{ g/t}$]の範囲に等しい。

MDIでは除去処理前濃度や年間損失量は極めて低く、排気塔からの排出下限値として適用される値の中で最も厳しい規制値である英国環境庁の規制値(2002年現在)である 0.1 mg NCO基/m^3 (0.3 mg MDI/m^3 に等しい)よりも低い。従って、表25で算出されている除去処理効率は、TDIやTDIベースのフレームラミネーションだけに適用される。

Part 4.5

References

参考文献

Acton, B. C. (2001). Stack emissions from a continuous polyurethane panel production line. Environmental Pollution Control, Health and Safety and Occupational Hygiene Limited. *III Report No. 11441*.

Alcarese, A. A., and Reisdorf, R. P. (1980). Industrial hygiene characterization of urea formaldehyde and polyurethane foam insulation. Enviro Control Inc. & US National Institute for Occupational Safety and Health. Available from: NTIS, Springfield, VA PB82-153347.

Barker, R. and Jones, A. R. (1988). Treatment of malodorants in air by the UV/ozone technique. *Ozone Sci.Eng.*, 10, 405-18.

Bilan, R. A., Hafliidson, W. O., and McVittie, D. J. (1989). Assessment of isocyanate exposure during the spray application of polyurethane foam. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*, 50, (6), 303-6.

Carraro, C., Russo, A., and Lunardon, G.F. (2002). Emissions from MDI based microcellular elastomer shoe sole production. *III Report No. 11461*

Chapman, J. F. (2000). Releases from polyurethane processes: a progress report. Gilbert International Ltd. *III Report No. 11347*.

Chapman, J.F. (2001). Emissions from flexible polyurethane foam moulding operations in Europe. *III Report No. 11374*

Chapman, J.F. (2004). Emissions from polyurethane flexible foam plants: North American data. *Gilbert International Ltd. Report No. 2004/G*

Cowen, W. F., Gastinger, A. M., Spanier, C. E., Buckel, J. R., and Bailey, R. E. (1998). Sorption and microbial degradation of toluenediamines and methylenedianiline in soil under aerobic and anaerobic conditions. *Env.Sci.Tech.*, 32, (5), 598-603.

Crespo, J. and Galán, J. (1999). Exposure to MDI during the process of insulating buildings with sprayed polyurethane foam. *Ann.Occup.Hyg.*, 43, (6), 415-19.

Fitzpatrick, M., Craft, R., Warren, J. W., Laird, F. H., Watson, H. A., Harris, E. J., Beatty, R. L., and Scheel, L. D. (1964). An industrial hygiene survey of polyurethane foam applications in an underground mine. *Ind.Hyg.J.*, Nov/Dec., 569-78.

Gans, W., Kiene, G., Jensen, J. U., Foghmar, P., Hansen, W., and Madsen, H. (1983). Sorption und recycling von Schadstoffen aus der Abluft bei der Herstellung von Polyurethan- (PUR-) Weichschaum. *Report BMFT 01 VQ 031. Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart.*

Glover, R. and Maddison, P. (1994). III European Emissions Project. Zeneca Specialties. *III Report No. 11101.*

Glover, R. and Maddison, P. (2000). Analysis of exhaust gases during flame lamination trials. Huntsman Polyurethanes. *III Report No. 11400.*

Grey, P. J. and Chadwick, D. (1979). The control of gaseous isocyanates using the 'Cleme' scrubber. *J.Chem.E.Symp.Series no. 57, FF1-FF12.*

Griggs, W. A., Pool, J. S., and York J, D. (2000). Apparatus and method for cleaning gas. *US Patent 6106792, 22 Aug.* L&P Property Management Company, South Gate, CA.

Hosein, H. R. and Farkas, S. (1981). Risk associated with the spray application of polyurethane foam. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J., (42), Sept., 663-5.*

Hurd, R. (1988). Scrubbing of isocyanate and CFC emissions in flexible foam plants. *J.Cell.Plast., 24, Jul., 393-404.*

Maddison, P. and Merckx, E. M. B. (1996). Responsible care programmes. *Forestry & Forest Prod.Int., 107-10.*

Maddison, P. and Vangronsveld, E. (1996). Emissions from flexible foam moulding operations (Europe). ICI Polyurethanes. *III Report No. 11223.*

Maddison, P. and Vangronsveld, E. (2000). III European Emission Project: stack emissions from rigid polyurethane foam production lines. Huntsman Polyurethanes. *III Report No. 11357.*

Miller, D.E. (2001). Calculating and reporting accurate MDI emissions. *Foundry Management and Technology, June 2001 p.26.*

Nutt, A. R., Mapperley, B. W., and Skidmore, D. W. (1979). Toluenediamine (TDA) in polyurethane foam plant emissions. *Report no. CR 3093.* Dunlop Research Centre, Birmingham, UK.

Nutt, A. R. and Skidmore, D. W. (1987). Recovery of chlorofluorocarbon 11 by activated carbon scrubbing on a polyurethane foam slabstock plant. *Cell.Pol., 6, 62-78.*

Peterson, J. E., Copeland, R. A., and Hoyle, H. R. (1962). Health hazards of spraying polyurethane foam out-of-doors. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J., 23, (5), Sept./Oct., 345-352.*

Rando, R. J. and Hammad, Y. Y. (1985). Modified Marcali method for the determination of total toluene diisocyanate in air. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J., 46, (4), 206-210.*

Santolaya, C., Bernal, F., Guardino, X., and Arias, M. C. (2000). Determination of isocyanates in spray paint booths of auto repair shops using HPLC, UV, and electrochemical detection. *Am.Lab., 32, (17), Aug., 44, 46.*

Sporon-Fiedler, A. (1986). Removal of TDI and recovery of CFC: practical experience with an activated carbon filter system installed at a soft foam producer. *Cell.Pol., 5, 369-86.*

Tinnerberg, H., Dalene, M., and Skarping, G. (1997). Air and biological monitoring of toluene diisocyanate in a flexible foam plant. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J., 58, Mar., 229-35.*

Tu, D. and Fetsch, R. (1980). Emission of air contaminating harmful substances during manufacture and processing of polyurethane products. *Report 104 8 144. Institut für Kunststoffprüfung und Kunststoffkunde, Universität Stuttgart.*

Urano, K. (1978). Stack emission, Part B. Emitted TDI gas treatment with activated carbon. Research Institute for Safety Engineering (RISE). *III Report No. 10033*.

Urano, K. and Yamamoto, E. (1984). A treatment process of waste gas containing tolylenediisocyanate by adsorption with activated carbon. *Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev.*, 23, 665-669.

Vangronsveld, E. (2001). TDI emissions: comparison of sampling methods. Huntsman Polyurethanes. *III Report No. 11446*.

Vangronsveld, E. and Maddison, P. (2001). Stack emissions from flexible polyurethane foam production using carbon dioxide as the blowing agent. Huntsman Polyurethanes. *III Report No. 11449*.

Wood, A., Park, R. S., Gilliver, D. M., and Joubert, M. D. (1993). Absorbent for isocyanate vapours. Pacific Dunlop Limited. *Int.Publication no. WO 93/19109, 30 Sept.; Patent application no. PCT/AU93/00110*.