

mgr inż. DANUTA KIJEŃSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy
mgr inż. BEATA BŁAJET
AMICA WRONKI S.A.

Zagrożenia przy produkcji bezfreonowych pianek poliuretanowych

Wycofywanie freonów jako poroforów spienionych tworzyw poliuretanowych i wprowadzanie na ich miejsce palnych węglowodorów stworzyło nowe zagrożenia również pożarowe tak przy produkcji, jak i użytkowaniu tych tworzyw.

Narażenie zawodowe na szkodliwe substancje chemiczne emitowane przy produkcji pianki

Tworzywa poliuretanowe (PUR) są dla organizmu obojętne, w związku z czym nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia, natomiast niektóre składniki stosowane do ich wytwarzania charakteryzuje znaczna toksyczność - dotyczy to zwłaszcza izocyjanianów. Spienianie poliuretanów jest reakcją silnie egzotermiczną. Podwyższona temperatura procesu i szybkie wydzielanie się ditlenku węgla powoduje, że niektóre substancje wyjściowe mogą być emitowane do powietrza podczas procesu spieniania. Należy spodziewać się również emisji substancji nie odgrywających istotnej roli w procesie, a obecnych jako zanieczyszczenia poszczególnych składników.

Stwierdzono, że głównym składnikiem gazów wydzielających się w procesach spieniania jest czynnik spieniający - porofor. Ilość zużytego w reakcji poroforu zależy od zadanej, wymaganej gęstości pozornej (ciężaru właściwego) produkowanej pianki. W gazach poreakcyjnych zidentyfikowano izocyjaniany, aminy (katalizatory) i rozpuszczalniki organiczne.

Największe narażenia na substancje chemiczne, wydzielające się podczas spieniania tworzyw poliuretanowych występują:

- przy produkcji elementów formowanych - na stanowiskach napełniania i otwierania form oraz na stanowisku rozpylania środków ułatwiających wyjmowanie gotowych elementów z formy (pary separatorów);
- przy wytwarzaniu bloków w sposób ciągły - na początku tunelu przy dozowaniu substratów i na stanowisku odcinania bloków;
- przy pracach uszczelniających w pomieszczeniach zamkniętych podczas stosowania pianki „instant - do it your-self”;
- przy natrysku hydrodynamicznym w procesach powlekania pianką;

Zagrożenia występują także na stanowiskach, gdzie przygotowuje się surowce do spieniania oraz przy zbiornikach zawierających poszczególne reagenty, połączonych z aparatem dozującym siecią rurociągów i pomp. Stężenie szkodliwych substancji w powietrzu na tych stanowiskach powinno być często i starannie kontrolowane. Podczas operacji końcowych mogą również występować narażenia na substancje toksyczne. Przy cięciu pianek poliuretanowych gorącym drutem tworzą się toksyczne opary - produkty rozkładu termicznego. Stępiona piła mechaniczna może również wytworzyć ilość ciepła dostateczną do wydzielania się niebezpiecznych dymów. Powszechnie używane do łączenia elementów kleje zawierają niskowrzące rozpuszczalniki, które często są (pomimo zakazów) rozpylane pistoletem, co pociąga za sobą również poważne niebezpieczeństwo pożaru. Niektóre kleje produkowane są na bazie izocyjanianów, a zatem zawierają składniki toksyczne.

Poziomy narażenia zawodowego na stanowiskach przetwórstwa pianki poliuretanowej mieszczą się w zakresie od 0,001 mg do 1,0 mg diizocyjanianu w m³ powietrza. Wszędzie tam, gdzie jest to możliwe pod względem technologicznym, bardziej lotny TDI² (prężność par w 20°C - 1,3 Pa) jest zastępowany przez polimeryczny MDI³ (prężność par w 20°C - 0,2 Pa).

Izocyjaniany charakteryzują się rzadko spotykaną aktywnością chemiczną przejawiającą się w samorzutnych reakcjach ze wszystkimi niemal związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru, takimi jak: woda, aminy, kwasy karboksylowe i inne. Reagują więc z substancją białkową żywych tkanek powodując

ich uszkodzenie. Najgroźniejsze skutki toksycznego działania izocyjanianów wynikają z oddychania powietrzem zanieczyszczonym ich parami i aerozolami. Izocyjaniany reagują z wodą oraz grupami protein w nabłonku dróg oddechowych i we krwi. Powoduje to martwicę dróg oddechowych, które mogą łatwo ulec zakażeniom bakteryjnym.

Najczęstszymi objawami zatrucia izocyjanianami są podrażnienia dróg oddechowych objawiające się katarrem, kaszlem, podrażnieniami oczu lub odczynami alergicznymi skóry.

Podstawowym środkiem zapobiegawczym jest dobra wentylacja pomieszczeń lub praca pod sprawnym wyciągiem. Należy unikać pracy z izocyjanianami w otwartych naczyniach. Przy wszystkich pracach trzeba bezwzględnie nakładać gumowe rękawiczki i okulary ochronne.

Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla izocyjanianów w obecnie obowiązującym w Polsce rozporządzeniu MPiPS z 27 czerwca 1988 (Dz.U. nr 79, poz. 513) wynosi dla:

- MDI - NDS 0,05 mg/m³, NDSP 0,2 mg/m³;
- TDI (izomery 2,4 - i 2,6) - NDS 0,035 mg/m³, NDSh 0,07 mg/m³;
- HDI^{MDI} - NDS 0,05 mg/m³, NDSh 0,15 mg/m³.

Zagrożenie pożarowe

Pianki poliuretanowe, jak wszystkie materiały organiczne, mogą stanowić źródło błyskawicznie rozprzestrzeniającego się pożaru. Spienione poliuretany mają niewielką odporność cieplną, tracą wytrzymałość mechaniczną w temp. 150-200°C i rozkładają się wydzielając produkty o różnym składzie i toksyczności, zależnie od rodzaju pianki i temperatury rozkładu. Nawet przy niewielkich ilościach płonącej pianki ryzyko zatrucia jest ogromne.

Zabezpieczeniem przed pożarem jest zapewnienie całkowitej hermetyzacji procesu, odizolowanie aparatury i przedmiotów mogących wywołać iskrzenie oraz dobra wentylacja pomieszczeń.

Samoistne zapalenie się pianki poliuretanowej może nastąpić zarówno podczas produkcji, jak i magazynowania. Wewnątrz dużego bloku pianki ciepło rozchodzi się bardzo trudno (pianki są izolatorami termicznymi), dlatego temperatura wewnątrz bloku może osiągnąć wartość temperatury samozapłonu.

Zagrożenia dla środowiska naturalnego

Podstawowym środkiem spieniającym poliuretany jest ditlenek węgla. W niektórych technologiach stosuje się dodatkowe środki, którymi najczęściej są chlorowcopochodne węglowodorów. Rozpuszczają się one dobrze w mieszaninie reakcyjnej monomerów, natomiast nie rozpuszczają się w poliuretanach. Podczas reakcji powstawania pianki, odparowują pod wpływem egzotermicznego ciepła reakcji i jednocześnie są wyciskane z PUR siłami odpychającymi polimeru. Chlorowcowęglowodory szybko dyfundują do otoczenia, a następnie stopniowo do stratosfery, gdzie niszczą warstwę ozonową, chroniącą ziemię przed promieniowaniem nadfioletowym. Pierwsze wzmianki na temat niszczenia ochronnej warstwy ozonowej pojawiły się w 1985 r. i wtedy po raz pierwszy pojawiło się pojęcie „dziury ozonowej”.

Najnowsze badania informują, że około 2000 r. wystąpi największe osłabienie stratosferycznej warstwy ozonowej i w tym czasie należy również spodziewać się zwiększonego natężenia promieniowania nadfioletowego Słońca. Prognozuje się również, że do stanu z lat siedemdziesiątych bieżącego stulecia warstwa ozonowa może powrócić dopiero około 2060 r.

Obecnie w systemach PUR jako środki spieniające polecane są: system H₂O/CO₂ i pentan. Preferowany jest system H₂O/CO₂ posiadający zerowy potencjał niszczenia warstwy ozonowej. Pentan jest poroforem „przyjaznym środowisku”, wykazuje dobre właściwości spieniające i niską cenę, ale jest łatwo palny. Możliwość tworzenia mieszanki wybuchowej z powietrzem wymaga budowy kosztownej infrastruktury produkcyjnej, zabezpieczającej przed eksplozją.

Dominacja tworzyw sztucznych wśród materiałów standardowych spowodowała powstanie nowego, gigantycznego problemu - co zrobić z olbrzymią masą niezniszczalnego materiału w formie odpadów użytkowych? Stowarzyszenie Europejskich Przetwórców Tworzyw Sztucznych - APME (Association of Plastics Manufacturers in Europe) proponuje trzy kierunki działania:

- działania prewencyjne i redukcja odpadów u źródeł ich powstawania; promocja tzw. czystych procesów technologicznych;
- utylizacja i powtórne użytkowanie (recycling and re-use);
- bezpieczna likwidacja - spalanie lub zakopywanie do ziemi.

Proponuje się także model zamkniętego obiegu tworzyw sztucznych w zależności od ich pochodzenia i wskaźników użytkowych. Przewiduje się zagospodarowanie 90% wszystkich opakowań z tworzyw sztucznych (60% w drodze recyklingu, a 30% przez spalanie i rekuperację powstającej przy tym energii). W związku z tym rośnie znaczenie znanych już i zupełnie nowych technologii przerobu odpadów poszczególnych typów polimerów.

Ponieważ poliuretany są stosunkowo drogimi tworzywami używanymi powszechnie, podstawową sprawą jest zmniejszenie odpadów podczas ich produkcji i przetwórstwa. Ilość odpadów technologicznych (nieuniknionych w danej technologii) można zmniejszyć w wyniku doskonalenia procesu.

Ocena wybranego stanowiska spieniania bezfreonowej pianki poliuretanowej

Mając na uwadze wszystkie omówione zagrożenia, oceniono stopień uciążliwości procesu spieniania pianki izolacyjnej (stosowanej w urządzeniach chłodniczych) dla środowiska naturalnego i ludzi zatrudnionych przy tym procesie. Pianka spieniana pentanem, otrzymywana na bazie 4,4'-metylenobis (fenyloizocyjanianu - MDI), wytwarzana jest w sposób periodyczny w formach będących jednocześnie elementami domowych chłodziarek. Produkowana pianka charakteryzuje się gęstością pozorną ok. 30 kg/m³ i jest palna. Zbadany wskaźnik tlenowy (oznaczony wg PN-76/C-89020) wynosi 19,4. Aby zapewnić bezpieczeństwo pracy, urządzenie na którym wykonywany jest proces spieniania powinno być niezawodne, łatwe w obsłudze i kontroli, zapewniające bezpieczeństwo pracy z toksycznymi i palnymi surowcami. W laboratorium, na stanowisku odwzorowującym proces przemysłowy, zbadano i obliczono emisję substancji chemicznych przy spienianiu badanej pianki. W gazach poreakcyjnych stwierdzono obecność pentanu; nie wykryto obecności izocyjanianów i amin. Obliczono, że emisja pentanu wynosi 40,5 mg/1kg produkowanej pianki, co stanowi ok. 0,1% pentanu dodawanego do mieszaniny reakcyjnej.

Przeprowadzono pomiary stężeń substancji chemicznych w powietrzu stanowiskach planowania korpusów drzwi chłodziarek, lodówek i zamrażarek Wyniki pomiarów:

MDI - nie stwierdzono,
aminy - nie stwierdzono,
pentan - nie stwierdzono.

Inne zagrożenia mogące występować na badanym stanowisku pracy:

- możliwość rozerwania formy - wymagany jest nadmiar surowca w celu uzyskania całkowitego wypełnienia formy oraz otrzymania pianki o zrównoważonych właściwościach,
- rozlanie substratów przy uszkodzeniu systemu dozującego i możliwość kontaktu skóry z gorącą pianką (50-60°C).

Zagrożenia te eliminowane są przez sprawnie działające systemy wyciągowe, obudowę urządzeń planujących i system fotokomórek.

Na stanowiskach pracy nie magazynuje się substratów - są one dozowane systemem rurowym z magazynu zewnętrznego, który znajduje się poza terenem wydziału. Stwierdzono, że badane stanowiska pracy nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia i życia pracowników tam zatrudnionych. Nie są również uciążliwe dla środowiska co potwierdzają systematyczne pomiary emisji do atmosfery.

Jedynym kłopotem są odpady po pianowaniu (wylewki) oraz odpady technologiczne (pianka z wadliwie wykonanych części wyrobów). Odpady te jako odpady tworzyw sztucznych, w myśl ustawy o odpadach z 27.6.97 r (Dz.U. nr 96, poz.592) występują z kodem 120105 (rozporządzenie MOŚZNiL z dn. 24.12.97, Dz.U. nr 162 poz. 1135) i są gromadzone na wydziale w miejscu wydzielonym. Dalszy ich los to sprzedaż odbiorcom zewnętrznym w celu ich gospodarczego wykorzystania.

*) TDI - toluilenodiizocyjanian

**) MDI - 4,4-metylenobis (fenyloizocyjanian)

***) HDT- heksametylenodiizocyjanian