

# 합성수지 제조공장의 포름알데히드 대책

菱田 一雄

〈東京市 環境保全局 大氣監視課長・技術士〉

〈本協 開發部 提供〉

## 1. 處理施設改善의 動機

F化學은 멜라민系 合成樹脂를 제조하고 있다. 원료로 포름알데히드를 사용하기 때문에 작업과정中에 포름알데히드가 배출되어 공해발생의 원인이 될 우려가 있었다. 공장에서는 이미오래전부터 배가스처리시설을 설치하여 부근에는 이렇다할 공해를 유발하지 않고 조업을 해왔는데, 東京都가 「포름알데히드의 排가스 處理施設指導標準」을 작성, 그 배출목표치를 上限濃度 100 ppm, 平均濃度 (作業期間平均) 50ppm으로 설정함에 따라, 한단계 높은 포름알데히드 對策을 추진하기로 결정, 東京都와 協力하여 포름알데히드의 일반적 성질, 대책의 문제점등을 연구, 새로운 배가스 처리장치를 검토하게 되었다.

## 2. 工場의 作業狀況

### 2-1 멜라민樹脂의 製法

멜라민樹脂는 유레아 (尿素)樹脂와 같이멜라민과 포르말린을 반응시켜 얻어지는 熱硬化性樹脂이다.

表面硬度가 크고, 매끈하고 아름답우며 耐水性, 耐熱性, 耐藥品性이 우수하기 때문에 용도가 많고, 제조방법도 용도에 따라 약간씩 다르다.

멜라민樹脂의 用途는 1) 食器, 機械部品等의 成形材料用, 2) 自動車, 自轉車, 電氣・機械部品, 金屬製 事務器・家具等의 金屬塗裝에 사용되는 塗料用, 3) 콘크리트 파넬, 파티클보드, 하드보드 등의 제조에 사용되는 接着劑用, 4) 耐아-크絶緣에 사용되는 積層品用, 5) 印刷紙에 含浸시켜 加熱加壓하여 化粧板을 만드는 紙加工用, 6) 纖維의 防縮等に 사용되는 纖維加工用 등이 있다.

또 멜라민 單獨樹脂 외에 1種合板接着劑用 等에는 멜라민·유레아共縮合樹脂가 많이 사용되고 있다.

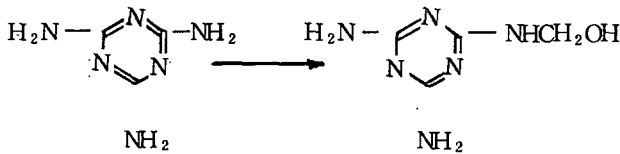
멜라민과 포르말린에 의한 멜라민樹脂 生成의 反應式은 <그림 1>과 같다. 일반적으로 멜라민系樹脂의 生成反應은 付加와 縮合의 2反應으로 成立된다.

反應의 제 1 단계는 포르말데히드의 付加에 의

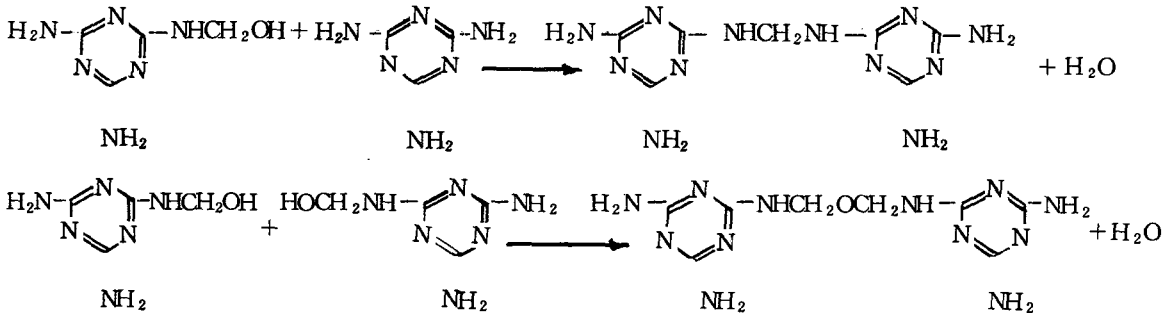
한 메치롤멜라민 (式(1))의 生成이며, 계속해서 脫水縮合하여 分子間에 메틸렌結合 (式(2)) 또는 디메틸렌에틸結合 (式(3))에 의한 架橋가 形成되어 不融不熔의 樹脂가 되는데, 이 生成反應은 付加縮合反應이라고 한다.

<그림 2>에 成形材料用, <그림 3>에 塗料用, <그림 4>에 接着劑用의 멜라민수지의 Flow-sheet를 도시하였다.

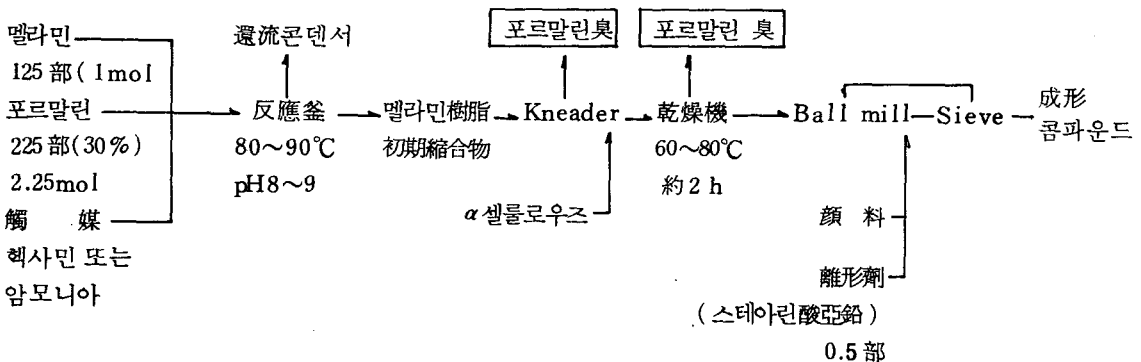
### 1. 付加反應



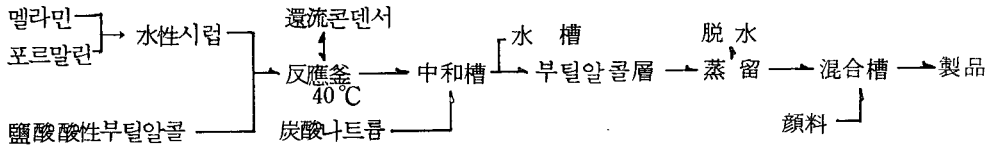
### 2. 縮合反應



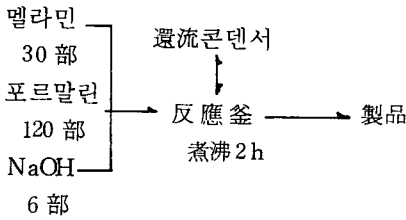
<그림 - 1> 멜라민樹脂의 生成反應



<그림 - 2> 멜라민樹脂成形劑의 製造工程



〈그림 - 3〉 멜라민樹脂塗料의 製造工程



〈그림 - 4〉 멜라민樹脂接着劑製造工程

(1) 成形材料用

멜라민 125部 (1 mol), 30%의 中性포르말린 225部 (2.25mol), 촉매 (가성알카리 또는 암모니아)를 가하여 反應釜에서 pH 8~9를 유지, 교반하면서 沸騰水浴中에서 약 80~90℃로 가열한다. 약 30分間 정도에서 멜라민수지의 초기 축합물이 225部 생성된다.

다음에 成形材의 充填劑로서 α셀룰로오즈 분말 50부와 초기 축합물을 Kneader에서 잘 반죽하고 건조기에 보내어 60~80℃에서 약 2시간 정도 열풍건조시킨다. 건조가 끝나면 수지는 용도에 따라 안료를 선택하여 離形材 (스테아린酸亞鉛等) 0.5部를 혼합한 것을 Ball mill로 분쇄, 分級하면 성형 콤팩운드가 된다.

포름알데히드 냄새가 강하게 배출되는 곳은 대기에 접해있는 Kneader上部, 건조기 배가스등인데 주로 未反應 포름알데히드 및 가수분해에 의하여 생성된 포름알데히드가 함유되어 있을 것으로 생각된다.

(2) 塗料用

멜라민과 포르말린을 반응시켜 메티올화 멜라민의 초기축합물을 부타놀로 變性시키면 유기 용제에 可溶性의 수지가 얻어진다. 이 수지를 프탈산수지와 함께 용해시켜 멜라민 수지 도료를 만든다.

工程은 대부분이 密閉系인데 反應釜의 還流콘덴서의 성능이 좋으면 문제는 적을 것으로 생각된다.

(3) 接着劑用

멜라민, 포르말린, 수산화나트륨을 약 2시간 還流煮沸反應시키면 製品이 된다.

여기서도 축합반응, 탈수공정에서 포름알데히드가 발생하는데 공정이 밀폐계이면 문제는 적을 것으로 생각된다.

2-2 유레아 (尿素) 樹脂의 製法

이 공장은 애초에 尿素樹脂를 제조하고 있었으나 현재는 제조하지 않는다. 成形材料의 제조에 관해서는 尿素 1 mol에 대하여 포르말린 1.3~1.4 mol, 핵사민 등으로 pH를 조절하여 pH 7에서 弱알카리性으로 반응시킨다. 充填劑로서 人絹팔프 분말을 수지와 혼합하여 사용한다. 工程의 Flow-Sheet는 멜라민 수지와 거의 같다.

3. 排가스 對策의 檢討

3-1 排가스의 性狀

排가스中에는 未反應의 포름알데히드, 加水分解에 의하여 생성된 포름알데히드가 주성분으로 함유되어 있다. 포름알데히드는 복잡한 性狀을 가지고 있기 때문에 排가스 對策은 어려운 편이다. 순수한 포름알데히드는 기체이지만 미량의 불순물에 의하여 重合을 일으키기 쉽다.

포름알데히드는 水溶液中에서 물과 결합하여 水和單量體 또는 水和重合物을 형성하는데 水溶液의 농도, 온도 기타의 條件에 따라서 수용액중의 포름알데히드 水和單量體와 水和重合物 사이의 平衡關係에 따라 그 組成이 달라진다.



(1) 포름알데히드 ( H · CHO 또는 CH<sub>2</sub>O )

單量體의 性狀

포름알데히드는 특정한 조건하에서만 單量體로 존재하며 단량체로 취급되는 일은 극히 드물다.

常溫에서는 무색의 기체이며, -19℃ 이하에서는 액체, -118℃ 이하에서는 結晶狀의 고체이다.

포름알데히드 가스는 에틸에테르, 클로로포름, 톨루엔 등의 無極性 溶媒에 대해서는 永久가스에

가까운 性狀을 보이며 전혀 녹지 않는다.

그러나 물이나 메타놀과 같은 極性溶媒에는 쉽게 녹는다. 포름알데히드 가스는 可燃性이며 공기 또는 산소와 폭발성 혼합물을 만들며, 공기와의 폭발한계는 알데히드의 下限 7%, 上限 73%의 넓은 범위에 걸쳐 있다.

포름알데히드 가스는 400℃ 이하에서는 분해하지 않으며 비교적 고온하에서는 단량체 가스로 존재한다.

< 다음호에 계속 >

### 의식개혁 9대실천요강

**정직** 모든 생활은 정직에 원칙을 두고 새시대의 올바른 가치관을 정립하여 불신품조를 과감히 추방한다.

**질서** 모든 생활의 기초를 질서에 두고 이를 체질화하기 위해 국민적 역량을 최대한 경주한다.

**창조** 왜곡된 미풍양속의 본질을 되찾아 민족정기와 전통을 창조적으로 계승·발전시킨다.

**책임** 모든 공직자는 청렴의무를 준수하고 무사안일등 고질적인 폐습에서 탈피, 스스로를 철저히 책임지는 풍토를 확립한다.

**본분** 각자가 자기본분에 충실하고 부여된 책임과 의무를 성실히 수행한다.

**분수** 생활주변의 고질화된 각종 낭비요소를 과감히 제거하여 분수에 맞는 생활자세를 정립한다.

**주인의식** 민주시민으로서의 주인의식을 가지고 사회의 부정·비리와 무질서에 대한 건전한 고발정신을 함양한다.

**국민화합** 지나친 이기주의와 뿌리깊은 파벌, 연고의식을 철저히 불식함으로써 국민화합의 기반을 확충한다.

**가정교육** 모든 교육은 가정교육에서 비롯된다는 점을 깊이 인식, 여성의 적극적인 참여가 있어야 한다.

♣ 환경속에 사는 우리  
보전하고 보호받자. ♣