

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〉

(2) 水溶液中의 포름알데히드의 性狀

포름알데히드는 水溶液中에서는 水和單量體인 메틸렌글라이콜 $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ 와 水和重合物인 폴리옥시메틸렌글라이콜 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 로 부터 생성된다.

포름알데히드 水溶液에 있어서는 용액의 농도가 증가함에 따라 重合體의 비율이 증가한다. 그러나 포름알데히드 수용액 약 3 vol. % 이하인 경우에는 근사적인 單分子로 볼 수 있다.

① 포름알데히드 水溶液의 分壓

농도 3 ~ 4 % 이하의 수용액에 대한 것은 Henry의 법칙을 따른다. 그 이유는 물에 용해된 포름알데히드는 약 4 %의 농도까지는 거의 메틸렌글라이콜의 형을 취하고 있고, 이 범위에서 포름알데히드의 분압은 메틸렌글라이콜의 형을 취한 용질의 농도에 비례하여 Henry의 법칙에 따르기 때문이다.

〈表 1〉에 Auerbach의 자료로 부터 계산한 메틸렌글라이콜의 겉보기 mol比 (X) 와 20°C에서의 포름알데히드의 分壓과의 관계를 보여주고 있다.

포름알데히드의 分壓과 水溶液中의 농도의 관계는 $P_{\text{CH}_2\text{O}} = K' X_{\text{CH}_2(\text{OH})_2}$ 로 표현된다.

여기서, $P_{\text{CH}_2\text{O}}$: 포름알데히드의 分壓 (mm Hg)

K' : 修正된 Henry 定數

$X_{\text{CH}_2(\text{OH})_2}$: 메틸렌글라이콜의 겉보기 mol比

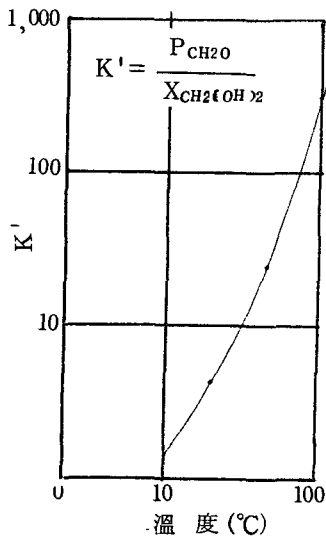
水溶液中의 포름알데히드가 모두 메틸렌글라이콜型인 $r = 1$ 로 간주되는 것은 20°C에서 2%용액까지, 45°C에서 4%용액까지, 100°C에서 22%용액까지이고 이때의 K' 의 概略計算値는 20°C에서 4.5, 45°C에서 25, 100°C에서 340이 된다.

〈表 - 1〉 20°C에서의 포름알데히드의 分壓과 Henry 定數

G 100 g의溶液 中の CH ₂ O 의 g	P CH ₂ O의 分壓 (mmHg)	K Henry 定數	r 메틸렌글라이 콜 形인 CH ₂ O의 비율	K' 修正된 Henry 定數
2.4	0.11	7.5	0.98	4.6
5.9	0.24	6.8	0.87	4.4
11.2	0.39	5.6	0.72	4.3
14.7	0.49	5.2	0.64	4.5
21.1	0.61	4.4	0.53	4.3
22.6	0.67	4.5	0.49	4.7
24.0	0.70	4.4	0.48	4.6
28.2	0.80	4.1	0.41	5.0
33.8	0.93	4.0	0.33	5.5

이 關係를 兩對數 圖示하면 〈그림-5〉와 같다. r = 1로 간주되는 농도범위에서는 이 그림으로 부터 各溫度에서의 K' 値를 알고, 次式에 의하여 水溶液中の 포름알데히드의 重量%와 포름알데히드의 分壓과의 關係를 구할 수 있다.

$$K' = \frac{(100-G)P}{r \cdot G}$$



〈그림 - 5〉 포름알데히드의 溫度와 修正된 Henry 一定數의 關係

여기서 K' : 定數

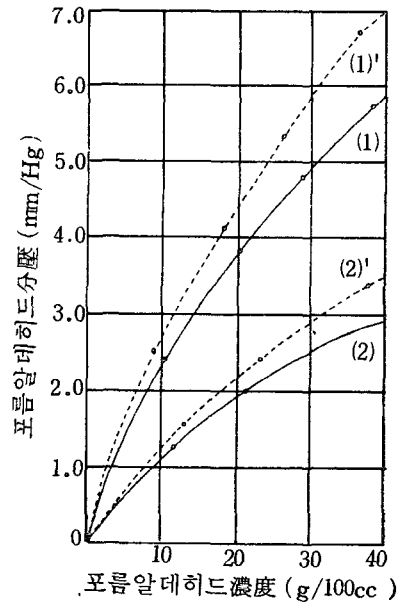
P : 포름알데히드의 分壓 (mmHg)

r : 메틸렌글라이콜형의 CH₂O의 비율 (上記의 농도 범위에서는 r = 1)

G : 용액 100 g 중의 포름알데히드의 g 수 (wt %)

② 메타놀을 함유한 포름알데히드 수용액의 分壓

공업용 포르말린에는 일반적으로 메타놀이 0 ~ 13% 정도 함유되어 있다. 따라서 포르말린을 취급할 때에는 메타놀을 함유한 포름알데히드 水溶液과 메타놀을 함유하지 않은 포름알데히드의 分壓을 알 필요가 있다.



測定溫度 實線 포름알데히드 水溶液

點線 메타놀 / 포름알데히드 = 0.13

을 함유한 메타놀 포름알데히드 溶液

(1), (1)' 測定溫度 45°C

(2), (2)' 測定溫度 35°C

〈그림 - 6〉 水溶液上の 포름알데히드 分壓에 對한 메타놀添加의 影響

Ledbury와 Blair는 0~40 vol%의 각 농도 포름알데히드 수용액에 함유되어 있는 포름알데히드 량에 대하여 같은 重量비가 되도록 메타놀을 少量(0.13%) 가한 것에 대하여 포름알데히드 증기의 분압을 비교 측정한 결과는 <그림-6>과 같다.

여기서는 35°C 및 45°C에 대한 것인데 메타놀을 함유한 포름알데히드 水溶液上의 포름알데히드의 分壓은 메타놀을 함유하지 않은 수용액에 비해 높은 값을 보여주고 있다.

③ 포름알데히드 重合體

포름알데히드 重合物은 環狀폴리머와 直鎖狀폴리머로 大別된다. 環狀폴리머로 代表的인 것은 트리옥산(CH₂O)₃, 테트라 옥시메틸렌(CH₂O)₄ 등이다. 이들은 휘발하여 解重合을 일으키지 않고 그대로의 形으로 氣體로 존재한다.

直鎖狀 폴리머로서는 폴리옥시메틸렌글라이콜 HO(CH₂O)_nH, 폴리에틸렌 옥시메틸렌글라이콜 誘導體 RO(CH₂O)_nH 또는 RO(CH₂O)_nR 및 폴리옥시메틸렌(CH₂O)_n이 있다. 이들의 直鎖

<表-2> 포름알데히드 폴리머의 溶解性

		式	溶解度			
			아세톤	水	希알카리	希酸
直鎖狀(揮發하면 解重合한다)	誘導體* 폴리옥시메틸렌 디아세테이트	低級폴리에틸렌글라이콜 파라 포름알데히드	⊙-××	○	○	○
		α-폴리옥시메틸렌	⊙-××	△	⊙	⊙
		β-폴리옥시메틸렌	××	×	⊙	⊙
		HO(CH ₂ O) _n ·H+H ₂ SO ₄ (痕跡)	××	×	△	△
		CH ₃ COO(CH ₂ O) _n COCH ₃	××	××	△	△
環狀(揮發할 때 解하지 않음)	트리옥산 테트라 옥시메틸렌	(CH ₂ O) ₃	⊙	⊙	⊙	⊙
		(CH ₂ O) ₄	⊙	⊙	⊙	⊙
		CH ₃ O(CH ₂ O) _n ·CH ₃	-	××	××	△
		CH ₃ O(CH ₂ O) _n ·CH ₃	××	××	××	△
		CH ₃ O(CH ₂ O) _n ·CH ₂ CH(OH)OCH ₃ (CH ₂ O) _n	××	××	-	-
(CH ₂ O) _n	××	××	×	×		

(注) ⊙可溶, ○易溶, △難溶, ×極難溶, ××下溶, *低分子量的 誘導體는 揮發할 때 解重合하지 않는다.

狀 폴리머는 일반적으로 加熱에 의하여 一部 解重合하여 포름알데히드 單量體를 生成한다.

工業用的 포름알데히드는 일반적으로 포름알데히드 수용액의 진공농축으로 얻을 수 있는 폴리옥시메틸렌글라이콜의 혼합물인데 融點 120~170°C, CH₂O 80~99%를 함유하고 있다. 重合度는 8~100의 범위인데, 重合度 8 정도의 低級한

것은 극히 少量이고 보통은 12 이상이라고 해도 무방하다.

이 정도의 중합도를 가지는 폴리에틸렌글라이콜은 냉수에 녹기 어렵고 微量의 酸 또는 알카리의 존재하에서는 물에 쉽게 녹는다.

<表-2>에 대 표적 인 포름알데히드 重合物의 각종 용매에의 용해성을 보여준다.

< 다음호에 계속 >

