

# 白水循環使用におけるフェノール樹脂の挙動 (2) 完

- 濾水性, S S, 定着率及び材質に及ぼす影響 -

松 本 章 西 川 介 二  
新 納 守\*

## 1. はじめに

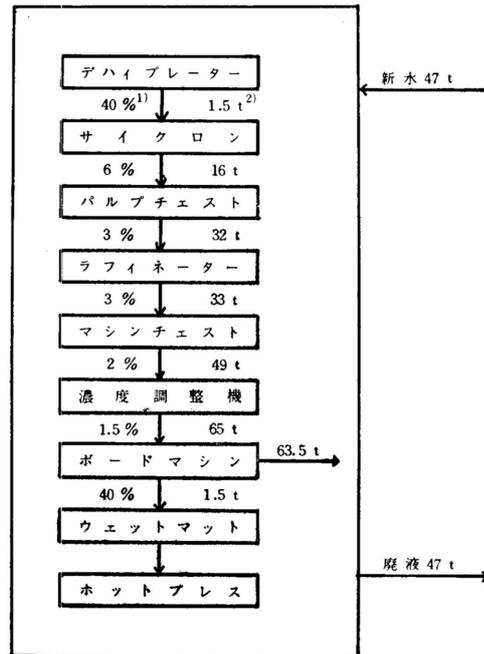
前報<sup>1)</sup>ではフェノール樹脂接着剤の歩止り測定について検討を加え、歩止りに影響を及ぼすと考えられるフェノール樹脂接着剤中の酸性物質による沈殿発生量が、用いるpH調整剤(硫酸アルミニウム, 硫酸)によってはもちろん、同一のフェノール樹脂接着剤であっても、ロットの相違, 製造してからの経過日数により変化し, そのため接着剤の歩止りが一定にならない原因となり得ることを述べた。

ここでは抄造工程から排出される白水をこの工程のみで循環使用した場合の白水の濾水性, S S, フェノール樹脂接着剤のパルプへの定着率及び得られるボード材質に及ぼす影響について検討を加えた。なお, 本報告は第28回日本木材学会に於て発表した。

## 2. 実験方法

実操業時に於ては, 第1図にも示した通り<sup>2)</sup>抄造部門から大量の廃液が排出され, その一部を前の工程にもどすとしても, 製品1トン当たり, 47トンの廃水が排出される。この値は文献により多少異なり, また,

例えばハードボードとインシュレーションボードを同時に製造し二系列間で廃水の流れが交錯する場合にも



第1図 湿式法ハードボード製造工程における水の流れ  
1) パルプ濃度, 2) パルプ1トン当たりの水のトン数

同様のことが言える。

公害防止あるいは省資源を目途として、クローズドシステム化を検討する際、図に示したすべての工程を実験的に再現することは非常に困難なので、最も廃液量の多い抄造部門からの廃液を、この工程のみで循環使用した場合のフェノール樹脂歩止り、パルプスラリーの濾水性、SS(懸濁物質)、ボード材質への影響等を検討した。

絶乾27.5g相当量のウェットパルプを960mlの水に懸濁させ、一定量のフェノール樹脂(1.0, 2.0, 4.0%)を加えた。次に硫酸アルミニウムの10%水溶液でpHを4.5に調整し、総量を1,000mlとした。

このパルプスラリーをカナディアン標準のフリーネステスターで抄造し、ウェットマットと廃液960mlを得た。このフリーネステスターには通常80メッシュの金網が付いているが、繊維板の抄造ということで24メッシュの金網と取り換えて行った。また、このフリーネステスターによる正規の濾水度の測定は通常0.3%のパルプ濃度で行うことになっているので、本実験で述べるパルプスラリー(2.75%パルプ濃度)の濾水性は正規の値とは比較できない。そのため同濃度のパルプスラリーに、フェノール樹脂接着剤を1.0, 2.0及び4.0%添加した時のデハイプレーターのフリーネステスターでの濾水性と比較検討も加えた。

総廃液量960mlのうちフェノール樹脂及びSの定量に200~260mlを用い、700ml、を次のサイクルへ送った。2サイクル目では不足の水約260mlを補い、接着剤の添加、pHの調整など同様の操作を繰り返した。なお、実験は10サイクル目まで行い、各フェノール樹脂添加率について3回の繰り返し実験を行った。

SSは東洋濾紙No.5cを用い、廃液50mlを濾過して定量した。SS(懸濁物質)というのは、JIS K 0102<sup>3)</sup>によれば「最大大きさは2mmで、最小大きさは濾過する時に用いる濾材によって定まる」と記されている。濾材としてはアスベスト、濾紙、グラスフィルター、グラスファイバー等があるが、大量に定量を行う必要があったため、安価且つ操作のしやすさなどから、濾紙を用いた。東洋濾紙のNo.5cは「硫酸バ

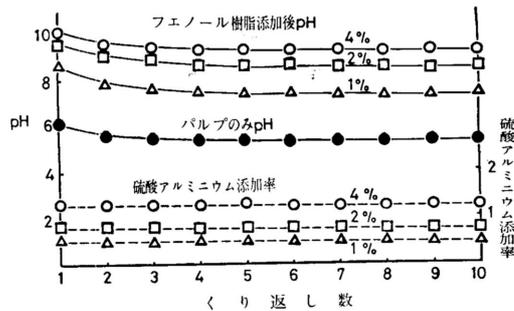
リウム用」ということで、定量分析中極めて微細な沈殿物濾過用として製造されたもので、保留最小粒子径は1 $\mu$ (1/1000mm)である。したがって本研究で述べるSSの中には硫酸アルミニウムで沈殿し、ウェットマットに残留しなかったフェノール樹脂と微小ファイバーが含まれていることになる。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 パルプスラリーのpH及び濾水性の変化

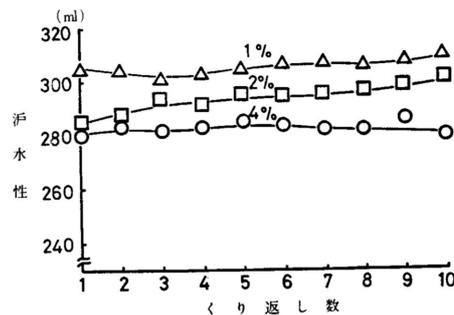
白水循環使用によるパルプスラリーのpHの変化については第2図、濾水性の変化については第3図に示した。

フェノール樹脂接着剤を添加する前のパルプのみのスラリーpHは、前のサイクルで硫酸アルミニウムによりpHを4.5に調整しているため、フェノール樹脂添加率に関係なく、同じ値を示し、1サイクル目が約6.1で、以下わずかながら低下し、ほぼ14サイクル目で一定となり、5.3~5.4の値を示した。フェノール樹



第2図 白水循環使用によるpHと硫酸アルミニウム添加率の変化

註) 図中の1, 2, 4%はフェノール樹脂の添加量を示す。以下各図同じ。



第3図 白水循環使用による濾水性の変化

脂添加後のスラリーpHは当然ながら、添加率により異なるが、いずれの場合も4~5サイクル目で一定になる。一方、pHを4.5に調整に必要な硫酸アルミニウムの量は、白水循環によっても変化なく、1%のフェノール樹脂添加で対パルプ1.4%、2%添加で2.1%、4%添加で3.5%の値を示した。

瀘水性の変化については、特に2%のフェノール樹脂添加率で変動が大きいようであるが、本実験と同じパルプ濃度、フェノール樹脂添加率のパルプスラリーの瀘水性をアスプルンドデハイプレーターのフリーネステスターで測定してみると、1%のフェノール樹脂添加率でも50~53秒、2%添加で54~58秒、4%添加で58~62秒の範囲におさまるので、この工程のみで白水循環使用しても、瀘水性へ及ぼす影響は小さいと考えて良い。

### 3.2 フェノール樹脂接着剤の定着率の変化

まず、白水循環使用により、フェノール樹脂接着剤の定着率がどのように変化するかを、理論的に考察してみた。

フェノール樹脂接着剤添加率 X  
 フェノール樹脂接着剤歩止り Y  
 フェノール樹脂接着剤定着率 S  
 白水循環率 A

$$\text{但し } A = 70 \div 960 = 0.729$$

とすれば、1サイクル目の定着率 ( $S_1$ ) は

$$S_1 = XY$$

となる。この時廃液中に失なわれる量は  $X(1-Y)$  であるから、次のサイクルへ繰り越される量は  $X(1-Y)A$  となる。2サイクル目に新たに添加されるフェノール樹脂  $X$  と1サイクル目から繰り越されるフェノール樹脂  $X(1-Y)A$  がともに  $Y$  という歩止りを示すと仮定すれば、2サイクル目の定着率 ( $S_2$ ) は

$$S_2 = XY + XY(1-Y)A$$

となる。3サイクル目も同様に考えると

$$S_3 = XY + XY(1-Y)A + XY[(1-Y)A]^2$$

となるので、 $n$ サイクル目は次式で表わされる。

$$S_n = XY + XYB + XYB^2 + \dots + XYB^{n-1}$$

$$\text{但し } B = (1-Y)A$$

これは等比数列の和であるから

$$S_n = XY \frac{1-B^n}{1-B}$$

で表わされる。ここで

$$Y \frac{1-B^n}{1-B} = Y_n$$

とすれば

$$S_n = X Y_n$$

と極めて単純化された式で表わされる。ところで  $Y_n$  というのは次式のような意味をもっており、

$$Y_n = \frac{\text{総フェノール樹脂-廃液中のフェノール樹脂}}{\text{新たに添加されるフェノール樹脂}}$$

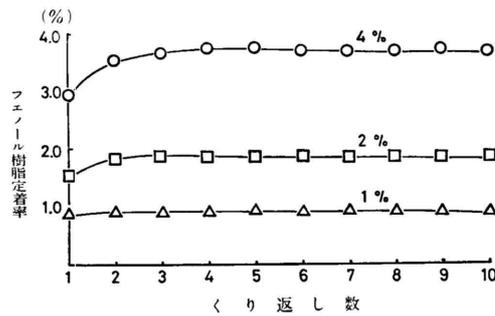
特に  $Y_1$  のときは総フェノール樹脂(新たに添加されるものと前のサイクルから繰り越されるものの和)に相当するのは、新たに添加されるフェノール樹脂のみであるから、通常の歩止りを表わす式となる。

この  $Y_n$  について式より得られる計算値と実測値とを比較して第1表に示した。実測値には  $n=9\sim 10$  のときの値を、計算値は  $n=10$  のときの値を示した。表より明らかなように、1%のフェノール樹脂添加率では実測値は計算値よりわずかに低い値を示したが、2、4%の添加率では両者はほぼ一致していた。

第4図に白水循環使用によって、フェノール樹脂定着率がどのように変化するかを実測値で示した。フェノール樹脂添加率が小さい場合は、歩止りが高いので

第1表  $Y_n$ の実測値と計算値の比較

フェノール樹脂添加率	実測値 $n=9\sim 10$ ( $n=1$ )	計算値 $n=10$
1%	0.94~0.95 (0.88)	0.964
2%	0.92~0.93 (0.80)	0.926
4%	0.91~0.92 (0.73)	0.917



第4図 白水循環使用によるフェノール樹脂定着率の変化

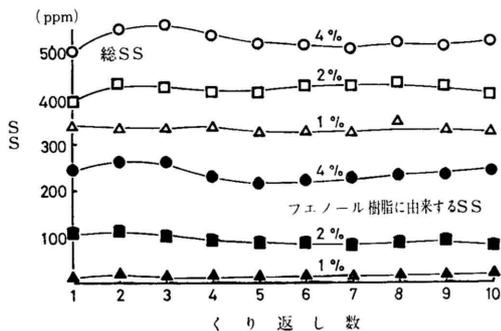
(前報第5図参照) 早いサイクルで平衡状態となり、2%添加では3~4サイクル目、4%添加でも4~5サイクル目で平衡となった。この図は白水循環率が0.729のときのものであるが、白水循環率が1即ち排出される廃液すべてが次のサイクルに繰り越されると仮定すれば、平衡になった時点では計算上、毎回添加される量と同じ量のフェノール樹脂が定着されることになる。

3.3 SS (懸濁物質) の変化

白水循環使用によるSSの変化については第5図に示した。

図より明らかなように、微小ファイバー及び沈殿したフェノール樹脂に由来する総SSは1%のフェノール樹脂添加率で約330ppm、2%では約420ppm、4%では約530ppmで、フェノール樹脂の添加率によって大きく異なる。このことは沈殿したフェノール樹脂単独のSSを示すグラフからも明らかなとおり、添加率が高くなると歩止りが低下し、したがって廃液中のこれに由来するSSが量的に大きな割合を占めるようになるからである。一方、微小ファイバーに由来するSSは、グラフで示した各添加率の2本の曲線の差として表わされ、フェノール樹脂添加率に関係なく、ほぼ一定の300ppmの値を示した。

水質汚濁防止法第3条の規定により、「排水基準を定める総理府令」で排水基準が定められており、例えば水素イオン濃度 (pH) は5.8以上8.6以下、SSは日最高200ppm、日間平均150ppmと規制されているので、本実験で示されたような廃液 (pH4.5、SS 330ppm) は当然何らかの処理なしには排出すること



第5図 白水循環使用によるSSの変化

第2表 得られたボードの表面性判定

フェノール樹脂添加率	プレス条件	リサイクル数									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1%	a	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	b	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2%	a	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○
	b	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4%	a	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	b	○	○	×	○	×	○	○	○	○	○
	c	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

a 50--10--50 kg/cm<sup>2</sup> 3'-2'30"-3'  
 b 50--10--50 kg/cm<sup>2</sup> 1'-3'-3'30"  
 c 30 kg/cm<sup>2</sup> 15' 150°C-2h テンパー 比重0.70  
 いずれも191°C (蒸気圧12kg/cm<sup>2</sup>)

は許されないことになる。

3.4 ボード材質へ及ぼす影響

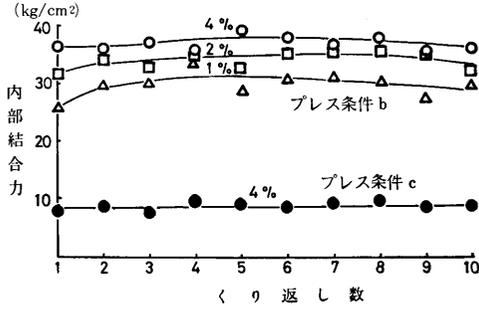
カナディアンスタンダードフリーネステスターで得られたウェットマットは、直径10cm程度の小さなもので、スケールアップした時の参考にはなりにくいとは思いますが、一応ホットプレスを行い得られたボードの材質について検討を加えた。

ボードの表面性、主としてパンクと汚れについて、3種類のプレス条件のものについて判定した結果を第2表に示した。プレス条件aは第1圧力圧縮時間が3分と長く、通常の条件よりはるかにきつく、実用的なプレス条件ではないが、白水循環による悪影響がもしあるとすれば、それが顕著に現れるようなきびしい条件を設定した。プレス条件bは第1圧力圧縮時間を1分と短く、したもので、通常のハードボード製造条件に近いと考えて良い。条件cは比重0.70の中比重ボード製造の条件で、ディスタンスパーを用いている。

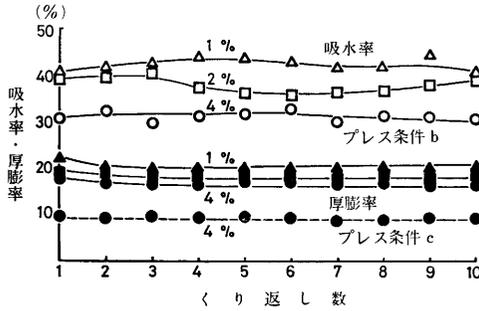
表より明らかなように、1%のフェノール樹脂添加率では、条件aでは問題なく、2%添加で一部にパンク現象が認められた。4%添加の場合は、条件aではほとんどパンク現象を示し、条件bでも一部に同様の現象がみられた。しかし、中比重ボードの製造条件では全く問題は認められなかった。

得られたボードの内部結合力、吸水特性についてはそれぞれ第6, 7図に示した。

内部結合力はプレス条件bのハードボード (フェノール樹脂添加率で異なるが厚さ3.2~3.5mm, 比重



第6図 白水循環使用による内部結合力の変化



第7図 白水循環使用による吸水・厚膨率変化

1.03~1.18) については多少バラツキがみられるが、白水循環による影響は小さいと考えられる。中比重ボード (5.4mm, 0.70) でも 8~9 kg/cm<sup>2</sup> の一定の値を示し、白水循環による影響は認められなかった。

吸水率については一部にバラツキがみられるが、全体として白水循環による影響は小さいと考えられる。吸水による厚さ膨潤率については、3 サイクル目以後ほとんど一定の値を示し、1%のフェノール樹脂添加率で20.3%、2%添加で18.6%、4%添加で16.9%であった。一方、中比重ボードの場合、吸水率(曲線が重なるので省略)は2サイクル目以後はほとんど一定の値19.4%を示し、厚さ膨潤率も同様に9.3%であった。全般的に吸水特性が良くないのは、フェノール樹脂定量時に夾雑物の影響を最小限にするため、パラフ

インワックスエマルジョンを添加しなかったためである。

#### 4. おわりに

フェノール樹脂の歩止りに影響する要因、並びに抄造工程から排出される白水を循環使用した場合のパルプスラリーの濾水性、pHに与える影響、フェノール樹脂接着剤の定着率、及びボード材質等の変化を2報にわたって検討した。

フェノール樹脂接着剤の歩止りは、添加率を対数で表わすと、両者間に直線的な関係が認められた。しかし歩止りに影響を及ぼす因子は数多くあり、中でも接着剤自身の有する性質(分子量及び分子量分布)が重要な役割を果たしていることが認められた。

パルプスラリーの濾水性やボード材質に対しては白水循環による影響は小さく、また廃水中のSSについても同様の傾向が認められた。

白水循環によりフェノール樹脂接着剤の定着率は少なくとも4~5サイクル目で平衡となり、誘導した式から得られる計算値と実測値は良く一致した。

これまで湿式法における繊維板製造に於ては、フェノール樹脂接着剤の歩止りは50%以下と報じられていたが、フェノール樹脂の性質、定着剤の種類によってはかなりこの値を高めることができることが明らかになった。

#### 文 献

- 1) 松本ら: 本誌, 12月, (1978)
- 2) LAMPERT, H.: Faserplatten 282, (1966)
- 3) JIS K 0102-1974: 工場排水試験方法, 解説

— 林産化学部 繊維化学科 —

— \*特別研究員 —

(原稿受理 昭53.10.19)