

臺北農林學會報

第四卷 第二號

昭和十五年一月

調查研究

バガス蒸餾廢液の利用に關する研究(豫報)

徳岡松雄・徐水泉

Ueber die Verwertung der Bagasse-Ablauge (Vorbericht).

von

M. TOKUOKA und S. DYO.

緒言

植物より纖維を抽出する方法は數種⁽¹⁾あるがその主なるものは亞硫酸法及びソーダ法並に硫酸鹽法にしてその製品なるパルプは夫々亞硫酸パルプ、ソーダパルプ及び硫酸鹽パルプと稱せられ、總稱して化學パルプ⁽²⁾と云ふ。之等化學パルプ製造に於る蒸餾廢液は甚だ莫大なる量に達し特に近時パルプ増産と相俟つて益々増加の勢を示してゐる。之等の廢液は主として植物非纖維素分及び其の分解生成物を含み即ち元來植物體中に含まるゝ芳香油類、サイメン、糖類(グルコース、ペントース等)、リグニン等の有機物を含有する事⁽³⁾明かにして之等含有物質の利用研究は衛生及び經濟的見地又パルプ増産確保の見地よりして甚だ重要な問題である。既往の文獻を見るに HOWARD, G. C.^(4,5)は亞硫酸廢液を用ひ Ca-bisulfitの回收と含有 Lignin 物質の燃料への利用に就て研究し、Ca(OH)₂で處理すれば略完全に上記 2 物質の分離しうる事を認め、PHILLIPS, M.⁽⁶⁾等は亞硫酸廢液を肥料へ利用せんと試み廢液蒸發殘渣にアムモニヤを吸收せしめて窒素含有の有機質肥料を製造しその肥効試験に於て芳しくない結果を得た。FRIESE, H.⁽⁷⁾は亞硫酸廢液蒸發殘渣のメタノール可溶物質に就て研究した。

尙亞硫酸廢液から香料の回収し得る事は多數文獻の示すところにして即ち HÖNIG, M. 及び W. RUZICKA⁽⁷⁾ 等 (1931) は亞硫酸廢液を NaOH で處理して生成する Vanillin は m-nitrobenzoessäure hydrazide を作用せしめると結晶性の Vanillin-m-nitrobenzoessäure hydrazone として定量し得る事を認めた。又 TOMLINSON, G.H.^(8,10) 等も同様に亞硫酸廢液を NaOH で處理する事によりて Vanillin の生成する事を認め、此際の Vanillin は廢液所含の Lignosulfonsäure に由来する事を確めたる後更にその生成を Lignosulfonsäure の $-SO_3H$ 基の加水分解に基因⁽⁹⁾ すると述べた。LEGER, F.⁽¹⁰⁾ 等は Vanillin 生成に際して acetovanillon 及び acetyosyringon の副生する事を認め、又亞硫酸廢液より guaiacol を分離した。⁽¹¹⁾ BUCKLAND, I. K.⁽¹¹⁾ 等も亞硫酸廢液から acetovanillon を分離し、PETROV,⁽¹⁵⁾ RAFANOVA⁽¹⁶⁾ 等も亦亞硫酸廢液より芳香性物質を得た。

Tomlinson, G. H.⁽¹²⁾ 等は又亞硫酸廢液中の Lignosulfonsäure を各區分に分ちそのメチル化生成物の性質を調べ、NIPPE, W.⁽¹³⁾ 及び KAZANSKII, A. S.⁽¹⁴⁾ 等も Lignosulfon-säure に就て研究した。其他鹽類の回収、^(15, 17) lacton の製造、⁽¹⁸⁾ 亞硫酸廢液中の遊離及び結合亞硫酸の定量、⁽¹⁹⁾ 亞硫酸廢液蒸發殘渣に関する研究^(21~24) 及び亞硫酸廢液の分析、⁽²⁵⁾ 加水分解、⁽²⁶⁾ 醱酵方面^(27~32) 其他、^(33~34, 40) 等に関する多數の研究報告及び 1, 2 の特許、^(41, 42) を見受けたが未だ何れも經濟的利用の域に達してゐない様である。

最近又新しい傾向として亞硫酸廢液からタンニン代用物質を回収しようと云はれてゐる。⁽⁴³⁾

斯くの如く亞硫酸廢液に関する利用研究は甚だ多數に上るが未だ亞硫酸 マグネシヤ法によるパルプ廢液の利用に関しては信頼し得る研究は見當らない様である。著者等は亞硫酸 マグネシヤ法によるバガス蒸發廢液の利用研究を行ふ目的で先づ該廢液の諸性質を各方面より觀察したる故今其結果に就て報告する。尙供試材料はバガスパルプを大規模に製造する工場に於る蒸發廢液である。

實 験 の 部

實 験 第 1.

(a) 亞硫酸廢液組成

廢液の比重、蒸發乾固物、灰分、糖類及び MgO 等の定量結果を第 1 表に示す。

第 1 表

試料	比重	蒸發乾固物(%)	灰分(%)	有機物(%)	P ₂ O ₅ (%)	糖類(%)	MgO(%)
1	1.043	10.675	1.70	8.375	0.25	還元糖 1.20 非還元糖 0.025	0.841
2	1.044	8.35	1.93	6.920	—	還元糖 0.884 非還元糖 0.512	1.240

備考：比重を除く他の數字は皆廢液に對する重量 % である。以下之れに準ず。

(b) 亞硫酸廢液の濃硫酸添加に因る沈澱生成

廢液に對する添加濃硫酸量と沈澱生成量との關係を第 2 表 (a) 及び第 2 表 (b) に示す。即ち第 2 表 (a) は廢液 10 c.c. に對し異なる濃硫酸量を添加せる時の關係を示し第 2 表 (b) は (廢液+濃硫酸量) が 10 c.c. になる様に調節した時の關係を示す。(濃硫酸添加生成沈澱は水洗せず 110°C で乾燥した。)

第 2 表 (a)

廢液 (c.c.)	濃硫酸 (c.c.)	廢液に對する濃硫酸量 (%)	廢液に對する沈澱生成量(重量%)
10	0.8	8	0.096
"	1.0	10	0.209
"	2.0	20	0.778
"	3.0	30	0.757
"	4.0	40	0.721
"	5.0	50	1.180
"	6.0	60	0.929
"	7.0	70	0.411

備考: 濃硫酸 8% 以下では沈澱生成せず、70% 以上では炭化程度に進む。

第 2 表 (b)

廢液 (c.c.)	濃硫酸 (c.c.)	廢液に對する濃硫酸量 (%)	廢液に對する沈澱生成量(重量%)
9.9	0.1	1.0	0.181
9.8	0.2	2.0	0.229
9.7	0.3	3.0	0.240
9.6	0.4	4.2	0.261
9.5	0.5	5.3	0.266
9.4	0.6	6.4	0.260
9.3	0.7	7.5	0.283
9.2	0.8	8.7	0.435
9.1	0.9	9.9	0.535
9.0	1.0	11.1	0.635
8.0	2.0	25.0	1.704
7.0	3.0	42.9	2.310
6.0	4.0	66.7	2.840
5.0	5.0	100.0	3.937
4.0	6.0	150.0	2.609

備考: 濃硫酸 25%、42.9% の時炭化の程度小なるも 66.7、100、150% の時に炭化進み、150% の時殆んど黒色を呈した。

第 2 表 (a), (b) 共に大體に於て同傾向を示し即ち濃硫酸による沈澱生成量は添加濃硫酸量の増加に連れて増大し、或點で最大値に達しそれを越すと沈澱生成量の減少を來すと共に炭化が進むのである。

實 験 第 2. バルブ廢液灰分より MgO の回收

バルブ廢液よりその含有鹽類を回收し之れを有益に利用する事は廢液利用上甚だ重要な項目にして従來から注目せられた問題である。(4, 5, 15, 17) 夫故著者等も該バルブ廢液より MgO の回收を試み以下述ぶる如き實驗を行つた。

(a) バルブ廢液灰分組成

バルブ廢液は緒言に於て述べたる如く著量の無機鹽類と幾多の有機物質を含有する。夫故著者等は之等有機物質を破壊し残留灰分から MgO の回收を試みた。即ちバルブ廢液を蒸發乾固し 600-700°C で灰化して得たる灰分を試料とした。該灰分の分析結果を示せば第 3 表の如くである。

第 3 表

灰分(%)	灰 分 中 諸 成 分 (%)									
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	合 計
1.75	4.13	0.70	3.34	53.60	30.23	0.43	0.25	1.64	0.35	100.92

備 考: 上記灰分は比重 1.05 の液液から得た。

第 3 表より明かなる如く灰分中の大半は MgO にして SO₃ も相當多い點から考ふれば該灰分の大部分は MgSO₄ なりと推察される。果して然りとせば MgSO₄ はその水に對する溶解度が比較的大なる故該灰分を水洗すれば大部分の MgO を水溶部に移行せしめ得るとの考への下で灰分の熱水 (70-100°C) による水洗試驗を行つた。その結果に就ては之れを次節に於て示す事とする。

(b) バルブ廢液灰分の水溶部と水不溶部との關係

前節に於て述べたる如く灰分を熱水で水洗し、得られた水溶部に就て各種イオンの定性をなしたるに Ca, Mg, 及び SO₄ の存在を示し Fe は微量をも存在せざる事を確めた。夫故 Mg イオンの消失 (此時は既に Ca イオン消失せり。) する迄水洗し (即 0.5 g 灰分に對して 300-500 c.c. の熱水で充分なり。) 得たる兩部の組成を明かにした。(第 4 表、第 5 表)

第 4 表

區 別	水不溶部 (鹽液に溶かして分析)			水溶部 (驗液酸性にして分析)		
	g	% (個々全量に對し)	% 全灰分に對し	g	% 個々全量に對し	% 全灰分に對し
MgO	0.2314	73.97	46.23	0.0618	21.03	12.32
CaO	—	—	—	0.0166	100.00	3.34
SO ₃	0.0452	29.83	9.03	0.1062	70.00	21.95
Fe ₂ O ₃	0.0035	100.00	0.70	—	—	—
P ₂ O ₅	0.0082	100.00	1.64	—	—	—

備 考: 第 4 表に於ける水洗試驗には 0.5 g の灰分を使用せり。水洗水量は灰分 0.5 g に對し 50 c.c. なり以下之に準ず。

第 5 表

區 別	水不溶部 (硫酸に溶かして分析)			水溶部 (鹽酸酸性にして分析)		
	g	% (個々全量に對し)	% (全灰分に對し)	g	% (個々全量に對し)	% (全灰分に對し)
MgO	0.2333	30.24	47.62	0.0702	19.76	11.57
CaO	—	—	—	0.0199	100.00	3.34
SO ₃	0.0405	22.14	6.7	0.1493	77.86	23.56
Fe ₂ O ₃	0.0043	100.00	0.70	—	—	—
P ₂ O ₅	0.0099	100.00	1.64	—	—	—

備 考: 試料として灰分 0.6034 g を使用せり。水洗水量 605 c.c. なり。

第 4 及び第 5 表より明かなる如く熱水水洗により含有 Ca は殆んど全部水溶部に移行し Fe は微量をも移行せず Mg は約その 20% 丈移行した。

斯る結果より見れば Mg の大部分は MgSO₄ でなくむしろ MgO であると考えうる。又 Ca, Fe の形態に就ては明かでないが恐らく酸化物及び硫酸鹽として存在してゐるらしい。本試験により Mg を回収する目的に對し、今後の水洗試験は皆 Ca イオンの消失するを限度とした。

(c) 灰分の水不溶部より Fe の除去及び MgO の回収

前述せる如く灰分を熱水處理によりてその含有 Ca の殆んど全量を除去し得たる故著者等は此の Ca を含まない水不溶部より Fe を更に除去して得たる殘部より MgO の回収を試みた。

(1) Fe の除去

灰分 0.5 g を熱水處理して得たる Ca を含まない不溶部を 0.5N:H₂SO₄ 30 c.c. (計算量 = 23.5 c.c.) に溶かし、0.5N:NH₄OH 水で中和後 Fe を除去するに濃アムモニヤ水を加へた。然るに NH₄OH 水添加の時 Mg の一部は Mg(OH)₂ として沈澱し Fe(OH)₃ と共に除かれる故 Mg(OH)₂ の生成を NH₄-Salz (本實驗に於ては (NH₄)₂SO₄ 使用) の添加で抑制した。而して NH₄OH 水添加量と Mg(OH)₂ 生成量との關係は第 6 表、Mg(OH)₂ 生成量と (NH₄)₂SO₄ 添加量との關係は第 7 表に夫々集録した。

第 6 表

濃 NH ₄ OH 水添加量 (c.c.)	Mg(OH) ₂ として沈澱する MgO 量	
	重 量 (g)	%
0.2	0.0034	1.45
0.5	0.0053	2.26
1.0	0.0061	2.60
2.0	0.0109	4.60
5.0	0.0254	10.84
10.0	0.0314	13.40
15.0	0.0450	19.20
20.0	0.0618	26.87

備 考: %—水洗後殘留 MgO (全 MgO の約 80%) に對する % なり。濃度: H₂OH 水 0.2 c.c. は灰分 0.5 g 中の全 Fe を除去するに要する量の 13 倍に相當し該添加量に於て最早 Fe は完全に除かれた。

即ち濃 NH_4OH 0.2 c.c. の時既に Fe を完全に MgO より分離しようと共に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈澱量最小なる故此の場合に就てのみ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成量と $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量との関係を調べた。

第 7 表

濃 NH_4OH 水添加量 (c.c.)	硫酸添加量 (g)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈澱する MgO 量	
		重量 (g)	%
0.2	0	0.0034	1.45
0.2	1	0.0029	1.24
0.2	5	0.0025	1.07

備考: % とは水洗後残留 MgO (灰分中全 Mg の約 80%) に對する % を指す。

即ち硫酸添加により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成が明かに抑制されるがその効果は余り著しくない。夫故以後濃 NH_4OH 0.2 c.c. で Fe を除去する場合には皆硫酸を無添加で行つた。

(2) MgO の回収

(1) に於て述べたる如く Fe を分離するに硫酸無添加に於て濃 NH_4OH 水 0.2 c.c. にて行ひ、斯して得たる残液より純粹に MgO を得んと試みた。夫故此の目的に對し著者等は炭酸アモニウム (炭安) 溶液 (150 g を水 500 c.c. に溶かした液) を使用し MgO を炭酸鹽として回収した。第 8 表は使用炭安量と回収 MgO 量の關係を示す。

第 8 表

炭安溶液使用量 (c.c.)	回収量 (MgO)	
	重量 (g)	回収率 (%) (熱水洗、Fe 除去後残留 Mg に對する %)
1.8 (計算量の 1 倍量)	0.0089	3.79
5.4	0.0185	7.89
9.0	0.0331	37.53
18.0	0.1939	84.85

備考: 回収率計算に於ては水洗により水溶性に移行する MgO を 20% と見て計算した。

これによれば添加炭安量の増加に連れて回収率が上昇して来る。而して炭安液 18 c.c. (計算量の 10 倍) に於て 84.85% の回収率を示した。

以上實驗結果の示す如く廢液から MgO を回収するにその最高回収率を目的とする場合に於る最適條件を示せば次の如くである。

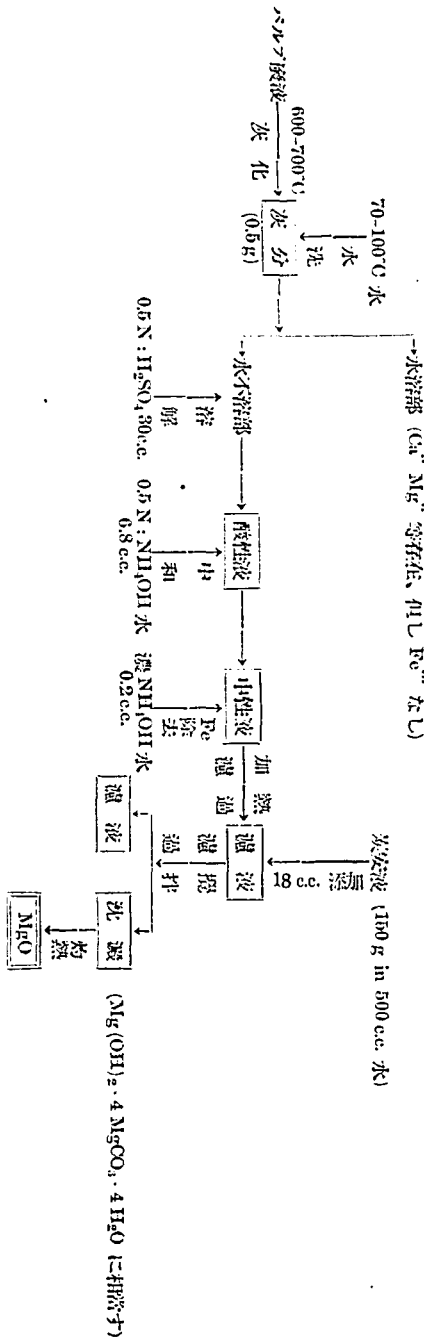
實驗第 3. パルプ廢液より
Vanillin の製造

亞硫酸パルプ廢液から Vanillin の回収し得る事は既往の研究^(7, 8, 9, 15) によりて明かであるが未だ亞硫酸マグネシヤ法によるパガス蒸着廢液から Vanillin を製造した研究報告はない。夫故著者等は亞硫酸石灰法による木材蒸着廢液に施行したる TOMLINSON, G. H., 及び H. HIBBERT⁽⁷⁾ 法と TOMLINSON, G. H.⁽¹⁵⁾ 法の 2 方法に従つて亞硫酸マグネシヤ法によるパガス蒸着廢液から Vanillin の製造を試みた。

(a) エーテル、Ligroin を用ふる
方法 (TOMLINSON, G. H. 及び H. HIBBERT 法⁽⁷⁾)

TOMLINSON, G. H. 等は Ca-Lignosulfonate 10 g を水 300 c.c. に懸濁せしめ 80 g の NaOH を加へて窒素ガスを通じつゝ 12 時間凝縮器を付けて重湯煎中で加熱したる後酸性にしエーテルで抽出し、エーテル抽出液よりエーテルを除きたる殘液を熱い Ligroin 液で振り、得たる Ligroin の透明液を冷却せば淡黄色の Vanillin の結晶を得た。(M.P. = 77-78°C にして收量 0.3482 g なりき。)

著者等も大體上記の順序により(窒素ガスを通ずるのは生成 Vanillin の酸化を防止する役目なる故著者等の場合に於ては CO₂ を用ひた。) 色々な條件の下で Vanillin の製造を試み、Vanillin の生成は明かに認めたるも結晶として分離し得るに至らなかつた。以下著者等の施行せる製造順序の概要を示す。

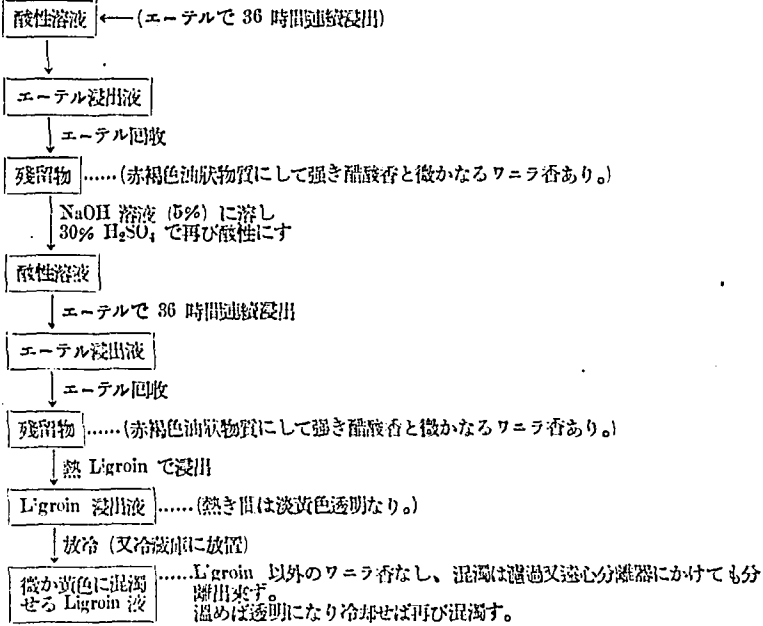


エーテル、Ligroin 法による製造大要

廢液 500 c.c. (或は之れより Pb-azetat で得た Lignosulfonate を用ふ。)

+NaOH.....(30, 50, 80, 100 g 等色々に分けて試験した。)

↓ 凝縮器を附し重湯煎中で加熱す (6 或は 12 時間) 冷後 30% H_2SO_4 で酸性にす。



備考: 上記の試験は CO_2 を通じた場合と通じない場合と兩方行つて見たが結果に於ける差異は認め得なかつた。

(b) Benzol, $NaHSO_3$ を用ふる方法 (TOMLINSON, G. H. 法⁽¹⁶⁾)

著者等は又 TOMLINSON の Benzol 法を稍變形し即ち $NaHSO_3$ 液で Vanillin を抽出した液に濃硫酸⁽⁵⁰⁾ を加へて $NaHSO_3$ を分解して得られる粗 Vanillin より温水處理によりて純粹に Vanillin を得ようと試みた。然れども (a) と同様に目的物たる Vanillin を結晶として分離するに至らなかつた。次に本製造大要を示す。尙本試験も (a) の場合と同様 CO_2 を通じたものと通じないものと兩方行つたが結果に於て同様であつた。

Benzol, $NaHSO_3$ 法に於ける製造大要

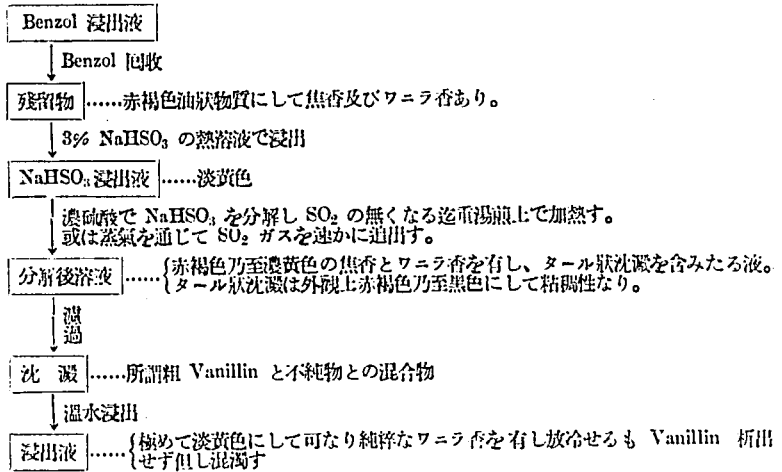
廢液 500 c.c. 或は Pb-azetat で分離したる Lignosulfonate

+NaOH (10, 20, 40, 80, 100 g 等)

↓ 凝縮器を付けて重湯煎中で加熱す (8 或 16 時間) 冷後 30% H_2SO_4 で酸性にす。

酸性溶液

↓ Benzol で抽出す。
(分液漏斗使用)



以上 2 方法により亜硫酸パルプ廢液から Vanillin の製造に於て何れもその目的物たる Vanillin を結晶として分離し得るに至らなかつたのは Vanillin の生成量が微量に過ぎた爲めであらう。此事實は著者等の得たエーテル及び Benzol 浸出液より各溶媒を除去せる残留物に於て強いワニラ香の感知せられた事によりて明かである。然れども之れに對する正確なる結論としては以上の資料丈では尙不充分であつて將來機會を得て解決したいと考へてゐる。

實驗第 4. 亞硫酸パルプ廢液より Lignosulfonate (パルプに NH_4OH 又は NaOH を添加せる時生成する沈澱を指するものとす。) の回収。

亞硫酸パルプ廢液中の Lignosulfonsäure を利用して Vanillin を製造し得る事は既に報告された所であるが最近又新利用法として Lignosulfonsäure をタンニン代用物に使用し得ると云はれてゐる。即 SMITH, P. I.⁽⁴⁵⁾ は亞硫酸パルプ廢液を $\text{CaCO}_3 + \text{N}_2\text{CO}_3$, Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{-OH}$, $\text{NH}_4\text{-Salz}$ の何れかの藥品で處理して得た沈澱物より Ca を除去せば立派にタンニン劑として代用出来、就中 NH_4OH 法による方法が最も優秀なる事を報告した。著者等は之れを亞硫酸マグネシヤ法によるバガス蒸着廢液に應用し沈澱劑として NH_4OH 及び NaOH を選んだ。以下得たる結果に就いて報告する。

(a) NH_4OH 法による Lignosulfonate の回収

廢液 50 c.c. に濃 NH_4OH 水 (28%) の異なる量を添加し各場合の全收量及び沈澱中全灰分と全有機物量及び pH の變化に就ての關係を第 10 表及び第 1 圖に示す。(NH_4OH 添加生成沈澱は水洗せずに 110°C で乾燥した。)

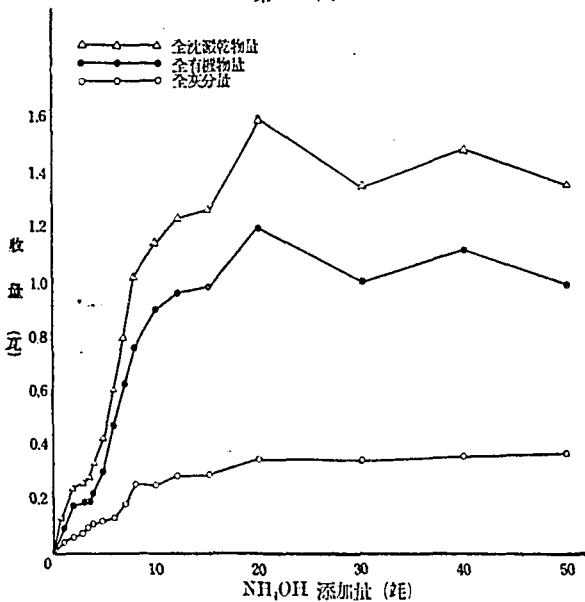
第 10 表

NH ₄ OH 添加量 (c.c.)	PH	全沈澱乾物量 (g)	全灰分 (g)	有機物 (g)
1	8.70	0.195	0.0435	0.0915
2	9.04	0.2387	0.0590	0.1797
3	9.50	0.2639	0.0726	0.1913
3.5	9.95	0.2780	0.0975	0.1905
4	10.15	0.3290	0.1082	0.2203
5	10.15	0.4229	0.1200	0.3029
6	10.63	0.5922	0.1240	0.4632
7	10.07	0.8033	0.1823	0.6210
8	10.52	1.0250	0.2615	0.7635
10	10.22	1.1501	0.2495	0.9206
12	10.73	1.2440	0.2336	0.9604
15	10.41	1.2715	0.2362	0.9253
20	10.03	1.5350	0.3491	1.2359
30	10.07	1.3433	0.3410	1.0073
40	10.33	1.4351	0.3613	1.1233
50	11.07	1.3643	0.3695	0.9943

備考：原液 PH=4.28; NH₄OH 水 (28%) PH 10.32 (PH 測定.....アンチモニー電極使用)。

第 10 表の結果によれば全沈澱量及び有機物量は略同傾向を示し即ち NH₄OH 20 c.c. 迄

第 1 圖



は NH₄OH 使用量に連れて増加するも NH₄OH 20 c.c. を越すと少々低い結果を示すに反し全灰分に於ては NH₄OH 10 c.c. 及び 30 c.c. の場合を除けば全般的に NH₄OH 使用量の増加に比例して増加してゐる。pH に就ては NH₄OH 4 c.c. 以後は殆んど 10-11 の間を示せるは NH₄OH (28%) 水それ自體の pH が 10.82 なるに因るものと考へらる。

次に新しくして得られた全灰分を廢液 100 g 中の値に換算し之れを廢液 100 g 中の全灰分量及び全 MgO 量と比較した結果を第 11 表に示す。

第 11 表

パルプ廢液全灰分及 MgO に対する NH₄OH 添加生成沈澱灰分の割合 (%)

NH ₄ OH 添加量 (c.c.)	I	II	III
1	0.0323	4.737	8.074
2	0.1124	6.423	10.960
3	0.1333	7.902	13.436
3.5	0.1357	10.611	18.103
4	0.2061	11.777	20.097
5	0.2236	13.062	22.291
6	0.2362	13.497	23.032
7	0.3473	19.345	33.365
8	0.4932	23.467	43.579
10	0.4753	27.159	46.347
12	0.5403	30.873	52.635
15	0.5452	31.153	53.162
20	0.6650	37.993	64.344
30	0.6496	37.113	63.342
40	0.6833	39.329	67.116
50	0.7039	40.221	63.637

備考: 但しパルプ廢液灰分=1.75 g in 100 g 廢液。

パルプ廢液 MgO=1.0255 g in 100 g 廢液として計算した。

又 I = パルプ廢液 100 g に対する NH₄OH 添加生成沈澱灰分 g 數 (第 10 表より算出)

II = パルプ廢液 100 g 灰分に対する I の割合 (%)

III = パルプ廢液 100 g MgO に対する I の割合 (%)

第 11 表によれば NH₄OH 50 c.c. 迄の使用量でも完全に廢液中の灰分を沈澱し得ず多量の灰分を残留する。尙又 NH₄OH 法による全沈澱乾物量を廢液 100 g 中の値に換算し廢液 100 g 中の全蒸發乾固物と比較したその結果を第 12 表に示す。

第 12 表

パルプ廢液全蒸發乾固物に対する NH₄OH 添加生成沈澱乾物量の割合 (%)

NH ₄ OH 添加量 (c.c.)	I	II	NH ₄ OH 添加量 (c.c.)	I	II
1	0.257	2.910	8	1.953	22.117
2	0.455	5.153	10	2.191	24.813
3	0.503	5.696	12	2.369	26.823
3.5	0.529	5.990	15	2.422	27.429
4	0.627	7.100	20	3.019	34.190
5	0.806	9.127	30	2.569	29.093
6	1.123	12.774	40	2.829	32.038
7	1.530	17.327	50	2.589	29.433

備考: 但しパルプ廢液全蒸發乾固物=3.33 g in 100 g 廢液として算出す。

又 I = パルプ廢液 100 g に対する NH₄OH 添加生成沈澱乾物量 g 數 (第 10 表より算出)

II = パルプ廢液 100 g 中全蒸發乾固物に対する I の割合 (%)

第 12 表より明かなる如く NH_4OH 50 c.c. 迄の添加量に於てはその回収 Lignosulfonate は最高 34.19% にして約全量の $\frac{1}{2}$ に過ぎない。(但し蒸發乾固物を全部 Lignosulfonate と見做す。)

(b) NaOH 法による Lignosulfonate の回収

10% NaOH 溶液を用ひ前 NH_4OH 法と同様に處理して得られた無水洗全沈澱乾物量及沈澱中灰分有機物と pH の變化を第 13 表及び第 2 圖に示す。尙 NaOH 添加生成沈澱は前回と同様に 110°C で乾燥した。

第 13 表

NaOH 添加量 (c.c.)	pH	全沈澱乾物量 (g)	沈澱中灰分 (g)	沈澱中有機物 (g)
2	5.33	0.1553	0.0220	0.1333
2.5	6.00	0.1308	0.0340	0.1463
3	7.93	0.2960	0.0333	0.2127
4	8.57	0.5171	0.1509	0.3662
6	9.50	1.3366	0.4531	0.9335
10	10.26	2.3530	0.9210	1.4320
13	11.22	2.7772	1.2430	1.5342
15	12.33	2.5475	1.2430	1.3045
20	13.59	2.5230	1.3120	1.2160
23	14.00	2.4725	1.3345	1.1330

備考: 該實驗使用廢液 pH=4.19, 比重=1.043.

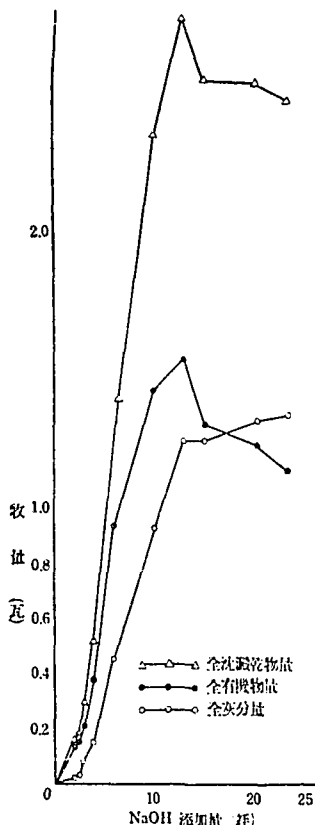
10% NaOH 溶液使用、各場合に用ひる廢液は 50 cc, pH 測定: アンチモニー電極使用。

此の場合も略 NH_4OH 法と同傾向を示し即全沈澱量及び有機物量に於ては NaOH 13 c.c. 迄は増加するも以後漸次減少の傾向を示し又全灰分は NaOH 使用量の増加に連れて増加してゐる。尙第 2 圖より明かなる如く NaOH 添加による沈澱物及び沈澱中灰分、有機物の増加の割合は pH=8 迄は甚だ緩慢なるも pH=8 以上になると急上昇を呈する事は NH_4OH 法の場合より著しい。

本法に於ても NH_4OH 法に於てなしたる如く NaOH 添加生成沈澱灰分を廢液灰分及び MgO 量と、又全生成沈澱を廢液蒸發乾固物量と夫々比較した。その結果を第 14 表及び第 15 表に示す。第 14 表に於て 100% 以上の數字の現れたる所以は NaOH 法による時多量の Na が混入せる爲めであると考へられる。それ故 NH_4OH 法と NaOH 法を比較するに灰分含量を基準となし得ないが併し第 13 表の回収有機物量は NH_4OH 法の場合に比し一般に良好なる結果を示せる點より見れば NaOH 法がむしろ NH_4OH 法より優秀ではないかと思はれる。

それ故以後の實驗に於ては全て NaOH 法を採用する事とした。

第 2 圖



第 14 表

パルス廢液全灰分及び全 MgO に対する NaOH 添加生成沈澱中灰分の割合 (%)

10% NaOH 溶液添加量 (c.c.)	I	II	III
2	0.0419	2.394	4.086
2.5	0.0647	3.697	6.309
3	0.1586	9.062	15.465
4	0.2373	16.417	28.016
6	0.8627	49.297	84.124
10	1.7535	100.200	170.939
13	2.3666	135.234	230.775
15	2.3666	135.234	230.775
20	2.4930	142.742	243.583
23	2.5408	145.183	247.762

備考: 但しパルス廢液灰分: -1.75 g in 100 g 廢液
パルス廢液 MgO: -1.0255 g in 100 g 廢液として算出せり。

又 I = パルス廢液 100 g に対する NaOH 添加生成沈澱灰分 (g) (第 13 表より算出)

II = パルス廢液 100 g 中灰分に対する I の割合 (%)

III = パルス廢液 100 g 中 MgO に対する I の割合 (%)

第 15 表

パルス廢液全蒸發乾固物に対する NaOH 添加生成沈澱乾固物の割合 (%)

NaOH 添加量 (c.c.)	I	II	NaOH 添加量 (c.c.)	I	II
2	0.2956	3.347	10	4.4800	50.736
2.5	0.3442	3.893	13	5.2877	59.883
3	0.5636	6.332	15	4.8504	54.930
4	0.9345	11.149	20	4.8133	54.510
6	2.6100	29.393	23	4.7076	53.313

備考: 但しパルス廢液全蒸發乾固物量 = 8.83 g in 100 g 廢液として算出せり。

又 I = パルス廢液 100 g に対する NaOH 添加生成沈澱乾固物 g 数 (第 13 表より算出)

II = パルス廢液 100 g 中全蒸發乾固物に対する I の割合 (%)

實驗第 5. NaOH 法に依る Lignosulfonate に關する 2, 3 の性質

(a) Lignosulfonate の灰分組成

廢液 50 c.c. に対し 10% NaOH 23 c.c. の割合で生成沈澱せる Lignosulfonate の灰分含量及び灰分中諸成分の含量に付き分析したる結果を第 16 表に示す。

第 16 表
NaOH 法に依る Lignosulfonate の灰分組成

灰 分 中 諸 成 分 (%)								
灰分 (%)	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	合 計
51.83	2.52	2.53	2.93	54.46*	10.73	0.03	26.01	99.31

備考: * 印:—廢液中 MgO の約 100% に相當す。

即ち大體に於て廢液灰分の諸成分と同傾向を示せるも Na₂O 量が著しく多量になつてゐるのは Lignosulfonate を水洗せざりし爲め多量の NaOH の混入せるに基因する。又 51.38% の灰分含量を示すにより該 Lignosulfonate 中の無機物は有機物と略同量であると見做される。

(b) Lignosulfonate の水洗試験

前記の Lignosulfonate は無水洗なるによりその灰分中に多量の Na₂O を含有せると思はれるも之れをアルカリ性のなくなる迄水洗せば如何なる結果を來すかを見る爲め前記方法で製したる Lignosulfonate の成量をとり水洗し洗液がアルカリ性を呈せざるに至らしめて得たる水溶部及び水不溶部の量及び兩部の灰分含量に就て調べた結果を第 17 表に示す。

第 17 表

NaOH 法に依る Lignosulfonate の水洗試験結果 (70-100°C の水使用)	
第 1 回	Lignosulfonate 1 g をとりアルカリ性を呈せざる迄水洗 (水量一定せず) 結果 { 不溶部 0.47 g (47%)—[灰分—0.2233 g (49.74% の灰分)] 水溶部 0.523 g (52.3%)—[灰分—0.20 g (38.24% の灰分)] 備考: 水溶部は濃縮し 100 c.c. に充して保存又水溶部中有機物は全有機物の 66.43% なり。
第 2 回	第 1 回と同様に處理した。 結果 { 不溶部 0.546 g (54.6%)—[灰分—0.2236 g (40.95%)] 水溶部 0.454 g (45.4%)—[灰分—0.304 g (66.96% の灰分)] 備考: 水溶部は濃縮して 100 c.c. に充した。 水溶部中の有機物は試料中全有機物の 30.85% に當る。
第 3 回	Lignosulfonate 2 g をとり熱水洗す (水量 1 L) 結果 { 不溶部 0.917 g (45.85%)—[灰分—0.4311 g (47.34% の灰分)] 水溶部 1.033 g (54.15%)—[灰分—0.5775 g (53.32% の灰分)] 備考: 水溶部は濃縮して 250 c.c. に充した。 水溶部中の有機物は試料中有機物の 51.14% に當る。
第 4 回	第 3 回と同様に處理した。 結果 { 不溶部 1.1525 g (57.63%)—[灰分—0.5451 g (47.30% の灰分)] 水溶部 0.8475 g (42.33%)—[灰分—0.4825 g (56.93% の灰分)] 備考: 水溶部は 250 c.c. に濃縮し、該部の有機物は試料中全有機物の 37.53% に當る。

第 17 表によりて明かなる如く水洗するにより Lignosulfonate の約半分は水溶部に移行し又水溶部中の有機物は全有機物の 30-70% に達する。著者等は之れら水溶部及び不溶部の灰分組成を知らんとして分析を行ひ次第の如き結果を得た。

(c) Lignosulfonate の不溶部及び水溶部の灰分組成

著者等は第 17 表に於ける第 3 回水洗試験に於て得たる Lignosulfonate の水溶部及び水不溶部の灰分組成について調べた結果を第 18 表に示す。

第 18 表

區 別	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₄	K ₂ O	Na ₂ O	合 計
水 溶 部	—	1.99	2.49	33.03 [⊙]	16.65	0.14	45.11	99.46
水不溶部	5.97	3.53	3.53	83.75 [*]	2.75	—	—	99.66

備 考: ⊙印炭酸中全 MgO の約 35% に相當す。

* 印炭酸中全 MgO の約 65% に相當す。

上表より明かなる如く水溶部には Na₂O 多く不溶部には MgO に富むことが判る。尙第 17 表の結果をも参考にするれば Lignosulfonate の水洗により (Lignosulfonsäure+Na₂O) は水溶部に又 (Lignosulfonsäure+MgO) は不溶部に残留するものと考へる。

夫故此の水洗操作によりて Lignosulfonate を二部に分ち一部 (水溶部) より Lignosulfonsäure, 他部より MgO の回収を試みた。さて此際得られる著量の MgO (83.75%) を含む水不溶部はそのまゝパルス蒸着液の製造にも應じ得るが又之れより著者等の実験第 2 に於て行つた MgO 回収法により MgO を回収する事も出来る。斯る見解の下で該水不溶部灰分の熱水水洗試験を行ひ実験第 2 に於て認めたる如く Ca イオンを完全に MgO より分離し得るやに就て試験した。

(d) Lignosulfonate 水不溶部灰分の熱水 (70-100°C) による水洗試験

Lignosulfonate 水不溶部は第 17 表に於ける第 3 回試験と同様に處理して得たるものを灰化し、実験第 2, (b) 節にて述べた如く熱水で水洗して熱水水溶部及び不溶部の量的關係及び不溶部の灰分組成に就て調べた結果を第 19 表に示す。

第 19 表

Lignosulfonate 水不溶部灰分の熱水による水洗試験成績						
第 1 回	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2">灰分 0.1981 g (水洗水量 200 c.c.)</td> <td rowspan="2"> { 溶 部 0.01 g.....(Ca, Mg, SO₃ のイオン存在) (5.04%) 不溶部 0.1881 g... (SiO₂, Fe₂O₃, CaO, SO₃, MgO, (94.96%) (4.00% 4.46% ... 90.86% (廢液中 MgO の 61.59% に當る) 99.92%) </td> <td rowspan="2">Total</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </table>	灰分 0.1981 g (水洗水量 200 c.c.)	{ 溶 部 0.01 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (5.04%) 不溶部 0.1881 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (94.96%) (4.00% 4.46% ... 90.86% (廢液中 MgO の 61.59% に當る) 99.92%)	Total		
灰分 0.1981 g (水洗水量 200 c.c.)	{ 溶 部 0.01 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (5.04%) 不溶部 0.1881 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (94.96%) (4.00% 4.46% ... 90.86% (廢液中 MgO の 61.59% に當る) 99.92%)				Total	
第 2 回	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2">灰分 0.178 g (水洗水量 200 c.c.)</td> <td rowspan="2"> { 溶 部 0.026 g.....(Ca, Mg, SO₃ のイオン存在) (14.61%) 不溶部 0.152 g... (SiO₂, Fe₂O₃, CaO, SO₃, MgO, (85.39%) (6.99% 4.47% ... 1.22% 87.60% (廢液中 MgO の 53.10% に當る) 100.23%) </td> <td rowspan="2">Total</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </table>	灰分 0.178 g (水洗水量 200 c.c.)	{ 溶 部 0.026 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (14.61%) 不溶部 0.152 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (85.39%) (6.99% 4.47% ... 1.22% 87.60% (廢液中 MgO の 53.10% に當る) 100.23%)	Total		
灰分 0.178 g (水洗水量 200 c.c.)	{ 溶 部 0.026 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (14.61%) 不溶部 0.152 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (85.39%) (6.99% 4.47% ... 1.22% 87.60% (廢液中 MgO の 53.10% に當る) 100.23%)				Total	
第 3 回	<table border="0"> <tr> <td rowspan="2">灰分 0.47 g (水洗水量 500 c.c.)</td> <td rowspan="2"> { 溶 部 0.044 g.....(Ca, Mg, SO₃ のイオン存在) (9.37%) 不溶部 0.426 g... (SiO₂, Fe₂O₃, CaO, SO₃, MgO, (90.63%) (5.52% 2.13% ... 1.30% 91.35% (廢液中 MgO の 64.26% に當る) 100.30%) </td> <td rowspan="2">Total</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </table>	灰分 0.47 g (水洗水量 500 c.c.)	{ 溶 部 0.044 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (9.37%) 不溶部 0.426 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (90.63%) (5.52% 2.13% ... 1.30% 91.35% (廢液中 MgO の 64.26% に當る) 100.30%)	Total		
灰分 0.47 g (水洗水量 500 c.c.)	{ 溶 部 0.044 g.....(Ca, Mg, SO ₃ のイオン存在) (9.37%) 不溶部 0.426 g... (SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CaO, SO ₃ , MgO, (90.63%) (5.52% 2.13% ... 1.30% 91.35% (廢液中 MgO の 64.26% に當る) 100.30%)				Total	

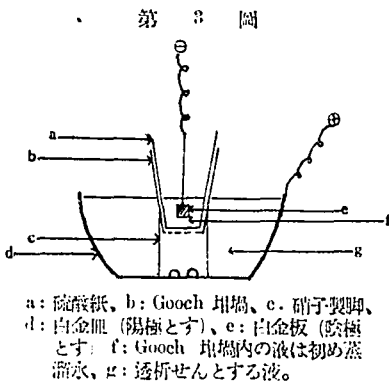
第 19 表の結果に依れば熱水水溶部は僅かにして (5-15%) 而かも Ca を完全に Mg より分離し得ると共に MgO 残留の量も大して減少してゐない事は明かである。

夫故此の場合も實驗第 2 の如く處理すれば確かに MgO の回収が出来る事と信ずるが此の點將來尙詳しく考察して見たいと思ふ。

次に Lignosulfonate の水溶部に對する討檢であるが著者等は該部より可及的に純粹に Lignosulfonsäure を得ようと試み該部の電氣透析を行ひ存在せる無機イオンを可及的に Lignosulfonsäure から分離し得るか否かに就て次節の如き實驗を行つた。

(e) Lignosulfonate 水溶部の電氣透析結果に就て。

著者等は第三圖に示す如き装置を用ひて透析を行つた。



即ち白金皿内に透析せんとする Lignosulfonate 水溶部の一定量を入れ硝子製脚をはめた Gooch 坩堝を浸し坩堝内に蒸溜水を入れ白金板を挿入し白金皿を陽極、白金板を陰極に連結して透析を行つた。透析後毎回残留有機物及び灰分量を求め之れを透析前の値と比較して透析によりて回収された無機物量及び失はれた有機物量を算出した結果と透析中に於ける電流の時間的變化を記録して次に示す。

第 20 表

第 17 表の第 1 回水洗水溶部 (100 c.c.) の中より 50 c.c. を使用した時の電流の時間的變化、(但し電壓=25 Volt の場合)

昭和 14 年 6 月 6 日			昭和 14 年 6 月 6 日			昭和 14 年 6 月 7 日		
時 間	m.a.		時 間	m.a.		時 間	m.a.	
A.M. 9.20	50		P.M. 12.30	117		A.M. 9.00	85	
	30			1.15	120		30	85
	40			50	125		10.00	90
	10.00	102		2.30	132		11.00	78
	10	97		3.00	125		12.00	97
	30	91		30	131	P.M. 1.10	97	
	40	79		4.00	132		2.00	104
	11.30	93		30	134		3.10	103
	12.00	93		5.10	134		4.00	110
				30	136		5.00	110
				6.00	138		6.00	118

備 考: 6 月 6 日透析後埴場内容を一度全部出し翌朝新に水を足して透析。以後之れに準ず。

第 20 表 の 結 果

透析後残留液を重湯煎上で蒸發乾固し、蒸發殘渣を測り、更に灰化して灰分を定量し、之の結果を透析前の結果と(第 17 表参照)比較して回收灰分及び有機物減少量を計算すれば次の如し。

透析前 { 蒸發殘渣=0.2615 g
灰分=0.1 g

透析後 { 蒸發殘渣=0.1085 g (重湯煎上で乾固
乾固物黒色を呈せず)
灰分=0.0445 g

故に { 有機物減少 60.37%
灰分收量 44.5%

第 21 表

第 17 表に於ける第 2 回水洗水溶部 (100 cc) の中 25 c.c. を使用した時の電流の時間的變化 (但し 50 Volt の場合)

時 間	m.a.	時 間	m.a.	時 間	m.a.	時 間	m.a.
A.M. 10.35	50	A.M. 50	72	P.M. 10	43	P.M. 30	54
	45		12.00	67		30	45
	55	P.M. 10	73		50	35	5.00
	11.15		20	65		3.00	40
	30		50	55		30	33
	40		1.00	45		4.00	40

第 21 表 の 結 果

透析前 { 蒸發殘渣=0.1135 g
灰分=0.076 g

透析後 { 蒸發殘渣=0.053 g (重湯煎上で乾固す
殘渣僅かに黒色なり)
灰分=0.025 g

故に { 有機物減少 12.00%
灰分收量 63.81%

第 22 表

第 17 表に於ける第 3 回水洗水浴部 (250 c.c.) の中より 50 c.c. を用ひたる時の電流の時間的變化 (電壓=50 Volt)

昭和 14 年 6 月 14 日				昭和 14 年 6 月 15 日			
時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.
A.M. 8.45	25	P.M. 30	24.5	A.M. 9.00	19.8	P.M. 1.30	24.0
9.00	48	2.00	16.00	15	20.0	2.00	22.0
15	34	30	11.00	30	17.5	30	22.5
30	44	3.00	11.00	45	18.5	3.00	25.5
45	43	30	8.0	10.00	22.0	30	23.8
10.00	45	4.00	6.5	15	19.2	4.00	22.8
30	40	30	7.0	30	19.0	30	26.5
11.00	27	5.00	6.5	45	22.5	5.00	30.5
30	26	30	7.0	11.00	18.0	30	31.5
12.00	26	6.00	5.0	30	20.5	6.00	32.5
P.M. 30	23.5	30	5.0	12.00	19.0		
1.00	22.0	7.00	5.0	P.M. 30	24.0		

第 22 表 の 結 果

透析前 { 蒸發殘渣=0.2166 g
 灰分=0.1155 g

透析後 { 蒸發殘渣=0.096 g (重湯煎上で乾固す。)
 灰分=0.0105 g (殘渣は黄黑色なり。)

故に { 有機物減少 12.84%
 灰分收量 91.13%

第 23 表

第 17 表に於ける第 3 回水洗水浴部 (250 cc) の中より 25 c.c. を用ひたる時の電流の時間的變化 (電壓=50 Volt)

時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.
A.M. 8.15	12	A.M. 10.00	27.2	A.M. 12.00	12.0	P.M. 30	5.5
30	45	15	25.8	P.M. 12.30	8.0	4.00	16.0
45	45.2	30	26.2	1.00	5.5	30	17.0
9.00	41.5	45	23.0	2.00	5.2	5.00	19.0
30	40.0	11.00	25.2	30	5.5		
45	30.0	30	24.7	3.00	6.5		

第 23 表 の 結 果

透析前 { 蒸發殘渣=0.1083 g
 灰分=0.6578 g

透析後 { 蒸發殘渣=0.0612 g (水洗*ソブで吸引乾固す。)
 灰分=0.6117 g (殘渣黑色なし。)

故に { 有機物減少 1.93%
 灰分收量 79.76%

第 24 表

第 17 表に於ける第 3 回水洗水溶部 (250 cc) の中 25 c.c. を用ひたる時の電流の時間的变化 (電圧=50 Volt)

昭和 14 年 6 月 19 日				昭和 14 年 6 月 20 日			
時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.
A.M. 8.45	50.5	P.M. 15	7.5	A.M. 8.45	25	P.M. 45	11.8
9.00	46.5	30	6.9	9.00	6.3	1.45	11.5
15	47.5	45	5.5	15	4.5	2.15	11.5
30	39.8	1.00	5.0	30	4.6	30	11.2
45	31.0	45	5.3	45	5.6	3.00	15.5
10.00	27.5	2.00	19.0	10.15	7.8	30	15.5
15	26.5	30	7.8	30	8.3	4.00	15.5
		3.00	5.8			30	15.8
		30	4.5	11.00	8.0		
		4.00	4.5			5.00	15.8
		30	5.0	15	8.5		
		5.00	4.5			30	18.0
11.15	20.4	30	4.4	45	9.0	6.00	19.0
45	12.0	6.00	4.5	12.00	9.9		
12.00	7.5			P.M. 30	12.0		

第 24 表 の 結 果

透析前 { 蒸發残渣=0.1083 g
 灰分=0.0573 g
 故に有機物減少 9.9%
 灰分收量 89.62%

透析後 { 蒸發残渣=0.0615 g (蒸湯煎上で乾固す。)
 灰分=0.006 g (残渣眞黒色なり。)

第 25 表

第 17 表に於ける第 3 回水洗水溶部 (250 cc) の中 25 c.c. を用ひたる時の電流の時間的变化 (電圧=50 Volt)

昭和 14 年 6 月 21 日		昭和 14 年 6 月 22 日		昭和 14 年 6 月 23 日	
時間	m.a.	時間	m.a.	時間	m.a.
A.M. 9.00	27	A.M. 8.45	18.5	A.M. 9.00	28
30	58	9.00	19.0	30	14.5
10.00	40	15	11.0	10.00	12.0
30	28	10.00	9.4	30	11.2
45	33.5	15	11.7	11.00	22.2
11.00	29.5	30	10.0	30	24.0
12.00	32.0	45	12.0	12.00	23.5
P.M. 30	22.2	11.00	10.8	P.M. 35	27.0
1.10	34.5	30	8.8	1.00	25.2
45	29.5	12.00	9.8	45	29.0
2.20	35.0	P.M. 45	10.0	2.40	27.5

第 26 表 の 結 果

透析前	{ 蒸發殘渣=0.03475 g 灰分=0.04835 g	透析後	{ 蒸發殘渣=0.0495 g (重湯煎上で乾固す) 灰分=0.0102 g (殘渣は眞黒色なり。)
	故に { 有機物減少 16.93% 灰分収量 78.86%		

第 26 表に於ける試験成績から見れば明かであるが此の場合も末期に於て同様に電流の増大を來してゐる。

以上 Lignosulfonate 水溶部の電氣透析に於て認めらるゝ如く水溶部中の大部分の無機物は透析により水溶部中の有機物より分離出来る。尙斯く大部分の無機物を分離せる殘液を蒸發乾固する時に重湯煎上でなしたる場合(第 21, 22, 24, 25, 26 表)は何れも黒色なる乾固物を得たるに反し水流ポンプで乾固したる場合(第 23 表)は黒色を呈しなかつた。

此の原因に對しては目下はつきり結論し得ないが恐らく無機物を除去されて比較的純粹になつた Lignosulfonsäure の分解に基因するらしく思はれる。

次に水溶部より可及的に無機物を除去せる殘液が如何程度タンニン劑として代用出来るかの問題は將來の研究に譲る事として兎に角パルプ廢液を既述の NaOH 法により Lignosulfonate の大部分を含める沈澱を落し、水洗處理によりて水溶部と水不溶部に分ち不溶部からは MgO、水溶部から可及的に純粹なる Lignosulfonsäure を得る可能性は充分あるではないかと信ずる。勿論此場合も尙幾多の實驗を施行せねば結論は出來ないのである。

摘 要

以上實驗第 1—第 5 の結果の中その主なるものを摘要すれば次の如し。

- (1) 亞硫酸マグネシヤ法によるバガス蒸着廢液は該廢液に對し 8.85-10.075% (重量%) の蒸發乾固物と、1.70-1.93% (重量%) の灰分を有し、灰分の 58.6% は MgO なることを認めた。
- (2) 廢液の濃硫酸による沈澱量と添加濃硫酸量との關係に就て調べたるに濃硫酸添加量の増加に連れて沈澱生成量も増し炭化も共に進むが、一定量以上の硫酸を加へると著しく炭化が進み沈澱生成量も減少する。
- (3) 廢液灰分を熱水水洗せば灰分中の Ca を完全に Mg より分離し得るを認め、斯くして得たる Ca 不含灰分から Fe を NH₄OH 水で分離後炭安によりて容易に MgO を回收し得た。
- (4) 廢液を NaOH で處理する事に依りて Vanillin を結晶として分離するに至らずも強いワニラ香の存在により Vanillin の生成せるを認めた。
- (5) 廢液より Lignosulfonate を回收するに NH₄OH 法よりも NaOH 法の優秀なる事を認めた。
- (6) NaOH 法により分離せる Lignosulfonate を水洗處理して水溶部と不溶部に分ち前者を電氣透析によりて可及的に純粹なる Lignosulfonsäure を得、又後者からその灰分の熱水處理により純粹に MgO の得られる可能性に就て述べた。

文 獻

1. 三浦伊八郎、西田純二、共著 木材化学、274、昭和8年。
2. 大野一月、パルプの常識 (製糖化学彙報 6, No. 1 の別刷) 昭和13年。
3. 田中芳雄、喜多源逸、共著 有機製造化学 (中卷)、278、昭和6年。
4. HOWARD, G. C. Progress report on waste sulfite liquor. *Ind. Eng. Chem.* 22, 1184, 1930.
5. HOWARD, G. C. Utilization of sulfite liquor. *Ind. Eng. Chem.* 26, 614, 1934.
6. PHILLIPS, M., M. J. GOSS, B. E. BROWN and F. R. REID. The ammoniation of waste sulfite liquor and its possible utilization as a fertilizer material. *J. Agr. Res.* 53, 209, 1936.
7. HÖSIG, M., u. W. RUZICKA. Über die Bildung von Vanillin aus Sulfitcelluloseablaugen und dessen gewichts-analytische quantitative Bestimmung. *Z. Angew. Chem.* 44, 845, 1931.
8. TOMLINSON, G. H. and H. HUBBERT. Studies on lignin and related compounds. XXIV. The formation of vanilline from waste sulfite liquor. *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 345, 1936.
9. TOMLINSON, G. H., and H. HUBBERT. Studies on lignin and related compounds. XXV. Mechanism of vanilline formation from spruce lignin sulfonic acids in relation to lignin structure. *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 348, 1936.
10. LÉGER, F., and H. HUBBERT. Studies on lignin and related compounds. XXXIV. Acetovanillone and Acetosyringone as degradation products of lignin. *J. Amer. Chem. Soc.* 60, 566, 1938.
11. BUCKLAND, I. K., G. H. TOMLINSON and H. HUBBERT. Studies on lignin and related compounds. XXXIII. Isolation of acetovanilline from waste sulfite-pulp liquor. *Can. J. Res.* 16, 54, 1938; *Chem. Abs.* 32, 5622, 1938.
12. TOMLINSON, G. H., and H. HUBBERT. Studies on lignin and related compounds. XXIII. The preparation and methylation of spruce lignin sulfonic acids. *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 340, 1936.
13. NIPPE, W. Trennung der mit aminenfüllbaren Lignosulfonsäure. *Ber.* 69, 1239, 1936.
14. KAZANSKII, A. S., and M. A. MIKHAILOVA. Biochemical decomposition of lignosulfonic acids in sulfite lye. *Lesokhim Prom.* 5, 16, 1936; *Chem. Abs.* 32, 5206, 1936.
15. TOMLINSON, G. H. The utilization of pulp-mill by-products with special reference to vanillin manufacture. *Chem. and Ind.* 57, 1047, 1938.
16. WAGNER, C. L. Alkali recovery from pulp liquors. *Ind. Eng. Chem.* 22, 122, 1930.
17. TOMLINSON, G. H. Recovery of chemicals and heat from waste cooking liquors from pulp-mill. U. S. 2070632, Feb., 16; *Chem. Abs.* 31, 2438, 1937.
18. EMDE, H., and H. SCHARNER. Sulfite liquor lactone and tuga-resinol. *Naturwissenschaften.* 22, 743, 1934.
19. JANDER, G., u. K. F. JAHR. Die Bestimmung der freien und gebundenen schwefligen Säure in der Calcium-bisulfitlaugen der Sulfitcellulosefabrikation. *Z. Angew. Chem.* 44, 977, 1931.
20. FRIESE, H., v. HÖHN und H. WILLE. Zur Kenntnis der Sulfitablauge. *Ber.* 70, 1072, 1937.
21. MELANDER, K. H. A. Etwas über Sulfitlauge. *Chem. Centralblatt.* I, 862, 1919.
22. DIECKMANN, R. Die Trockensubstanz in der Sulfitablauge. *Chem. Centralblatt.* II, 131, 1924.
23. RESNIK, L. J., u. A. SCHLACHT. Trockenrückstand, spezifisches Gewicht und Dichte der Sulfitcelluloseablaugen. *Chem. Centralblatt.* II, 3079, 1933.
24. PHILLIPS, M. Dry distillation of residue of waste sulfite liquor. *Ind. Eng. Chem.* 25, 991, 1933.
25. PARTANSKY, A. M., and H. K. BENSON. Analysis of sulfite waste liquor. *Paper. Trade. J.* 102, 29, 1936; *Chem. Abs.* 30, 2375, 1936.
26. HANBER, H., and O. MERLAN. Hydrolysis of sulfite waste liquor. *Papier. Fabr.* 33, 420, 1935; *Chem. Abs.* 30, 2754, 1936.
27. パルプ廢液中から無水酒精を抽出、化学工業時報、第24號、第12年。
28. SCHEPP, R., u. G. KRETZSCHMAR. Methode zur Bestimmung der vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen. *Angew. Chem.* 51, 79, 1938.
29. PARTANSKY, A. M., and H. K. BENSON. Anaerobic fermentation of sulfite waste liquor by bacteria of fresh-water muds. *Proc. Natl. Acad. Sc.* 22, 153, 1936; *Chem. Abs.* 30, 3637, 1936.
30. ROUTALA, O. Wood chips. III. The cultivation of yeast in waste liquors of the sulfite cellulose process. *Acta chem. Fennica.* 4, 115, 1931; *Chem. Abs.* 26, 1776, 1932.

31. MUNTJAN, M. V. Production of an absolute alcohol from sulfite lyes. *Lesokhim. Prom.* 5, 14, 1936; *Chem. Abs.* 30, 8611, 1936.
32. FINK, H. Zur biologischen Eiweiß-synthese. *Angew. Chem.* 51, 476, 1933.
33. BENSON, H. K., and A. M. PARRANSKY. Sulfite waste liquor. Laboratory study of its anaerobic decomposition when discharged into water bodies. *Ind. Eng. Chem.* 28, 733, 1936.
34. BENSON, H. K. Chemical studies of sulfite waste liquor pollution of sea water. *Ind. Eng. Chem.* 24, 1302, 1932.
35. SHORYGIN, P. P., I. P. LOSEV, and V. N. BELOV. Organic portion of sulfite waste liquor. *Lesokhim. Prom.* 5, 26, 1936; *Chem. Abs.* 31, 3233, 1937.
36. LASOBERG, V. Utilization of waste products of the pulp and paper industry. *Chem. Ztg.* 61, 73, 1937; *Chem. Abs.* 31, 2423, 1937.
37. BARANOV, N. A. and G. M. ORLOR. Utilization of bark waste and purification of waste waters at fore'gn pulp mills. *Bumazhnaya. Prom.* 15, 11, 1937; *Chem. Abs.* 32, 2347, 1938.
38. BUTLER, J. D. Purifying sulfite liquors. U. S. 1937944, Dec. 5; *Chem. Abs.* 28, 1190, 1934.
39. OETKEN, F. A. The evaporation of pulp mill waste liquors. *Papier. Fabr.* 29, *Tech.-wiss. Teil*, 545, 1931; *Chem. Abs.* 26, 594, 1932.
40. STEWART, D. W. Ca-Mg bisulfite liquor. U. S. 1828690, Oct. 20; *Chem. Abs.* 26, 846, 1932.
41. LANBER, H. The reducing power of (Sulfite pulp) waste liquors. *Papier-Fabr.* 29, *Fest-u. Auslandsch.* 77, 1931; *Chem. Abs.* 26, 595, 1932.
42. HARNIST, C. The Utilization of (Sulfite) waste liquor with consideration of recent results of lignin investigations. *Chem. Ztg.* 56, 529, 550, 1932; *Chem. Abs.* 26, 5205, 1932.
43. SMITH, P. I. New Chemicals used in leather. *Chem. Eng.* 46, 72, 1939.
44. LEGER, F., and H. HUMBERT. The isolation of guaiacol from waste sulfite liquor. *Can. J. Res.* 16, 63, 1933; *Chem. Abs.* 32, 5622, 1933.
45. PETROV, N. Aromatic Substances from lignin and lignosulfonic acid of the sulfite liquor. *Lesokhim. Prom.* 4, 18, 1935; *Chem. Abs.* 30, 8605, 1936.
46. RAFANOVA, R. Ya. The synthesis of vanilline from sulfite lyes. *Lesokhim. Prom.* 4, 23, 1935; *Chem. Abs.* 30, 8611, 1936.
47. パルプ液の処理法、特許 124705.
48. 「パルプ」廢液中の「リグニン」を油化する方、特許 124993.
49. FUCHS, W. Die Chemie des Lignins. 309, 1926.
50. 實驗化學講座、No. 14. (香料品化學實驗法、63.) 昭和 9 年