亜硫酸パルプ廃液鞣剤化の研究

IV リグニン剤の滴定曲線と吸着曲線

先 本 勇 吉

(北海道大学農学部畜産学科)

Utilization of sulfite cellulose waste liquor as tanning material

IV Titration curves and absorption curves of various lignin extracts

YUKICHI SAKIMOTO

(Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

緒 言

亜硫酸パルプ廃液から調製されるリグニン剤には直接鞣製目的に使用される所謂 Gerbextrakt と天然タンニンの不溶性分を溶解して之を有効化するための Lös-extrakt の2種がある。それらは何れも廃液から不要な鞣製障害成分を除去するか又は有用成分を抽出分離するか、時には斯の如くして精製した上で更に他の物質を加へて鞣皮効率の増大を計った、凡そ3種の精製処理法によつて製出される。本邦に於ては廃液鞣剤の製造は極めて少くその一般的な利用も限定されているに反して欧米では各国とも廃液鞣剤が何種類かあつてその中我国へ輸入されるものが二、三ある。最近入手した外国製の4種のリグニン剤と山陽パルプ株式会社で製造販売する山陽スプルーエス及王子製紙苫小牧工場廃液を研究室で硫酸法によつて精製した、計6種のリグニン剤の滴定曲線とpHによる吸着曲線をケブラチヨ及チエストラツト各エキスのそれらとを対比検討して、廃液の精製、処理の程度を窺知した結果を取り纏めて報告する。

実験の部

供試エキス リグニン剤6種と対照のため用いた天然タンニンエキス2種は下記の通りのもので試料番号は以

試料番号	名 称	製 造 所
1	Marathon Magnesium Lignin Sulfonate	Marathon Chemical Co., Rothschild, Wis., U. S. A.
2	Marathon D.O.P. Lignin	"
3	Totanin	Toten Cellulosefabrik, J. Poulson & Son Co. A/S, Oslo, Norway
4	Hansa D	Zellstoffabrik Waldhof Mannheim, Germany
5	山陽スプルーエス	山陽パルプ株式会社
6	Calcium Lignin Sulfonate	王子, 苫小牧廃液を研究室で硫酸法により精製
7	Soluble Quebracho Extract	
8	Chestnut wood Extract	

下の実験結果の表と図に於ける番号と一致するものである。

1 リグニン剤の分析組成

第1報で行つた方法によつて分析を行い次表の通りの結果を得た。Totanin の NH_3 含量はその0.1gをマイクロケルダー蒸溜装置でアンモニヤを蒸溜して求めたものである又表中試料6数字は100cc中のg数を掲げた。

第1表 リグニン剤の分析組成

%	1	2	3	4	5	6
水分	14.73	13.66	9.03	12.67	42.57	83.570
灼熱残渣	5.27	17.61	0.71	1.62***	4.38	1.205
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	0.23	0.29	—	1.11	0.58	0.013
CaO	0.44	5.71	—	—	—	0.617
MgO	3.20	5.57	—	1.74	5.60	—
全 SO_3	8.91	7.80	11.25	12.23	5.18	2.417
NH_3	—	—	4.41	—	—	—
鞣皮性分	38.15*	46.31	36.34	35.77**	40.74	47.24
同分析濃度液のpH	4.1	*7.4	4.2	3.0	2.5	2.2

* 分析濃度液100cc中N/5HCl 1ccを含む液について

** 可溶成分に対する%

***600°Cの灼熱残渣

尚試料1はヘムロック材を原木とする重亜硫酸マグネシヤ蒸解廃液を石灰乳を以てリグニンスルホン酸を沈澱せしめ、之を当量の酸で溶解し沈澱を炉別した比較的単純な精製を施したものである。試料2は試料1を原料として更に高度の化学処理を施したものと称しているが灰分含量は著しく大で一般にリグニン剤の灰分含量の最大限と称せられる範囲にある。又その固形分濃度1%液はpH9.6を示し、鞣製に供用する際に酸を添用するものである。試料3は重亜硫酸アンモンによる蒸煮廃液から製出されたもので、灰分は著しく少く所謂 ascharm なものに属する。

2 滴定曲線

夫タリグニン剤及天然タンニンエキスの全固形分が、100cc中0.6gの液250cc中にN-HCl又はNaOHの変量を含む様に調製した際の液のpHを図に示すと第1図の通りである。

第1図 滴定曲線

本実験に於ては pH2.5~8.0 の間で最も緩衝力の大きいのは天然タンニン剤中最大の緩衝力を有する²⁾と称せられている chestnut である。リグニン剤では Marathon D. O. P. Lignin であつて、より程度は低いが Hansa が之に次ぎ山陽スプルースでは更に之より小となる。Mg-Lignin Sulfonate, Totanin, Ca-Lignin Sulfonate は殆ど同じ勾配を示して自然タンニン剤中最も緩衝力の小さい Quebracho と同等で、殊に Mg-Lignin Sulfonate と Quebracho とは一致している。リグニン剤中 D. O. P. Lignin を除いては滴定曲線は大体に於て相似の curvature を有する定型的な曲線を示すと認められる。従つて D. O. P. Lignin はその灰分含量の著しく多い点、更に酸を加用しないその溶液がアルカリ反応を示す点とも考え併せると廃液精製後に高度の化学処理を施したものであることが明かである。又 Mg-Lignin Sulfonate や Ca-Lignin Sulfonate の如く比較的単純な精製に止るリグニン剤の滴定曲線が定型的である点から考へて之に相似の曲線を書く Totanin, Hansa, 山陽スプルースも D. O. P. Lignin 程高度な化学処理によるものではないと想像される。

3 pHによる吸着曲線

リグニン剤溶液の pH と皮質物による吸着物量に関して実験を行つた。リグニン剤及天然タンニン剤共、夫々全固形分1.2g と N-HCl 又は NaOH の変量を 250cc 中に含む液の pH を検し、その 100cc に対してクロム処理を施した73%含水皮粉24g を用い45分間振盪して得られる、可溶性成分に対する吸着物量の値を第2図に示した。

リグニン剤では pH 3.5 以上で夫々可成の差が認めら

れたが 3.5 以下では Mg-Lignin Sulfonate, Ca-Lignin Sulfonate, 山陽スプルースは大体近似している。Totanin は pH の広い範囲で少々直線的な曲線を描き Hansa は實際鞣製の pH の範囲で如何なる pH に於ても最も吸着物量が少なかつた。之に反して D. O. P. Lignin では之らのリグニン剤と全く異つた曲線を示し、pH が吸着物量に及ぼす変化は傾向としては天然タンニン剤の場合に類するか遙かに pH によつて影響を受けることが少なかつた。而してリグニン剤の定型的な滴定曲線に対応して定型的な吸着曲線を示すリグニン剤は精製程度の比較的単純なものでありその使用目的も Löseextrakt としてか又は加重用のものであると考えられる。

要 約

6 種のリグニン剤の滴定曲線と pH による吸着曲線をケブラチヨ、チエストナツトのそれらと対比検討して廃液精製処理の程度を窺知した結果は次の通りである。

1. 比較的単純な精製を施したリグニン剤は大体に於て

第2図 pH による吸着曲線

一定の curvature を有する滴定曲線を示しその緩衝力は小さい。

2. pH の差に基く皮質物による吸着量の関係も同様に定型的な曲線を書く。

3 高度の化学処理が施されたリグニン剤は両曲線ともその定型から異っている。

(1954. 9. 29. 受付)

文 献

1 先本(1952): 日畜会報, 22; 73

2 LLOYD, D. J, and W. B. PLEASS (1933): J. I. S. I. T. C., 17; 352

Résumé

The titration curves and absorption curves of six kinds of lignin extracts were examined and compared with those of natural tanning extracts.

The obtained results are summerized as follows:

1) In a general trend, simply purified lignin extract had the typical titration curve with definite curvature and its buffer action was small.

2) The absorption curve of lignin extract by pH value was also typical and different from that of natural tanning extracts.

3) It seems that the typical forms of titration and absorption curves of lignin extract varied according to the complication of chemical treatment of original waste liquor.