HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	活性炭などによる中性亜硫酸ソーダパルプ廃液の浄化
Author(s)	半沢, 道郎; 里中, 聖一; 三浦, 清 他
Citation	北海道大學農學部 演習林研究報告, 29(2), 361-371
Issue Date	1972-12
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/20911
Type	departmental bulletin paper
File Information	29(2)_P361-371.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

活性炭などによる中性亜硫酸ソーダパルプ廃液の浄化

半沢道郎* 里中聖一* 三浦 清*
安田征市* 石田茂雄** 大谷 諄**
海老沼 修***

Clarification of NSC Waste Liquor by Active Carbon, etc.

By

Michio HANZAWA*, Seiichi SATONAKA*, Kiyoshi MIURA*,
Seiichi YASUDA*, Shigeo ISHIDA**, Jun OHTANI**
and Osamu EBINUMA***

序 言

近年工業の発展にともない，大気および水汚染の公害問題が激増し，その防除対策は急を要する社会問題となり，ついにかけがえのない地球を守るために，国連人間環境会議が，1972年6月5日，スェーデン，ストックホルムで開かれるほどの情況になっている。これらの公害の防止または防除の方法の一つとして，有害物質の活性炭による吸着処理が有効であることが明らかになってきて，活性炭の消費が増加してきている[11]。

一方，木材需要量は急増しているのに，国内材は枯渇のため，外国材の輸入はいちじるしく増えて，ついに全量の50%を越すにいたったが，それにともなって鋸屑，樹皮などの林産廃材も増えて，その処理に苦しんでいる有様である。そこで林産廃材を原料として，安価で性能のすぐれた活性炭を大量に製造して，これらの諸問題を解決することは意義の大きいことと考えられる。

このような観点から，大量用水型産業であるパルプ製紙工業廃水への活性炭の適用につい

* 北海道大学農学部林産学科 林産製造学教室
Laboratory of Chemical Utilization of Forest Products, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.
** 北海道大学農学部林産学科 木材理学教室
Laboratory of Wood Physics, Department of Forest Products, Faculty of Agriculture, Hokkaido University.
*** 北海道大学農学研究科 林産学専攻修士課程
(現住所 王子製紙株式会社開発本部総合研究所)
Present Address: Oji Paper Co. Ltd.

て種々の研究実験[8,12,15,17]がすすめられはじめているが，まだ不充分の現況である。

ここではミズナラ樹皮を原料として，われわれの研究室で以前より究明をおこなっている硫酸賦活活性炭[2~5,9,16]を各種条件下で製造して，中性亜硫酸ソーダパルプ廃液に適用するとともに，各種凝集剤[10]，酸化剤と併用して，同廃液の浄化をこころみた。なお，この活性炭の性能を維持する乾燥法，イオン交換能[6]，元素組成，走査電子顕微鏡による表面の観察などもおこなって基礎的性質の解明へのアプローチをおこなった。

実験を援助された，青木伸二君に感謝するとともに，本研究には文部省科学研究費の補助のあったことを付記する。なお，この論文の大要は1971年の日本木材学会大会におてい発表した。

実験方法

1) 水和活性炭の製造

北海道大学雨竜演習林産のミズナラ (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*) の樹皮をウイレーミルにより粉砕し，その24~80メッシュの部分を試料とした。この風乾3gを200cc容トールビーカーにとり5倍量の70%硫酸を加え，80°Cで30分間かくはんしたのち，150, 170, 190°Cで0.5, 1, 2, 4, 8時間加熱した。加熱にもちいた電気乾燥器は，ステンレスの内張りがしてあり，内部にはトールビーカーを9個のせて廻転する円盤が設けてある。これによって処理のさいの不均一加熱を防ぐことができる。加熱処理後は，ビーカーをドラフト中にとりだして冷却し，乳鉢で粉砕後，径6cmのロートに径3cmのテフロン製目皿と濾紙をとりつけ，蒸留水，つづいて熱蒸留水でよく洗浄した。試料びんに移して，湿潤炭の重量を測定したのち，一部をとって水分測定をおこない，収率を算出した。

2) NSC廃液にたいする吸着力試験

NSC廃液は東大林産化学実験書[18]に準拠して下記のように製造した。すなわち，ミズナラチップ1250gに蒸煮液濃度40 g/ℓ (Na_2CO_3 として)，$Na_2SO_3 : Na_2CO_3 = 7 : 1$ で液比4，170°Cまで1時間，170°Cを2.5時間保持の条件で蒸解をおこなった。粗パルプ収率は69.7%であった。この廃液をとり，100倍にうすめて吸着用の試験液とした。100倍にうすめた理由は，このままでただちに可視分光光度計での測定が可能だからである。活性炭0.1g相当量に，この液15ccを加え，15分間振とう後，濾過，濾液の400 mμと283 mμにおける吸光度をH社製自記記録式可視紫外分光光度計により測定して，着色物質とリグニン系統物質にたいする吸着力をもとめた。なお，リグニン量の測定にはさらに10倍にうすめることによって記録領域が適合した。

3) 材料の相違による活性炭の収率と吸着力

ミズナラ樹皮（粒子の大きさの影響をみるために，24~40メッシュのものと40~60メッシュのもの），ミズナラ木材粉，O社のノットカス，札幌北部の篠路原野産のピートモスの五種

を原料として，1)におけると同様の方法で試料重量15 g，190°C，30分の処理条件により活性炭を製造した。

4) 材料と水和活性炭の元素組成

活性炭製造のさいの灰分ならびに炭素・水素・窒素・酸素の挙動をみるため，灰分はミクロマッフル・シュバインヘンを用いる微量定量法によって分析をおこない，炭素・水素・窒素は北大薬学部元素分析室に依頼して，分析をおこなった。試料はミズナラ樹皮とその材部，およびそれらより製造した水和活性炭である。

5) イオン交換試験[6]

ミズナラ樹皮よりの水和活性炭を蒸留水でよく洗い0.4 g相当量を秤取した。0.5 N NaOH溶液で24時間処理して交換基をNa型にして水でよく洗い，2 N HClで交換基をH型にした。純水で塩素イオンが認められなくなるまで洗い，イオン交換測定溶液（0.5 N NaCl, $CaCl_2$）を50cc加え，24時間処理後，濾液中の塩酸を0 01 N NaOHでメチルオレンジを指示薬として滴定した。

6) 乾燥方法の相違による吸着力の変化

水和活性炭は乾燥させると吸着力が落ちることが知られているので，冷凍乾燥ならびにアルコール置換乾燥により，能力の保持・改善をこころみた。すなわち，冷凍乾燥は2 gの試料を小型ナラ型フラスコにとり，ドライアイスを加えたアルコールの寒剤に5分間浸したのち，冷凍乾燥装置にセットし，ロータリーポンプで3.5時間減圧にして乾燥した。またアルコール置換乾燥は試料5 gに50% アルコールを加え，1時間静置後濾過し，つぎつぎにアルコール濃度を10% ずつ高くしてゆき，最後は無水アルコールで2回，浸漬，濾過をおこなって脱水した。

このようにして調製した活性炭と，105°Cで乾燥した活性炭とについて，NSC廃液を対象とする吸着試験をおこない，乾燥方法の相違による影響を調べた。

7) NSC廃液の浄化

前述とおなじNSC廃液に各種凝集剤，すなわち，生石灰CaO，硫酸アルミニウム $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$，塩化アルミニウム $Al_2Cl_3 \cdot 6H_2O$，硫酸第二鉄 $Fe_2(SO_4)_3$ の4種，酸化剤として過酸化水素 H_2O_2 と過マンガン酸カリウム $KMnO_4$ の2種，吸着剤として，水和活性炭をもちいて，第6表のように三段処理までの実験をおこなった。たとえば実験8はNSC廃液50 ccをビーカーにとり，硫酸アルミニウムの2% 溶液2.5 ccを加え，30分間ゆるやかに攪拌したのち濾過をおこなった。濾液の30 ccをとり0.1% 濃度の過マンガン酸カリウムをすこしずつ加えてゆき，過マンガン酸カリウムの色の消えにくくなる点を終点とし，濾過をおこなった。この濾液20 ccをとり，0.1% の水和活性炭を加え，15分間振とうしたのち濾過し，濾液の400 mμと273 mμにおける吸光度を測定した。

8) 走査電子顕微鏡（SEM）による活性炭の表面形態の観察

ミズナラの樹皮および木部からつくられた水和活性炭を各種の条件下で乾燥し，その破断

面を走査電子顕微鏡で観察した。すなわち，試料を直径1mmぐらいに破砕し，その表面に金属被膜（金）を真空蒸着し，300倍，1000倍，3000倍，1万倍などの倍率により2次電子像で観察した。

結果と考察

1) 活性炭の製造

収率については第1表のようであり，同一温度では時間の長くなるほど減少し，同一時間では温度の高くなるほど減少した。収率の最高は150°C，2時間処理の60.4%，最低は190°C，2時間処理の46.7%で，その差は13.7%であった。しかし，ほとんどの活性炭の収率は50%以上で，水蒸気賦活活性炭の収率の6%[14]，塩化亜鉛賦活活性炭の20%程度[14]と比較すれば，いちじるしく高いのが特徴である。また，水蒸気賦活の950°C，塩化亜鉛賦活の650°C[10]という高温賦活と比較しても150°C～190°Cという低温賦活は使用熱量からいっても有利であると考えられる。

第1表　ミズナラ樹皮よりの水和活性炭の収率（%）

Table 1.　Yield of hydrated active carbon from the bark of Mizunara-oak (%)

処理温度 (°C) Temperature ＼ 処理時間 Time in hour	0.5	1	2	4	8
150			59.6 60.1 } 60.4 61.5	57.5 58.4 } 57.5 56.6	52.9 54.6 } 54.6 56.3
170		64.9 58.0 } 59.7 56.2	52.8 55.8 } 54.3 54.4	52.3 50.3 } 52.2 54.0	
190	55.6 54.3 } 55.3 56.0	52.9 53.4 } 53.9 55.4	50.1 45.3 } 46.7 44.8		

2) NSC 廃液にたいする吸着力試験

吸着試験後の濾液の吸光度は第2表のようで，可視光線の場合，活性炭製造時間の長くなるほど性能は悪くなり，190°Cで30分間処理してつくった活性炭の吸着力が最高であった。しかし，190°Cで2時間処理してつくったものは，濾液中に“にごり”が生じむしろ試験液よりも悪化した。また，リグニンを中心とするフェノール性物質の測定の結果も一つの例外をのぞいて，製造時間が長くなるにつれて性能は悪くなり，色の場合とおなじく，190°Cで30分間処理してつくった活性炭の吸着力がもっともすぐれていた。したがって，NSC廃液の浄化用の活性炭としては，今回の実験条件の範囲内では，190°C 30分で製造するのが，もっとも良くとくに製造時間の短かいことは，工業的生産のさいには有利と考えられる。

第2表 NSC 廃液にたいする活性炭の吸着力 (濾液の吸光度による)

Table 2. Adsorptive power of the active carbons for NSC waste liquor (By absorbance of the filtrates)

測定波長 (mμ) Wave length in observation	400			273		
処理温度 (°C) Temperature	150	170	190	150	170	190
処理時間 Time in hour						
0.5			0.241			0.291
1		0.290	0.330		0.335	0.324
2	0.271	0.382	0.523	0.330	0.340	0.370
4	0.302	0.443		0.308	0.344	
8	0.350			0.347		
試験廃液 Waste liquor tested		0.456			0.510	

3) 材料の相違による活性炭の収率と吸着力

材料の粒子の大きさ，あるいは種類の相違からくる収率の変化と吸着力の相違は第3表のようである。収率はピートモスがもっとも高くて67%，最低はミズナラ材の58%で，その差は約9%であった。また，樹皮の方が，材部よりもわずかに収率が高いように思われる。ミズナラ樹皮の粒子の大きさの相違による影響は1%ほどみられるが，この程度では第1表の結果よりみて誤差の範囲内と思われる。また着色物質の吸着については40～60メッシュのミズナラ樹皮がもっとも良く，リグニン系統物質については24～40メッシュのミズナラ樹皮が最高で

第3表 材料の相違による活性炭の収率と吸着力 (濾液の吸光度による)

Table 3. Yield and adsorptive power of active carbons prepared from various raw materials (By absorbance of the filtrates)

	材料 Raw material	水分 Moisture (%)	収率 Yield (%)	吸着力 Adsorptive Power 400 mμ	273 mμ
1.	ミズナラ樹皮 Bark of Mizunara-oak 24～40 mesh	77.0	58.6	0.277	0.230
2.	ミズナラ樹皮 Bark of Mizunara-oak 40～60 mesh	78.1	59.6	0.261	0.259
3.	ミズナラ木材 Wood of Mizunara-oak	84.7	57.7	0.334	0.236
4.	ノットカス Reject in pulping	77.8	60.1	0.361	0.276
5.	ピートモス Peat	70.5	67.0	0.431	0.336
	試験廃液 Waste liquor tested			0.657	0.427

あった。ミズナラ木材は樹皮よりもわずかに性能が劣り，ノットカスは，さらに少々劣り，ピートモスは収量はよかったが，性能は最低であった。樹皮からつくった活性炭の性能の良いことは廃材利用の観点からも歓迎されるところである。

4) 材料と水和活性炭の元素組成

活性炭原料ならびに製造活性炭の元素組成，さらに灰分は第4表のようである。樹皮も材部も，炭素はほとんど50%でおなじ程度，水素は材部のほうが0.5%ほど多かった。また窒素は材部には認められなかったが，樹皮部には0.3%程存在した。灰分は樹皮部の方が材部の12倍もの5.2%を示した。100%より灰分・炭素・水素・窒素をさしひいたものを酸素としたが，材部のほうが5%近くおおかった。しかし樹皮の方は灰分がいちじるしくおおいので，無灰物に換算すると炭素は樹皮の方が2%ほどおおくなり，水素はほとんどおなじくなり，酸素の差も3%弱となる。

つぎに活性炭の方であるが，炭素は62～64%，水素は3.6～4.0%程度，窒素は認められなくなり，酸素は31～32%であった。活性炭の収率がわかっているので，灰分および各元素の炭化による減少量を算出してみると，第4表の下部のようになった。この炭化は脱水炭化と考えられるので，酸素と水素の比率をとってみると，樹皮と木材のばあいそれぞれ5.2と5.3で，H_2Oの場合の8よりもかなり小さく，原料中の水素は，H_2Oとして失われるほか，かな

第4表　材料と水和活性炭の元素組成 (%)

Table 4.　Ultimate analysis of raw materials and hydrated active carbons

試料 Sample		灰分 Ash	炭素 Carbon	水素 Hydrogen	窒素 Nitrogen	酸素 Oxygen
ミズナラ樹皮 Bark of Mizunara-oak		5.18	50.07	6.25	0.34	38.16
ミズナラ木材 Wood of Mizunara-oak		0.42	49.93	6.66	0	42.98
ミズナラ樹皮よりの活性炭 Active carbon from the bark of Mizunara-oak		3.29	62.18	3.99	0	30.54
ミズナラ木材よりの活性炭 Active carbon from Mizunara-oak wood		0.15	63.82	3.56	0	32.47
炭化による減少量 Weight of losses during carbonization	樹皮 Bark	3.25	13.63	3.91	0.34	20.26
	木材 Wood	0.33	13.11	4.61	0	24.24
炭化による減少率 Per cent of losses during carbonization	樹皮 Bark	62.7	27.2	62.6	100	53.1
	木材 Wood	78.6	26.3	69.2	—	56.4

註：樹皮よりの活性炭収率58.6%，材よりの活性炭収率57.7%
Yields of active carbon from bark and wood were 58.6% and 57.7%, respectively.

りの部分が失われていることがわかる。

つぎに炭化による減少率を算出してみると第4表の最下欄のようになり，窒素の減少率がもっとも大きくて100%，ついで灰分の除去率の63～79%，ついで水素の63～69%，つぎに酸素の53～56%の順となり，炭素の減少率の26～27%がとびぬけて小さく，酸素の半分程度であった。この面からも，あきらかに炭化の進行したことがわかる。

5) イオン交換試験

イオン交換試験の結果はNaClのばあい，0.116 meq/gであり，$CaCl_2$のばあい0.235 meq/gであった。これは市販のイオン交換樹脂(5.7～2.9 meq/g)[6]とくらべると，かなり低い値ではあるが，若干の交換能は認められ，汚染防除のさいには，それ相当の効果が期待される。

6) 乾燥方法の相違による吸着力の変化

未乾燥水和活性炭，アルコール置換乾燥，冷凍乾燥，105°C乾燥の方法で調製した活性炭のNSC廃液にたいする吸着力試験の結果は第5表のようである。これからわかるように，105°C乾燥したものは，たしかに吸着力はかなり低下する。しかし冷凍乾燥したものは若干改善できて，吸光度で0.069ないし0.086ほどよくなった。またアルコール置換乾燥したものは，さらに0.047ないし0.017ほど改善されたが，未乾燥水和活性炭にくらべると，まだ0.070ないし0.039ほど及ばず，未乾燥活性炭の優位性を示すこととなった。しかし，アルコール置換乾燥は105°C乾燥炭にくらべれば，0.116ないし0.103と大幅の改善がみられており，乾燥状態で使用しなければならないときには有意義であろう。

第5表 乾燥方法の相違による吸着力の変化

Table 5. The variation of adsorptive power depending upon the various drying methods

試料 Sample	105°C乾燥 Drying at 105°C	冷凍乾燥 Drying by freezing drier	アルコール置換乾燥 Dehydrating with alcohol	未乾燥水和活性炭 Undry hydrated active carbon
ミズナラ樹皮よりの活性炭 Active carbon from the bark of Mizunara-oak	0.463	0.394	0.347	0.277
ミズナラ木材よりの活性炭 Active carbon from the wood of Mizunara-oak	0.476	0.390	0.373	0.334

試験廃液の吸光度は0.675であった
Absorbance of waste liquor tested was 0.657

7) NSC廃液の浄化

各種凝集剤・酸化剤・ならびに吸着剤としてこの水和活性炭をもちいて，三段までの処理をおこなった結果は第6表のようである。実験1，2のように多量の生石灰と活性炭をもちいたばあいは，ほとんど無色透明のきれいな液がえられるが，273 mμの吸光度が0.260とかなりおおきいところから，なおかなりリグニン系統物質が溶けていることがわかり，処理としては

第6表 NSC 廃 液 処 理

Table 6. The treatment of NSC waste liquor

実験番号 Run No.	凝集剤 Coagulants				酸化剤 Oxidizing agents		吸着剤 Adsorbent	最終液の吸光度 Absorbance of treated liquor	
	1 CaO	2 $Al_2(SO_4)_3$	3 $AlCl_3$	4 $Fe_2(SO_4)_3$	1 H_2O_2	2 $KMnO_4$	活性炭 Active carbon	400 mμ	273 mμ
1	2—f N						0.5—f	0.047	—
2	2—f				0.2—N		0.5—f	0.044	0.260
3	0.1—f N							0.157	0.294
4	0.1—f N						0.1—f	0.152	0.244
5	0.1—f N					0.02	0.1—f	0.089	0.143
6		0.1					f	0.294	0.340
7		0.1—f				0.02	f	0.123	0.134
8		0.1—f				0.02—f	0.1—f	0.087	0.113
9			0.1				f	0.306	0.348
10			0.1—f			0.02	f	0.086	0.115
11			0.1—f			0.02—f	0.1—f	0.067	0.084
12				0.1			f	0.610	0.450
13				0.1—f		0.03	f	0.103	0.261
14				0.1—f		0.03—f	0.1—f	0.086	0.176
試験廃液 waste liquor tested								0.536	0.476

註： f は濾過，N は中和

不充分である。つぎに生石灰を大幅にへらして0.1% とした場合は色の3分の2，リグニン系統の約半分が除去された。また，凝集剤処理の後に更に過マンガン酸カリウムの0.02%，活性炭の0.1% の処理を行なったばあいは，色度の84% と，リグニン系統物質の70% が除去された。

凝集剤の0.1% 添加のばあい，生石灰が抜群によくて色度の80% を除去したが，硫酸アルミニウムと塩化アルミニウムは50% 弱，硫酸第二鉄に至っては，タンニン鉄を形成して，原液よりもむしろ悪化した。つぎに酸化剤の影響であるが，過酸化水素はあまり効果がなかったが，過マンガン酸カリウムはきわめて強力で，色度にたいして，0.063, 0.171, 0.220, 0.507 など，組合せと添加率によってかなりことなるが，大幅な寄与をした。また，リグニン系統物質にたいしても0.101, 0.206, 0.233, 0.189 と同様に高い効果をしめした。また，活性炭の効果であるが，色度にたいして，0.1% の添加率では0.005, 0.036, 0.019, 0.017 とそれほど大きい効果を示さなかったが，リグニン系統物質にたいしては，0.050, 0.021, 0.031, 0.085 とある程度の改善をおこなった。壁谷ら[8]もクラフト廃液の活性炭吸着実験をおこなっているが，吸着量は活性炭量の2～7% で，あまり大きくはないようである。

総合的にみると塩化アルミウム0.1%，過マンガン酸カリウム0.02%，活性炭0.1% の三段処理水がもっともきれいで，400 mμ の吸光度は0.067，273 mμ におけるそれは0.084 で，色度

およびリグニン系統物質の除去率はそれぞれ88%，82% であって，真水に近いと観察されるものであった。ついで，硫酸アルミニウム-過マンガン酸カリウム-活性炭の三段処理，生石灰-過マンガン酸カリウム-活性炭の三段処理などによるものが，かなり水質が改善されていた。

なお，徐・飯塚・中野ら[7,13]は市販リグノスルホン酸塩の凝集処理について興味ある研究をおこなっており，条件の違い等により直接比較することはむずかしいが，将来の発展が期待される。

8) 走査電子顕微鏡による活性炭の表面形態の観察

どの試料も全表面あるいは局所的なチャージを起こし，そのため十分な形態観察をおこないえたとはいいがたい。もっともこのようなチャージングは，著者らの経験によれば微小粒子の集合体（土壌粒子，イースト菌のかたまり … など）において，本実験のように比較的高い加速電圧 (25 kV) で観察する場合に，一般にみられる現象であり，この活性炭の複雑な多孔構造についての一つの情報を与えるものと考えて差支えあるまい。

今回は，実験計画で設定されたすべての乾燥条件の試料についての詳しい比較をおこなうことはできなかったが，一般的にみて，低倍 (100×) から高倍 (10,000×) におよぶすべての拡大領域において，それぞれ，粒状構造と孔状構造が観察された。10,000 倍（有効最大拡大率）においても，その破断表面，孔状部表面（非破断表面）ともに細粒状構造，微細孔状構造が確認された。その細部は原料（木部と樹皮）により，あるいは処理条件により若干の差異があるが，細粒の大きさはいずれも 0.1 μ 付近まで判読され，これは今回の観察条件における電子顕微鏡の分解限度に相当するものである。したがって，この微小粒子の表面および内部構造を解明するためには，さらに高分解能をもつ電子顕微鏡で観察することが必要である。なお，比較的低い拡大域においては木部，樹皮の構造が残存していることが確認された。

今後は，このような巨視的オーダーから微視的オーダーにわたる多孔構造の物体の走査型電子顕微鏡による観察に検討を加えつつ，その実態を明らかにする必要があり，また，さらにこのような微小粒子の微細構造を高分解能の電子顕微鏡で解明する必要がある。

要　　約

1) ミズナラ樹皮を主な原料として，5 倍量の 70% 硫酸を加え，150, 170, 190°C で，0.5, 1, 2, 4, 8 時間加熱後，粉砕，洗浄したところ，収量は 46.7～60.4% であった。

2) ミズナラを原料として NSC 廃液をつくり，吸着試験をおこない，濾液の 400 mμ と 273 mμ における吸光度を測定したところ，190°C，30 分間加熱処理の活性炭がもっともよい吸着力を示した。

3) 105°C 乾燥，冷凍乾燥，アルコール置換乾燥をおこなって，吸着試験をおこなったところ，アルコール置換乾燥がもっとも良く，この順序で次第に性能が改善された。

4) $CaCl_2$ と NaCl にたいする比交換容量はそれぞれ 0.235, 0.116 meq/g であった。また

水和活性炭の元素組成はCが62.2～63.8%，Hが3.6～4.0%であった。

5) ミズナラを原料とするNSC廃液にたいして，凝集剤，酸化剤，吸着剤による三段処理をおこなったが，いずれもかなり良い成績をおさめた。

処理後の廃液の色はかなり真水に近くなるが，なお無色の物質が少量残存しているので目的によっては，その対策の検討が必要であろう。

6) 走査電子顕微鏡による観察の結果，水和活性炭は0.1 μ[6]程度の大きさの孔隙を多数もつ顆粒状の組織構造をもつことが観察され，湿潤状態ではこの孔隙の中に水が充されているものと考えられる。

文　献

1) 江口良友：活性炭．化学工業，**17**，1053 (1966).
2) 半沢道郎・里中聖一：脱水剤による木材炭化（英文），第1報．北大演習林研究報告，**17**，439 (1955).
3) 半沢道郎・里中聖一：脱水剤による木材炭化（英文），第2報．北大演習林研究報告，**18**，113 (1956).
4) 半沢道郎・里中聖一：脱水剤による木材炭化（英文），第3報．北大演習林研究報告，**18**，117 (1956).
5) 半沢道郎・里中聖一：脱水剤による木材炭化（英文），第4報．北大演習林研究報告，**19**，253 (1958).
6) 本田雅健・垣花秀武・吉野諭吉：イオン交換樹脂，17，362 (1968)，広川書店.
7) 徐　道太郎・飯塚堯介・中野準三：パルプ製造排水の凝集処理に関する研究．第16回リグニン化学討論会講演要旨，127 (1971).
8) 壁谷　洋・藤井利郎・久保隆昌・木村　裕・浦野紘平：パルプ廃水の清水化に関する研究，クラフトリグニンの活性炭に対する吸着性．紙パ技協誌，**26**，125 (1972).
9) 亀井　翼・里中聖一・半沢道郎：活性炭の製造と無機物に対する吸着性．日本木材学会北海道支部講演集，No. 2，70 (1970).
10) 加藤健司・今福雅人：木材工業における廃水処理．木材工業，**26**，461 (1971).
11) 岸本定吉：木質材料を原料とする活性炭．木材工業，**27**，271 (1972).
12) MCGLASSON, W. G., THIBODEAUX, L. S. and BERGER, H. F.: Potential uses of activated carbon for wastewater renovation, ***Tappi***, **49**, 522 (1966).
13) 飯塚堯介・徐　道太郎・中野準三：塩化アルミニウムによるリグノスルホン酸塩の凝集沈澱について．第15回リグニン化学討論会講演要旨集，31 (1970).
14) 農林省林業試験場：木材工業ハンドブック，846 (1964)，丸善.
15) RIMER, A. E., CALLAHAN, W. F. and WOODWARD, R. L.: Activated carbon system for treatwent of combined municipal and paper mill waste waters in Fitchburg, Mass., ***Tappi*** **54**, 1477 (1971).
16) 里中聖一・海老沼　修・祐川仁司・井上　聡・半沢道郎：パルプ廃液の浄化に関する研究．日本林学会北海道支部講演集，No. 17，6 (1968).
17) SMITH D. R. and BERGER, H. F.: Waste water renovation, ***Tappi***, **51** (10), 37 A (1968).
18) 東京大学農学部林産化学教室：林産化学実験書，129 (1965)，産業図書.
19) 用水廃水便覧編集委員会：用水廃水便覧，240，615 (1971)，丸善.

Summary

1) Various active carbons were prepared from the bark of Mizunara-oak (*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*) with 70% sulphuric acid at 150°, 170° and 190°C for 0.5, 1, 2, 4 and 8 hours. The yield ranged 46.7～60.4%.

2) NSC waste liquor was prepared from the Mizunara-oak, and the adsorption tests

were performed by observing the absorbances at 400 and 273 mμ. An active carbon made at 190°C for 0.5 hour showed the excellent absorptive property.

3) Various drying methods for dehydration of the wet products were tried, those were drying at 105°C, drying by a freezing drier and dehydrating with alcohol. As the results of adsorption test, the carbon dehydrated with alcohol showed the best result, and the ability of adsorption was improved in the sequence of these drying methods.

4) Relative ion-exchange capacity was 0.235 and 0.116 meq/g for $CaCl_2$ and NaCl, respectively. The ultimate analysis showed that the content of carbon of the hydrated active carbons varied from 62.2 to 63.8% and the hydrogen content varied from 3.6 to 4.0%.

5) Three-stage treatments were made with some coagulants, oxidizing agents and an adsorbent (hydrated active carbon) for NSC waste liquor prepared from Mizunara-oak. Colour of treated waste liquor approached to fresh water, but non-coloured materials remained in small quantities in the treated waste liquor, therefore, it is necessary to make the counterplan for the special purpose.

6) Observation using a scanning electron microscopy showed that the hydrated active carbon had a porous granular structure and the diameter of the pores was about 0.1 μ. Under the wet condition, it is considered that these pores are filled with water.

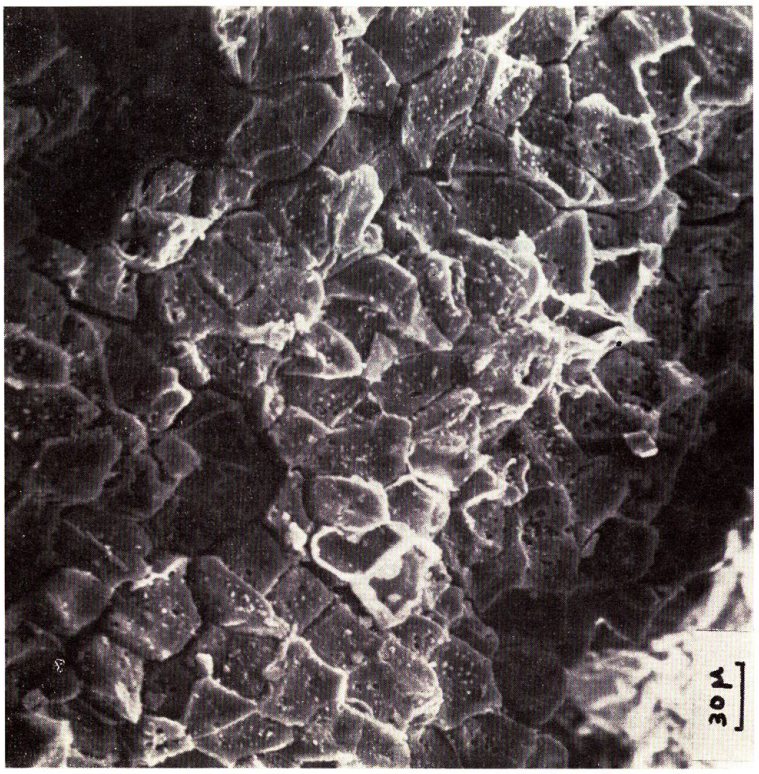

写真 1.
ミズナラ樹皮　×300

Photo 1.
Bark of Mizunara-oak.
×300
(*Quercus mongolica* var. *grosseserrata*)

石畳（径 20～30 μ 程度）をしきつめたような構造が多数みられる。

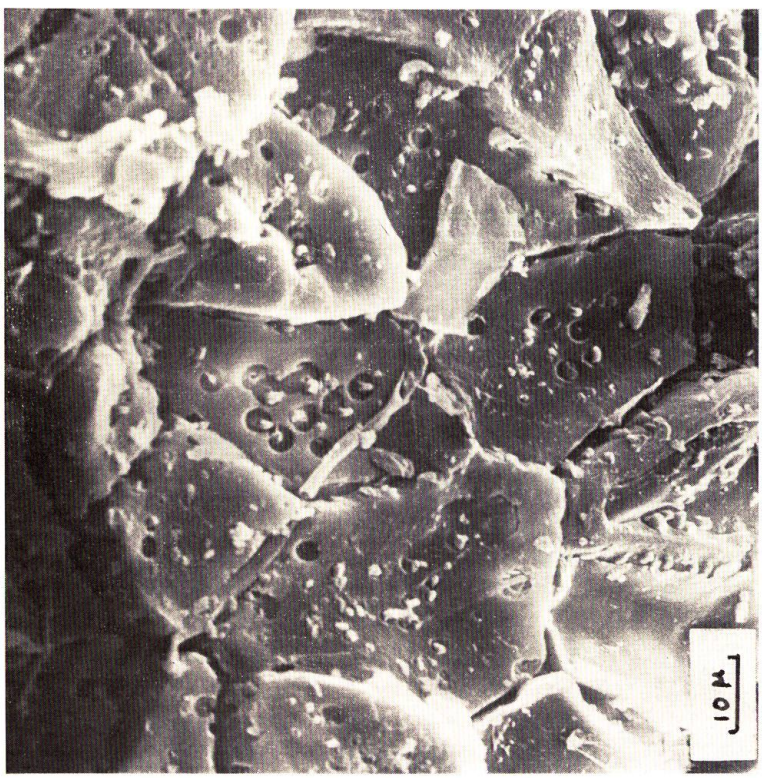

写真 2.
ミズナラ樹皮　×1,000

Photo 2.
Bark of Mizunara-oak.
×1,000

単位の石畳状物の中にはいくつかの径 3 μ 程度の浅い円状陥没部がみられる。

写真 3.
ミズナラ樹皮　×3,000

Photo 3.
Bark of Mizunara-oak.
×3,000

浅い円状陥没部の中央またはすこしはずれたところから柱状突出物がみられる。

写真 4.
ミズナラ樹皮　×10,000

Photo. 4.
Bark of Mizunara-oak.
×10,000

柱状突出物の直径は0.7μ程度である。

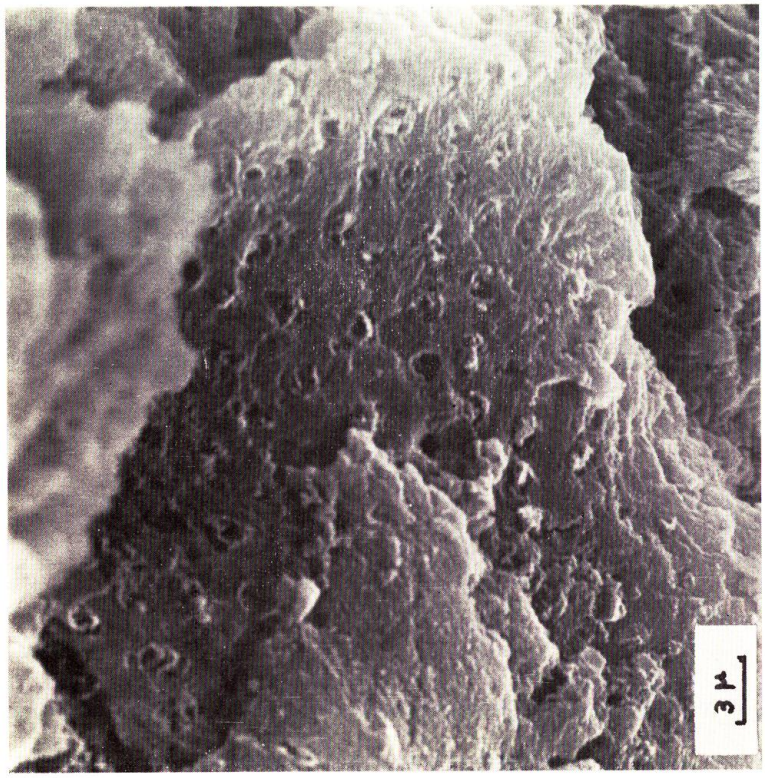

写真 5.
ミズナラ樹皮よりの
水和活性炭　×3,000

Photo 5.
Hydrated active carbon from the bark of Mizunara-oak.
×3,000

柱状突出物がみられなくなり1μ程度の穴状部が多数みられる。表層もかなり剝離されたと思われる。

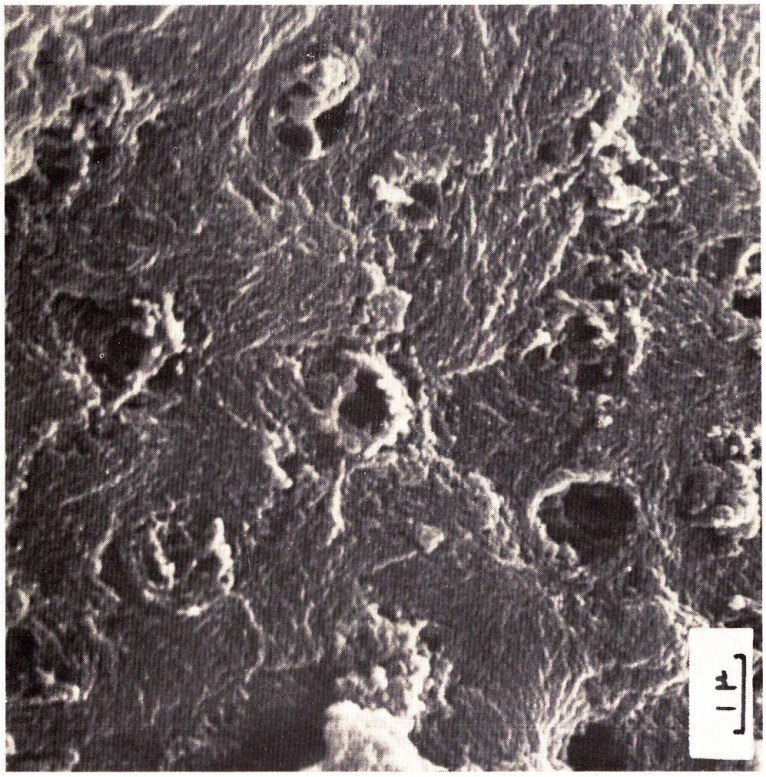

写真 6.
ミズナラ樹皮よりの
水和活性炭　×10,000

Photo 6.
Hydrated active carbon from the bark of Mizunara-oak.
×10,000

1μ程度の穴状部のほかに多数の0.1μ程度の顆粒とマクロポァーが多数みられる。

なお江口[1]によると活性炭は10Åくらいのミクロポァーと10^3～10^5Å (0.1μ～10μ) 程度のマクロポァーを多数もっているという。

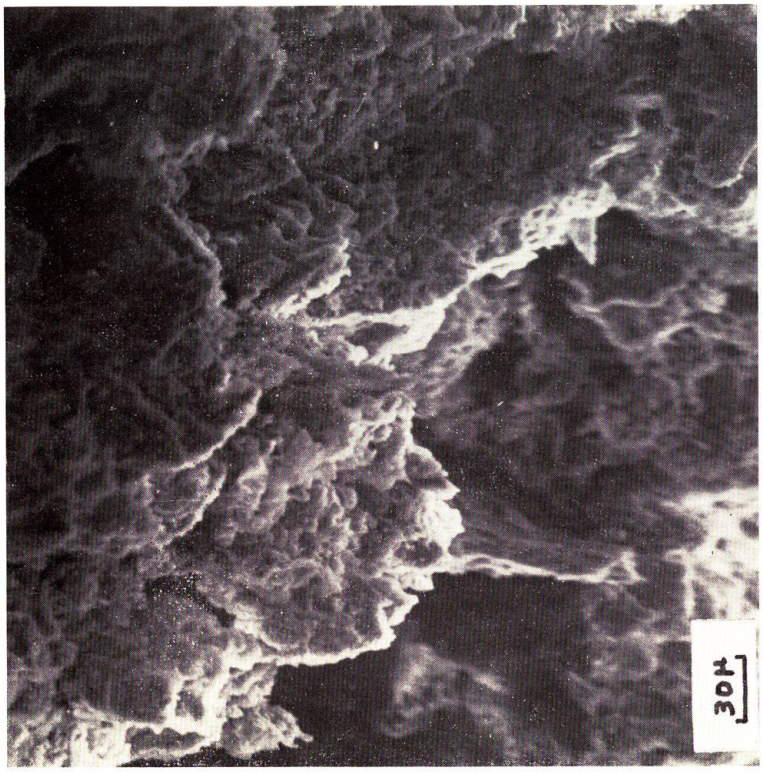

写真 7.
ミズナラ材よりの
水和活性炭　×3,000

Photo 7.
Hydrated active carbon from the wood of Mizunara-oak.
×3,000

複雑な凹凸部を示すが木材の構造を一部残しているのがみられる。

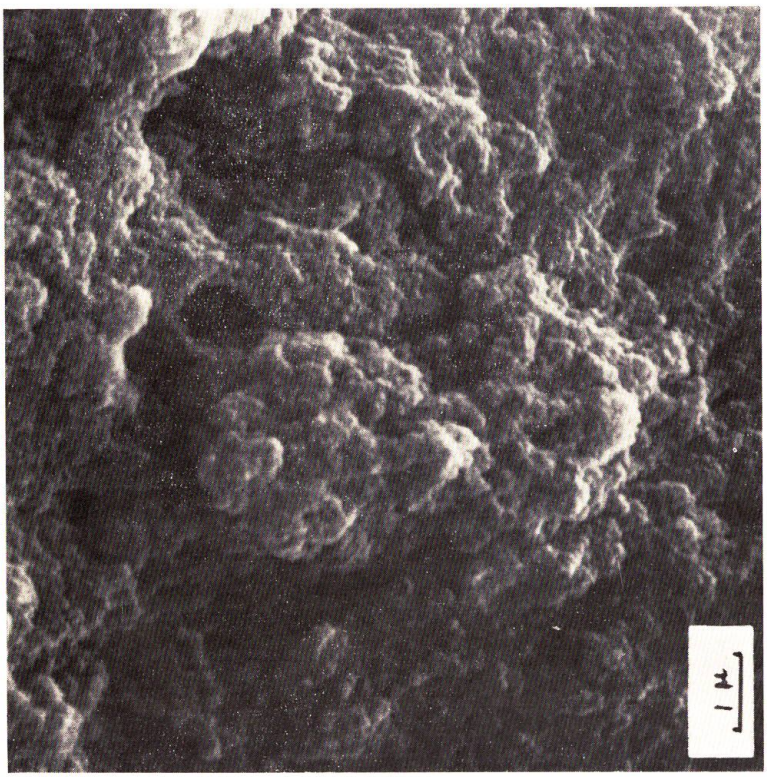

写真 8.
ミズナラ材よりの
水和活性炭　×10,000

Photo 8.
Hydrated active carbon from the wood of Mizunara-oak.
×10,000

吸着のさい有効に働くとされているマクロポア[1]（0.1 μ以下）が大量にみられる。