

# 北海道工業開発試験所報告

## REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第47号

平成元年3月

### 目 次

— (技術報告) —

粃殻と白雲石灰岩を主原料とする緩効性肥料の内熱型流動炉による製造試験…(1)

山田 勝利, 緒方 敏夫, 野田 良男

中川 孝一, 原口 謙策, 石橋 一二

Alberto R. Caballero, Marilyn T. Usita, Corazon G. Magpantay,

Lourdes A. Manalo, Medelyn A. Manalo, Delfin L. Pugal, Teresito A.

Quilao, Leonardo Mabuti, Ofelia G. Atienza, Violeta P. Arida

— (技術報告) —

木酢液の改質と利用の基礎的検討…(12)

池田 光二, 横田 祐司, 三浦 正勝, 田中 重信

— (報 文) —

2-(5-プロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルフォプロピルアミノ)-  
フェノール錯体とEDTAとの配位子置換反応の速度差を利用するカドミウ  
ム(II)の定量…(21)

中川 孝一, 緒方 敏夫, 原口 謙策

— (報 文) —

Sintering of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fine Powders Produced from Rice Husk Char  
…(26)

Yoshinobu Ueda, Katsuyoshi Shimokawa, Itsuma Sekiguchi

Sogo Sayama, Junichi Kawabata and Sanguan Taungbodhitham

工業技術院

北海道工業開発試験所

# 籾殻と白雲石灰岩を主原料とする緩効性肥料の 内熱型流動炉による製造試験

山田 勝利\*, 緒方 敏夫\*, 野田 良男\*  
中川 孝一\*, 原口 謙策\*, 石橋 一二\*

Alberto R. Caballero\*\*, Marilyn T. Usita\*\*,  
Corazon G. Magpantay\*\*, Lourdes A. Manalo\*\*,  
Medelyn A. Manalo\*\*, Delfin L. Pugal\*\*,  
Teresito A. Quilao\*\*, Leonardo Mabuti\*\*,  
Ofelia G. Atienza\*\*, Violeta P. Arida\*\*

## 1. 緒 言

当所は、通商産業省工業技術院が行っている国際産業技術研究事業 (ITIT 事業) の一環として、フィリピンの産業技術開発研究所 (ITDI) との間で、『白雲石灰岩と籾殻を主原料とする緩効性肥料の研究』を昭和60年度から昭和62年度の3ヵ年間にわたり実施した。

フィリピンでは、米作に伴って約200万トンもの大量の籾殻が排出される。その一部分は建材、飼料、燃料等で利用されているが、大部分は焼却、埋立により廃棄されているのが現状である。しかし、より付加価値が高く、多目的で大量に使用される新たな有効利用法が開発されれば、籾殻は米作が続けられる限り再生可能な資源となる。この研究は、農産廃棄物である籾殻の有効利用法開発の試みの一つとして農業への循環利用を考え、籾殻中に約25%含有するケイ酸 ( $\text{SiO}_2$ ) とフィリピンのセブ島、ネグロス島等に約2億6千万トン埋蔵する白雲石灰岩 (ドロマイト質石灰岩) を主原料にして、主に水稲用の緩効性ケイ酸質肥料製造法を開発することが目的である。

ケイ酸が植物の成育に必須な元素であるとの証明はされていないが、特定の作物に有用であり、特に水稲の成育にその効果が顕著であることが知られている<sup>1)</sup>。しかし、籾殻中の  $\text{SiO}_2$  は、そのままでは作物に吸収されず二次的効果しか期待できな

いので、作物の成長に合わせて吸収され易い形態にする必要がある。前報<sup>2)</sup>で、籾殻に白雲石灰岩と炭酸カリウム ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) を添加 ( $\text{K}_2\text{O}$  換算: 20%), 焼成 (温度:  $900^\circ\text{C}$ ) し、籾殻中の  $\text{SiO}_2$  を緩効性ケイ酸質肥料化できることを報告した。

本報告では、前報の基礎実験の結果に基づき、工業化の可能性についての基礎データを得ることを目的に、製材所から排出するノコ屑を焼成の熱源として、内熱型流動炉による緩効性ケイ酸質肥料の製造試験を行った。また、肥料の主成分である可溶性- $\text{SiO}_2$  の生成をより高めるために添加物として、さらに酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を加えた場合の有効性について検討した。

## 2. 製造試験装置および方法

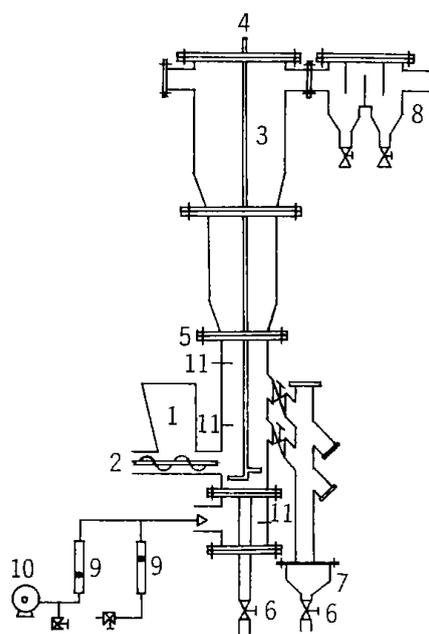
製造試験に用いた焼成反応炉は、Fig. 1 に示した内熱型流動炉で、内径:  $100\text{ mm}\phi$ 、分散板の開口比: 1.4%, 空気流速  $U_{mf}$ :  $30\text{ cm/sec}$  (室温) である。

この流動炉は、当所と ITDI との間で行われた ITIT 事業 (昭和55~59年度) の『産業及び都市廃棄物の熱分解による資源化に関する研究』で使用した装置を改造したものである。

試料調整は、前報と同じ Table 1 に示した組成の籾殻および白雲石灰岩と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\text{K}_2\text{O}$  換算: 20 wt%) を4成分系 ( $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ) で、 $(\text{CaO}+\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  モル比: 2.0と2.5の試料を調合した。この試料は前報と同じ成分割合である。また、添加物として  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\text{K}_2\text{O}$  換算: 20 wt%) の他に、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 5 wt% および 10 wt% 加え

\* : 北海道工業開発試験所

\*\* : フィリピン産業技術開発研究所



LEGEND

1. Hopper
2. Screw feeder
3. Fluidized bed reactor
4. Stirrer
5. Perforated plate
6. Product take off valve
7. Product take off receiver
8. Cyclone
9. Flow meter
10. Blower
11. Thermocouple

Fig. 1 Schematic diagram of the internal heat type fluidized bed reactor

た5成分系 (CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) で, (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub>モル比: 2.0と2.5の試料を調査した。これらの調査試料は Table 2 に示した成分組成を持つ廃糖蜜液の50%水溶液をバインダーにして, 混練・造粒・乾燥後, フリ分けして粒径: 1.0~2.0 mm とした。調整造粒物の成分割合は Table 3 に示した。

製造試験方法は, 次の通りである。最初に流動炉の焼成熱源に製材所から排出するノコ屑 (発熱量: 約 4000 kcal/kg) を用いて温度制御方式を検討した。流動炉の温度を室温から 700~900 °C にするには供給するノコ屑の量 (5.1~8.6 kg/hr, ドライベース) を増減する供給量制御方式で制御できることを確認した。また, 一度 900 °C 迄上昇した温度を一定に保つために必要なノコ屑量は, 3.5 kg/hr (ドライベース) である。焼成温度は 900 °C とし, 一定に保たれた流動炉内に造粒物 (粒径: 1.0~2.0 mm) を乾燥ノコ屑とともに送入し, 所定の時間: 20~60分で焼成した後, 焼成物を取り出して室温で冷却する。流動炉内の空気流速は U<sub>mf</sub>: 30 cm/sec の2.5倍, 75 cm/sec (室温換算) とした。

各焼成物は, 公定肥料分析法<sup>3,4)</sup>に基づく 0.5 M 塩酸 (可溶性), 2%クエン酸 (ク溶性) および水 (水溶性) による各成分の溶出試験を行い, 可溶性 (wt%), ク溶性 (wt%) および水溶性 (wt%) の SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を誘導結合プラズマ発光装置 (ICP) およびイオンクロマトグラフ (IC) を用いる分析法により求めた。

Table 1. Chemical Composition of Philippine Dolomitic Limestone and Rice Husks

Constituents	Dolomitic Limestone (%)	Rice Husks (%)
SiO <sub>2</sub>	0.35	24.78
CaO	34.46	0.08
MgO	20.09	0.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.65	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12	0.10
K <sub>2</sub> O	0.02	0.11
Na <sub>2</sub> O	0.04	0.06
Loss on ignition	44.26	74.80

**Table 2.** Chemical Composition of Molasses

Constituents	(%)
SiO <sub>2</sub>	0.16
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
CaO	0.48
MgO	0.21
K <sub>2</sub> O	0.40
Na <sub>2</sub> O	0.11
Loss on ignition	98.62

**Table 3.** Chemical Composition of Granuled of the Sample Mixtures

Sample No.	Mole Ratio*	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	MgO (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
1	2	34.3	29.2	17.0	19.5	—
2	2.5	30.8	31.1	18.1	20.0	—
3	2	32.9	26.3	15.3	20.4	5.1
4	2	32.7	24.8	14.5	19.3	9.7
5	2.5	28.2	28.1	16.4	21.9	5.5
6	2.5	27.1	26.5	15.5	20.6	10.3

\*: Sample No. 1, 2; (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O)/SiO<sub>2</sub> mole ratio and Sample No. 3~6; (CaO+MgO+K<sub>2</sub>O+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/SiO<sub>2</sub> mole ratio

### 3. 実験結果

4成分系 (CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>) で調整した焼成物の溶出試験結果を Table 4~7 の Sample No. 1, 2 に示した。

内熱型流動炉による焼成試験と前報<sup>2)</sup>の電気炉焼成試験を比べると、可溶性-SiO<sub>2</sub>、可溶性-MgO および可溶性-MgO はいずれも約3~4 wt%低い。また、電気炉焼成では生成しなかった水溶性-SiO<sub>2</sub> が1~2 wt%含まれるのは、生成する K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub> の結晶化度が低く、水に溶解し易くなるためと考えられる。可溶性-CaO は約10 wt%増加し、水溶性-CaO は約1/3に減少する。可溶性-K<sub>2</sub>O は14.7~17.6 wt%で2~4 wt%増加する傾向にあるが、水溶性

-K<sub>2</sub>O は1.7~5.6 wt%でほとんど差がない。

Fig. 2, b)に内熱型流動炉による焼成物のX線回折パターンを示した。900 °Cの焼成反応で生成する主なケイ酸塩化合物は電気炉固定層による場合の焼成物 (Fig 2, a))と同様に  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>あるいは  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>である。しかし、流動層焼成では K<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>の回折線強度が強くなるが、 $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>あるいは  $\alpha'$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>の回折線強度は反対に弱くなる。また、白雲石灰岩中のカルサイト (CaCO<sub>3</sub>) が分解して生成する CaO の回折線強度は非常に弱くなるが、マグネサイト (MgCO<sub>3</sub>) が分解して生成する MgO の回折線強度はほぼ同じである。即ち、可溶性-SiO<sub>2</sub>の値以外

**Table 4.** Comparative Analysis of the 0.5 M HCl-Soluble SiO<sub>2</sub>, 2 % Citric Acid-Soluble SiO<sub>2</sub> and Water-Soluble SiO<sub>2</sub> Content of the Heat Treated Products

Sample No.	Temp. (°C)	Time (min)	0.5M HCl-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	2% Citric Acid-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	Water-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)
1	900	20	16.70	17.64	2.01
		40	17.33	15.77	1.99
		60	18.97	17.84	1.53
2	900	20	18.96	16.16	1.05
		40	20.41	20.75	2.29
		60	21.64	18.42	2.05
3	900	30	20.75	22.82	1.79
		40	22.62	20.65	1.60
		60	25.19	24.48	2.00
4	900	30	24.94	23.67	1.61
		40	25.21	21.45	0.89
		60	24.24	24.28	1.39
5	900	30	21.17	17.81	1.39
		40	21.65	20.05	1.24
		60	21.86	20.62	1.28
6	900	30	22.80	20.63	1.29
		40	18.41	18.07	1.92
		60	24.40	21.37	1.37

**Table 5.** Comparative Analysis of the 0.5M HCl-Soluble CaO, 2% Citric Acid-Soluble CaO and Water-Soluble CaO Content of the Heat Treated Products

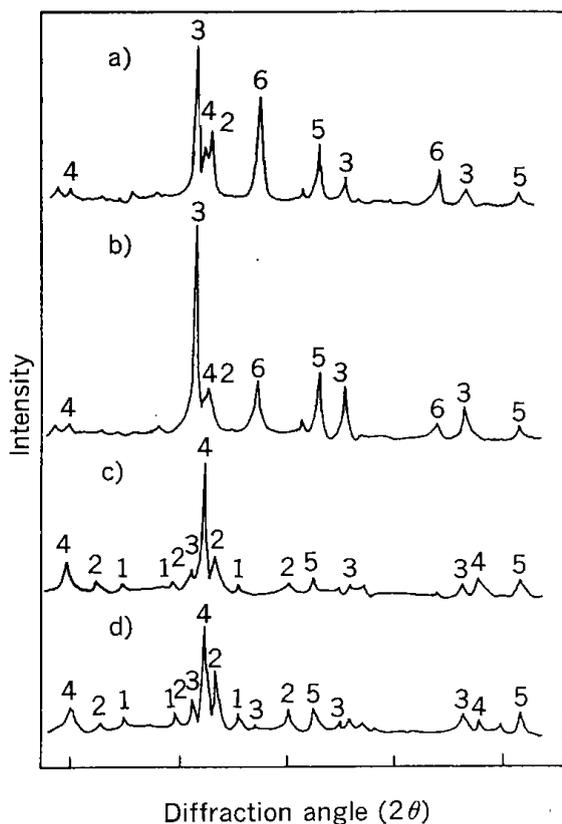
Sample No.	Temp. (°C)	Time (min)	0.5M HCl-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	2% Citric Acid-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	Water-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)
1	900	20	26.74	26.23	4.30
		40	26.40	25.15	1.89
		60	23.98	27.38	4.43
2	900	20	28.51	28.28	4.70
		40	27.45	27.61	5.19
		60	28.06	27.04	4.55
3	900	30	25.59	25.43	4.49
		40	25.36	24.10	4.49
		60	27.04	27.14	4.58
4	900	30	24.93	24.48	3.71
		40	24.98	23.66	2.92
		60	23.59	23.56	4.06
5	900	30	24.12	23.70	3.83
		40	23.96	23.79	3.85
		60	24.01	24.15	3.93
6	900	30	24.09	22.77	4.22
		40	25.12	22.66	5.13
		60	24.58	24.26	2.58

**Table 6.** Comparative Analysis of the 0.5M HCl-Soluble MgO and 2% Citric Acid-Soluble MgO Content of the Heat Treated Products

Sample No.	Temp. (%)	Time (min)	0.5M HCl-Soluble MgO (wt%)	2% Citric Acid-Soluble MgO (wt%)
1	900	20	14.23	13.93
		40	14.08	13.36
		60	14.92	15.16
2	900	20	15.64	15.15
		40	15.04	14.88
		60	15.47	14.99
3	900	30	12.69	12.14
		40	13.03	12.10
		60	14.07	13.95
4	900	30	12.18	12.09
		40	12.55	11.51
		60	10.97	11.06
5	900	30	11.97	11.49
		40	11.61	11.58
		60	12.30	12.16
6	900	30	12.03	11.14
		40	13.06	12.49
		60	12.38	12.10

**Table 7.** Comparative Analysis of the 0.5M HCl-Soluble K<sub>2</sub>O, 2% Citric Acid-Soluble K<sub>2</sub>O and Water-Soluble K<sub>2</sub>O Content of the Heat Treated Products

Sample No.	Temp. (°C)	Time (min)	0.5M HCl-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	2% Citric Acid-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)	Water-Soluble SiO <sub>2</sub> (wt%)
1	900	20	15.84	15.60	3.72
		40	15.27	14.77	5.55
		60	16.29	16.26	2.61
2	900	20	16.35	16.08	1.67
		40	16.21	16.36	3.65
		60	15.82	15.67	4.06
3	900	30	16.10	15.80	2.51
		40	17.70	16.81	2.43
		60	18.35	18.32	3.47
4	900	30	15.79	14.53	2.02
		40	16.50	15.40	1.50
		60	14.94	14.95	2.13
5	900	30	15.60	15.13	2.06
		40	15.46	15.37	1.87
		60	15.64	15.68	1.78
6	900	30	15.18	14.53	2.08
		40	17.43	16.76	3.34
		60	14.42	13.90	3.34



- a): CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>,  
using the muffle furnace
- b): CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>,  
using the internal heat type fluidized bed reactor
- c): CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5 wt%,  
using the internal heat type fluidized bed reactor
- d): CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 10 wt%,  
using the internal heat type fluidized bed reactor
- 1: Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, 2: α-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (or α'-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>),  
3: K<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>, 4: K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>, 5: MgO,  
6: CaO

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the product at 900 °C, 60 min., mole ratio = 2, K<sub>2</sub>O = 20 wt%

は溶出試験と X 線回折の結果はほぼ一致する。

X 線回折パターンからは、流動層焼成は電気炉の固定層焼成に比べて、原料中の CaO 成分がより多く反応して酸に溶解し易いケイ酸塩化合物の生成を促進させ、可溶性-SiO<sub>2</sub>が増加することを示唆する。しかし、可溶性-SiO<sub>2</sub>は反対に 3~4 wt%減少する傾向を示した。以上の結果を定性的に考察すると、流動層焼成の場合に肥料の主成分である可溶性-SiO<sub>2</sub>が減少する理由は、調整試料の組成割

合が同じであるから、流動層焼成と電気炉の固定層焼成の違いで生じるケイ酸塩化合物の結晶化度の差、あるいは X 線回折パターンからは同定できない結晶相の違いによるものと考えられるが、現在のところはっきりとした理由はわからない。

次に、添加物として K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の他に、さらに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えた 5 成分系 (CaO-MgO-K<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>) で調整した焼成物の溶出試験結果を Table 4~7 の Sample No. 3~6 および Table 8 に示した。

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>のみを添加物とした場合の可溶性-SiO<sub>2</sub>の最大量は約 22 wt%, その可溶化率は 74.8%であった。さらに Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると可溶性-SiO<sub>2</sub>の最大量は約 25 wt%となり、可溶化率は 77.6%と増加する。この理由は、Fig. 2, c), d) の X 線回折パターンに示したように Mg<sup>2+</sup>よりイオン半径が大きい Fe<sup>2+</sup> (0.83 Å) の化合物である Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が主に生成するためである。このケイ酸塩化合物は、電荷が大きく、イオン半径の小さい Mg<sup>2+</sup> (0.78 Å), Fe<sup>3+</sup> (0.67 Å) の化合物に比べて結合力が弱く、従って、Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> 化合物に比べて酸溶解度は高くなる。もし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加により Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> 化合物より酸溶解度の低い Fe<sup>3+</sup> 化合物が主に生成すると、可溶性-SiO<sub>2</sub>は減少し、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は逆効果となる。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量 5 wt% と 10 wt% では、添加量が多いほうが効果的である。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した 5 成分系の場合にも水溶性-SiO<sub>2</sub>が生成するのは、水溶性-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しない結果から考えると、4 成分系の場合と同様に生成する K<sub>2</sub>MgSiO<sub>4</sub>が一部水に溶解するためであろう。

可溶性-CaO, 可溶性-MgO および可溶性-MgO は減少しているが、これは Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を加えたために試料調整時における CaO, MgO の全量が減ったためである。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加すると可溶性-K<sub>2</sub>O はほぼ同じであるが、可溶性-K<sub>2</sub>O は減少する傾向を示す。従って、4 成分系の場合とは異なる結晶化度あるいは結晶相の K<sup>+</sup>化合物が生成し、溶解力が 0.5 M 塩酸ほど強くない 2% クエン酸に溶解しづらくなったためであろう。

Table 8 に示したように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加することによって生成する Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>は可溶性および可溶性であるが、水には溶けない。このケイ酸塩化合物の鉄は Fe<sup>2+</sup> (0.83 Å) で、そのイオン半径は Ca<sup>2+</sup> (1.06 Å) と Mg<sup>2+</sup> (0.78 Å) の中間にある。塩類を構成するイオン間の結合は陰陽イオン相互間の静電的引力

**Table 8.** Comparative Analysis of the 0.5M HCl-Soluble Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2% Citric Acid-Soluble Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Content of the Heat Treated Products Containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sample Mixtures

Sample No.	Temp. (°C)	Time (min)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.5M HCl-Soluble Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	2% Citric Acid-Soluble Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)
3	900	30	5	5.19	5.19
		40		5.59	4.34
		60		5.08	4.55
4	900	30	10	8.16	6.82
		40		7.86	5.79
		60		6.78	5.78
5	900	30	5	5.12	3.82
		40		5.68	4.49
		60		5.22	4.43
6	900	30	10	8.44	6.94
		40		5.57	4.32
		60		8.08	6.67

によるのでイオン電荷が大きいほど強く、またイオン間の距離が短いほど、即ち、イオンが小さいほど強いことになるので、Fe<sup>2+</sup>化合物はCa<sup>2+</sup>化合物とMg<sup>2+</sup>化合物との中間的性質を持つことになると考えられる。

#### 4. 結 言

従来、緩効性ケイ酸質肥料の製造方法については、多くの研究<sup>9)~11)</sup>がなされてきたが、ケイ酸原料としては火力発電所から発生するフライアッシュ、鉍さい類の産業廃棄物、あるいはカリ長石等の天然鉍物が主に使われ、いずれの場合においてもアルミニウムを15~40%(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)含有する。アルミニウムは植物体中に吸収されると根に沈積するものが大部分で、リンの不活性化やカルシウム、マグネシウムの吸収抑制を起し、茶樹等特定の好酸性あるいは耐酸性植物を除いては、植物に対する酸性障害の一因とみなされており、一般の植生には有害元素の一つとされている<sup>12)</sup>。従って、肥料中には含有しないことが望ましい。本緩効性ケイ酸質肥料の原料では、白雲石灰岩中に0.7%(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)含まれるのみでアルミニウムが極め

て少ないことが特徴である。

多雨地帯では土壌の反応が酸性に傾きやすく鉄欠乏の発生はまれであるが、例外として陸稲や直播水稲などではときおり発生をみることがある。もともと稲は、高度に嫌氣的で多量の溶存鉄(II)を含む淡水土壌環境下での成育に適しており、鉄欠乏に対する感受性が異常に高く、一般の植物では問題にならない程度の条件下でも、容易に鉄クロロシス(葉や茎の黄色あるいは黄白色化)を起こすと言われている<sup>13)</sup>。従って、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加は可溶性-SiO<sub>2</sub>量高めるとともに、水稻用の肥料とする場合には鉄クロロシスを防ぐ効果がある。

粃殻と白雲石灰岩を主原料とする緩効性ケイ酸質肥料の製造法は、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>とFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加物とすることで、我が国の肥料公定規格の可溶性-SiO<sub>2</sub>: 25 wt%をクリアーできる見通しが得られ、工業化の可能性を見出した。

今後、フィリピンにおいて実用化規模までスケールアップするためには、次の点について検討する必要があると考えられる。

- 1) 水溶性-K<sub>2</sub>Oを1%以下(我が国の肥料公定規格)にするための条件。

- 2) 現地の環境条件における肥効試験。
- 3) 緩効性ケイ酸質肥料の製造に適した連続式内熱型流動炉の設計および制御技術の確立。
- 4) 焼成物の施肥適性硬度に対する原料の造粒方法。

幸いに、フィリピン科学技術省では、農産物加工および農産廃棄物の有効利用に係わる研究・開発に関して、我が国の国際協力事業団 (JICA) を通じて『フィリピン共和国農産加工研究開発機材整備計画』に基づく研究開発機材整備拡充を一般無償供与で要望し、その実現に向けて準備が進められており、今後を期待しているところである。

#### 引用文献

- 1) 高橋英一, 太田道雄: 植物栄養土壤肥料大事典, 養賢堂, 1984, p.126, p.1187
- 2) 山田勝利他: 北海道工業開発試験所報告, 第46号 (昭和63年3月) p.23
- 3) 山添文雄, 越野正義, 藤井国博, 三輪春太郎: 詳解肥料分析法, 養賢堂, 1976
- 4) Official Methods of Analysis, Association of Official Analytical Chemists, 1984, 14 Edition
- 5) 本間専治他: 特許-1057768
- 6) 山田勝利他: 特許-1250824
- 7) 鈴木 篁: 化学工業, 7 (11), p.766 (1956)
- 8) 武田詔平, 鶴沼英朗, 佐山惣吾, 伊藤三郎: 北海道工業開発試験所報告, 第37号 (昭和60年12月), p.26
- 9) 佐山惣吾, 鶴沼英朗, 武田詔平, 伊藤三郎: 同上, p.30
- 10) 鶴沼英朗, 武田詔平, 佐山惣吾, 伊藤三郎: 同上, p.37
- 11) 安藤淳平, 鶴沢正美, 大塚良広: 日化, 1987, (12), p.2286
- 12) 天正 清: 植物栄養土壤肥料大事典, 養賢堂, 1984, p.133
- 13) 高城成一: 同上, p.109

---

## Abstract

---

### Production of slow release type fertilizer from rice husks and dolomitic limestone using the internal heat type fluidized bed reactor

In a previous report<sup>2)</sup>, the author stated that it is possible to produce a slow release type fertilizer from rice husks, an agricultural waste product, by the addition of dolomitic limestone and  $K_2CO_3$  to the  $SiO_2$  contained in rice husks, followed by baking.

During the present investigation, production testes were conducted with a internal heat type fluidized bed reactor, by using sawdusts, discharged from sawmills, as a heat source for baking. The prime objective of these tests were to obtain fundamental data regarding a possibility of industrialization of this product.

Furthermore, the author examined effects of  $Fe_2O_3$  which was also added to further promote the formation of 0.5 M HCl soluble- $SiO_2$  the primary component fertilizers.

As a result, it was concluded that sawdust can be employed as a heat source for baking in a fertilizer production procces.

It was also concluded that by the addition of  $Fe_2O_3$  at a rate of 5-10 wt%, prospects for meeting the 0.5 M HCl soluble- $SiO_2$  level of 25 wt%, stipulated by the official specification for fertilizer, have become encouraging ; thus the potential for the industrialization of this fertilizer has been greatly improved.

# 木酢液の改質と利用の基礎的検討

池田 光二, 横田 祐司, 三浦 正勝, 田中 重信

## 1. 結 言

木質系バイオマスを有効利用するために、北海道内ではカラマツ材を使った木炭製造が行われている。その炭化工程から副生する木酢液については、従来その性状に関する研究<sup>1-3)</sup>や殺菌効果、肥料効果、除草効果、有害線虫忌避効果、消臭効果などに注目した研究結果および特許が報告されている<sup>4-9)</sup>。木酢液にはこれらの効果をもたらすいわば生物の成長を阻害ないしは抑制する物質とともに微生物類の栄養源となる有機酸類が主成分として含まれている。したがって、抑制物質の抑制限界濃度を調べることにより微生物を用いてこれら栄養源をより付加価値の高い物質へ変換する方法についての知見がえられる。また、ホルムアルデヒドやメタノールなど低沸点成分の効率的な除去法を見出すことができれば木酢液の改質による利用範囲の拡大が考えられる。

本研究では、木酢液を微生物により改質あるいは物質変換することによって高度利用するための知見を得る目的で1)木酢液に作用する微生物菌株の検討、2)木酢液による微生物の増殖の確認、3)木酢液中の成分の濃度変化の測定を行なった。

## 2. 実験材料と実験方法

### 2-1. 木酢液

原料は、昭和62年9月に伐採して約2ヵ月間自然乾燥したカラマツ材から木炭を製造した際に副生した木酢液である。その炭化条件は口吹き2日間、白化炭化3~4日間、冷却4日間の1サイクル約10日間である。原料木酢液を約1ヵ月間屋外タンクに放置したのち、連続蒸留で重質分のタールなどを除去し精製して実験に供した。原料木酢液のpH、全有機炭素(TOC)および主な有機酸濃度をTable 1に示す。表中の低級脂肪酸とメタノールは柳本製G-180型ガスクロマトグラフで、また

TOCはBeckman製915A型全有機炭素計で測定した。TOCのうち表に示した物質の占める割合は約65.4%であった。ガスクロマトグラフィーの分析条件をTable 2に示す。

### 2-2. 使用菌株

#### a) 低級脂肪酸資化菌

木酢液中の低級脂肪酸を炭素源として生育する

Table 1. Composition of the wood vinegar

Acetic acid	11,100 mg/l
Propionic acid	990 mg/l
iso-Butiric acid	430 mg/l
n-Butiric acid	920 mg/l
iso-Valeric acid	170 mg/l
n-Valeric acid	250 mg/l
iso-Caproic acid	990 mg/l
Methanol	2,670 mg/l
TOC	11,400 mg/l
pH	2.88

Table 2. Analytical condition of gas chromatography

Detector	FID
Oven temperature	135°C
Injection temperature	190°C
Detector temperature	150°C
Carrier	N <sub>2</sub> , 40ml/min
Column for VFA analysis	Unisole F-200, 3mmφ×2m
Column for alcohol analysis	Porapak QS, 3mmφ×1.5m

微生物には、Table 3 に示す 8 種類の酵母を用いた。

b) メタノール資化菌

木酢液中のメタノールを炭素源として生育する微生物には *Methanomonas methylovora* JCM 2840 (理化学研究所微生物系統保存施設より入手) を用いた。凍結乾燥アンプルの状態の菌株を Table 4 に示す液体培地によって復元した。

2-3. 使用培地

a) 低級脂肪酸資化菌用培地

低級脂肪酸を炭素源とする微生物の検討には、木酢原液の希釈倍率を、1, 3, 10 および 20 とし、それぞれについてこれに寒天末 2% を加えた。さら

**Table 3.** VFA utilizing microbes

<i>Candida krusei</i>	IFO 0013
<i>Candida utilis</i>	IFO 0626
<i>Candida utilis</i>	IFO 0639
<i>Candida rugosa</i>	IFO 0591
<i>Candida parapsilosis</i>	IFO 0708
<i>Hansenula anomala</i>	IFO 0149
<i>Candida sp.</i>	JCM 5944
<i>Lipomyces starkeyi</i>	JCM 5995

IFO: Institute for Fermentation, Osaka

JCM: Japan collection of microorganisms

**Table 4.** Medium for reviving methanol utilizing microbe

Methanol	10.0 ml
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3.0 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.4 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	3.0 g
MgSO <sub>4</sub>	0.2 g
Ferric citrate	30.0 mg
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	30.0 mg
MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	5.0 mg
ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	5.0 mg
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.5 mg
Yeast extract	0.4 mg
Deionized water	1.0 l
pH	7.1

に酵母保存用 YM 培地から糖成分を除いた修正 YM 培地を加えることで窒素源を補充したものを加えた二通りの平板培地を作成した。修正 YM 培地の組成を Table 5 に示す。さらに液体培養によって増殖量を定量的に把握するために木酢原液の希釈倍率を 5, 7, 10, 20 および 30 とし、それぞれについてこれに寒天を除いた修正 YM 培地を加えた培地および Table 6 に示した無機栄養塩を主成分とする簡易培地を加えた二通りの液体培地を作成した。

b) メタノール資化菌用培地

メタノールを炭素源とする微生物の検討には、木酢原液の希釈倍率を 1, 2, 5, 10, 20 および 40 とし、Table 4 に示した復元用の培地からメタノールを除いた成分を添加して液体培地を作成した。初発の pH は、すべて 5N NaOH で 6.8 に調整した。

2-4. 実験方法

a) 低級脂肪酸の資化

低級脂肪酸の場合には、2-3. a) の寒天培地に Table 3 に示した各菌株を白金耳で塗抹し、25°C で 5 日間培養した。これにより増殖が確認された菌株について 25°C において液体培地による培養を行い、修正 YM 培地を含む場合には 24 時間後、および簡易培地を含む場合には 72 時間後に分光光度計により波長 660 nm で吸光度を測定し、増殖の状態

**Table 5.** Modified YM agar medium

Peptone	5.0 g
Yeast extract	3.0 g
Malt extract	3.0 g
Agar	20.0 g
Deionized water	1.0 l

**Table 6.** Simplified medium

(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.0 g
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1.0 g
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1.0 g
Yeast extract	1.0 g
Deionized water	1.0 l
pH	6.0

を調べた。

#### b) メタノールの資化

メタノールの場合には、2-3. b)の液体培地に *M. methyllovora* を植菌し 30°C で振とう培養した。24 時間後および72時間後メタノールを分析した。

#### c) 蒸発による低沸点成分の除去

自然蒸発による低沸点成分の濃度変化を調べるために木酢原液を室温下で放置し、蒸発による重量減少とメタノール濃度の変化を測定した。

### 3. 実験結果

#### a) 低級脂肪酸の資化

木酢原液および3倍希釈液による寒天平板培地で培養した結果、いずれの菌株についても増殖を確認できなかった。木酢原液および3倍希釈液に修正 YM 培地を加えた寒天培地で培養した場合も同様に増殖の様子は見られなかった。これらのことから、前記の場合が栄養源の不足によって増殖しなかったものではなく、木酢液中には使用した菌に対して阻害性を有する物質が含まれていたことがわかる。Table 7 に10倍希釈と20倍希釈の木酢液に修正 YM 培地を加えて作った寒天培地で培養した結果を示す。この中で増殖が確認された菌株についての培地の様子を Fig. 1 に示す。また、これらについて修正 YM 培地を加えない寒天培地で同様に培養した結果を Fig. 2 に示す。YM 培地を加えない場合には、いずれの菌株についても増殖量の少ないことがわかる。木酢液の濃度の影響を調べるために、さらに濃度の大きい5~10倍希釈

液に YM 培地を加えた液体培地で培養した。液の濁度は懸濁菌体量と相関される<sup>10)</sup>ので、増殖状態を把握するために培養液の吸光度変化を測定した。その結果、Fig. 3 に示すように、いずれの菌種についても希釈倍数が5以下の濃い状態では吸光度が小さく、増殖していないことがわかる。*Candida krusei* では10倍希釈以上になると阻害の影響が小さくなる。すなわち、それ以上の20倍および30倍希釈の場合の吸光度は10倍希釈の場合とほとんど同じで、24時間後の増殖量としては限界に達していると思われる。*C. rugosa* および *C. utilis* 2種の菌の場合20倍希釈以上で阻害の影響は見られない。また、Fig. 3 中には YM 培地に代えて簡易培地を加えた場合の結果も示した。この場合、24時間ではほとんど増殖しなかったので、72時間経過後の値を示した。YM 培地と簡易培地の主な相違点は YM 培地がペプトンと麦芽エキスを含有していることであり、これらの成分が増殖に影響していることが推察される。

これらの結果から、菌種により木酢液が及ぼす増殖阻害の程度が大きく異なることが明らかになった。

いずれにしても、木酢液を炭素源として十分な菌体増殖をさせるためには木酢原液を10倍以上に希釈することが必要である。したがって、希釈された木酢液中の低級脂肪酸を利用して菌体を増殖させ、これを分離することは菌体濃度が小さく生産効率の低いものにならざるをえないことがわかった。

Table 7. Growth test on diluted wood vinegar

strain		10 times diluted medium	20 times diluted medium
<i>Candida krusei</i>	IFO 0013	○	○
<i>Candida utilis</i>	IFO 0626	○	○
<i>Candida utilis</i>	IFO 0639	○	○
<i>Candida rugosa</i>	IFO 0591	○	○
<i>Candida parapsilosis</i>	IFO 0708	×	×
<i>Hansenula anomala</i>	IFO 0149	×	×
<i>Candida sp.</i>	JCM 5944	×	×
<i>Lipomyces starkeyi</i>	JCM 5995	×	×

○: Growth identified    ×: No growth identified

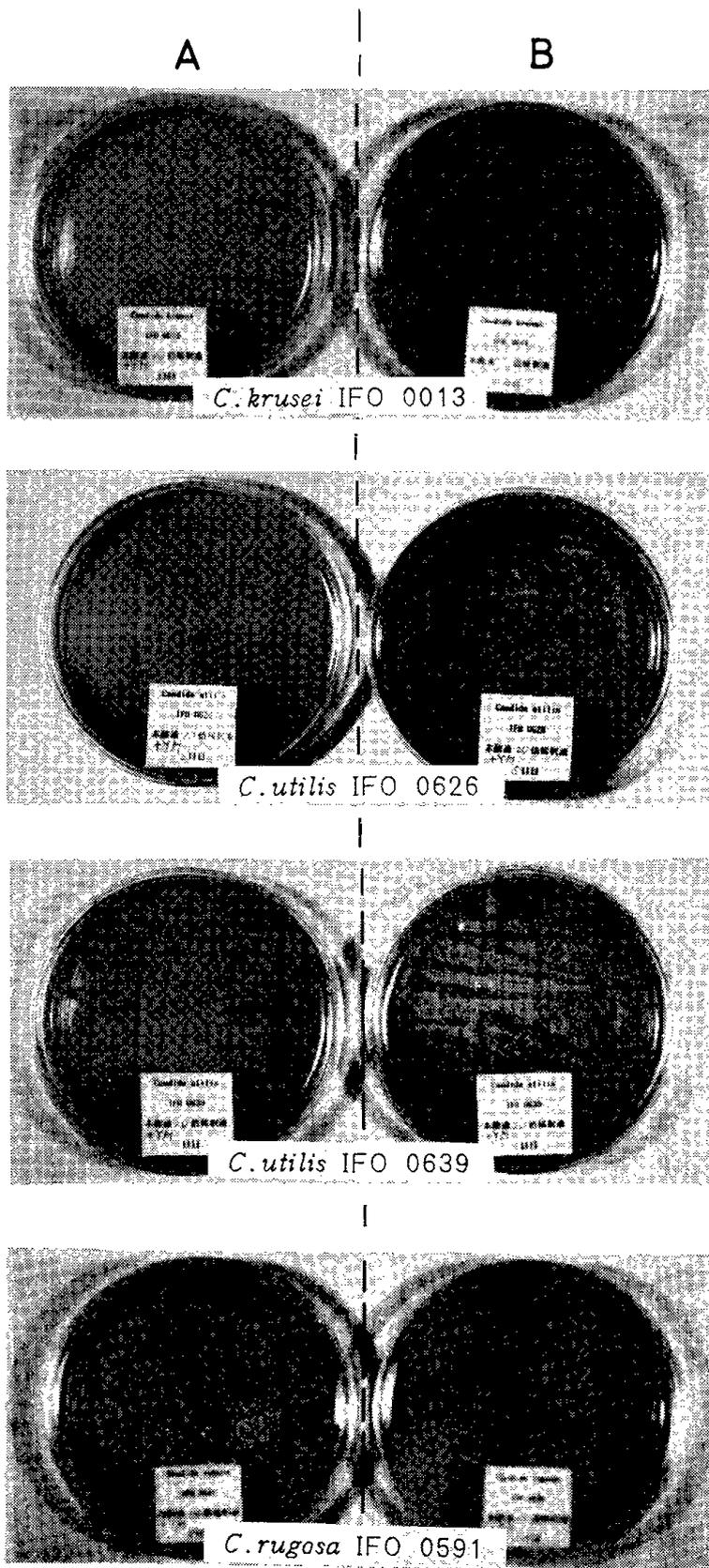


Fig. 1 Photos of plate medium after cultivation 10 times(A) and 20 times(B) diluted wood vinegar+ modified YM medium

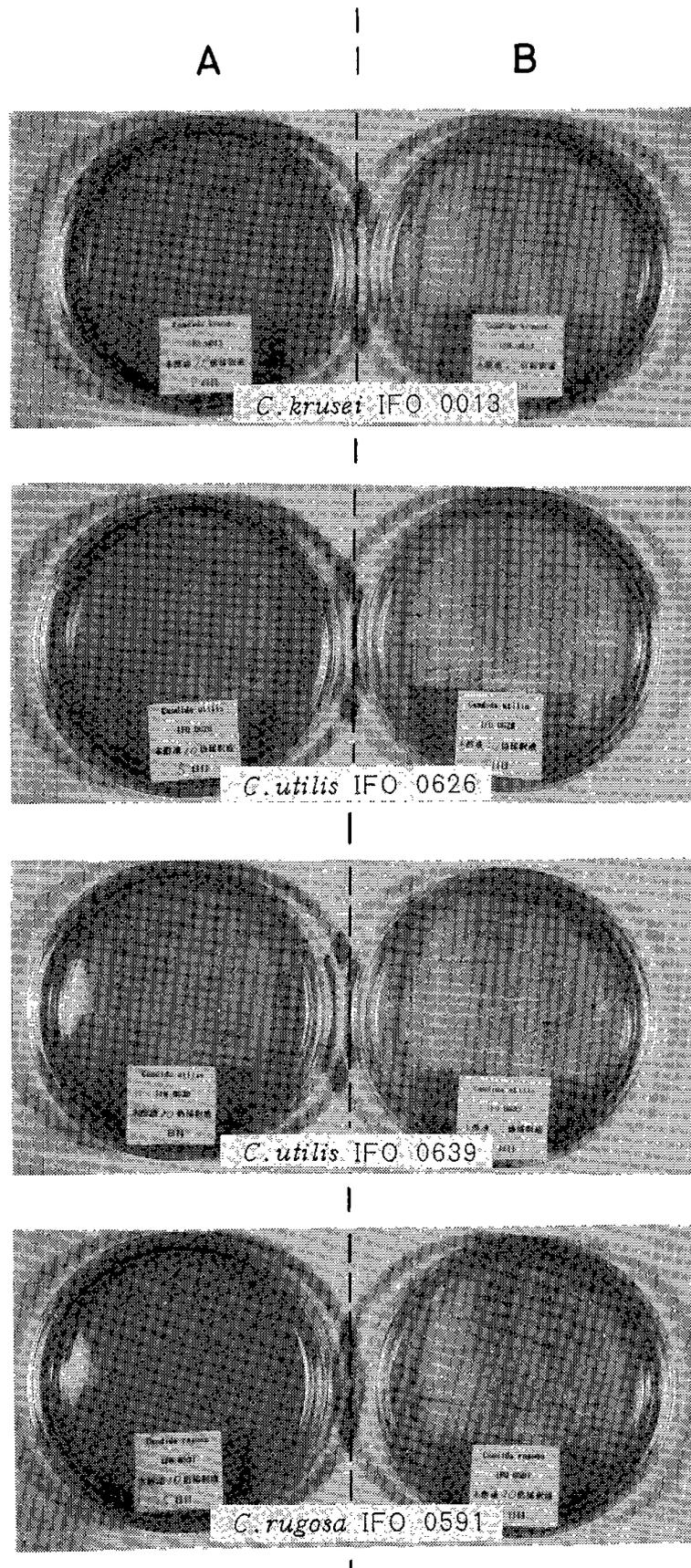


Fig. 2 Photos of plate medium after cultivation  
10 times(A) and 20 times(B) diluted wood vinegar + agar  
medium

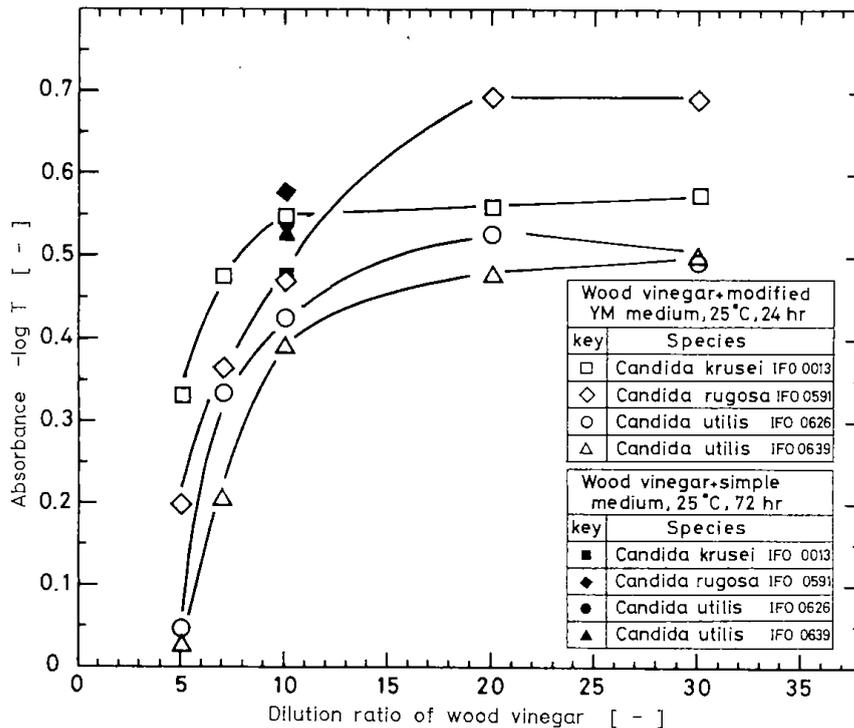


Fig. 3 Liquid cultivation of acetic acid utilizing microbe in diluted wood vinegar

#### b) メタノールの資化

メタノール資化菌を希釈木酢液で24時間培養した後の培養液の残存メタノール量を測定した結果、木酢液濃度の低い40倍および20倍希釈液にはメタノールが検出されずほぼ完全に資化されていることがわかった。一方、濃度が高い10倍、5倍、2倍希釈液および原液については、24時間後においても濃度変化は見られず、さらに72時間後まで培養を続けた場合も同様であった。これらの結果から、木酢液を20倍以上に希釈することにより *Methanomonas methylovora* によって液中のメタノールを完全に除去できることがわかった。なお、20倍希釈木酢液中のメタノール濃度は約 125 mg/l である。栄養塩類の必要量についての検討は行わなかったが、最少限度の添加により生成液に残存する栄養塩は減少するので、希釈木酢液のメタノール除去法として微生物学的方法は有効なものの一つであると思われる。

#### c) 蒸発による低沸点成分の除去

木酢原液を室温において放置した時の、蒸発による重量減少とメタノール濃度および酢酸濃度の変化を Fig. 4 に示す。

メタノールの初濃度は約 2.4 g/kg であり、これ

は水-メタノール系の気液平衡データ<sup>11)</sup>を適用すると液体濃度と気体濃度が直線関係にある範囲にはいり、

$$y = 6.7x$$

x: 液中メタノール濃度 [g/kg]

y: 気中メタノール濃度 [g/kg]

であらわされる。したがって、木酢液の重量を w とし蒸発量を  $\Delta w$  g とすると濃度変化量  $\Delta x$  g/kg は

$$\begin{aligned} \Delta x &= x - (x \cdot w - 6.7 \cdot x \cdot \Delta w) / (w - \Delta w) \\ &= 5.7 \cdot x \cdot \Delta w / (w - \Delta w) \end{aligned}$$

で表わされる。この関係を用いて逐次計算により重量減少と濃度変化を求めた。実測値と計算値を Fig. 4 に示したが両者はよく一致した。

#### 4. 考 察

微生物を利用して木酢液を菌体たん白 (SCP) など有用な物質に変換する方法の可能性を求めるための基礎的な実験を行った結果、次のことが明らかになった。

1) 酢酸を資化する酵母の中に、木酢液中でも増殖するものがあることを確認した。しかし、木酢液中には酵母の増殖を阻害する物質も含まれている

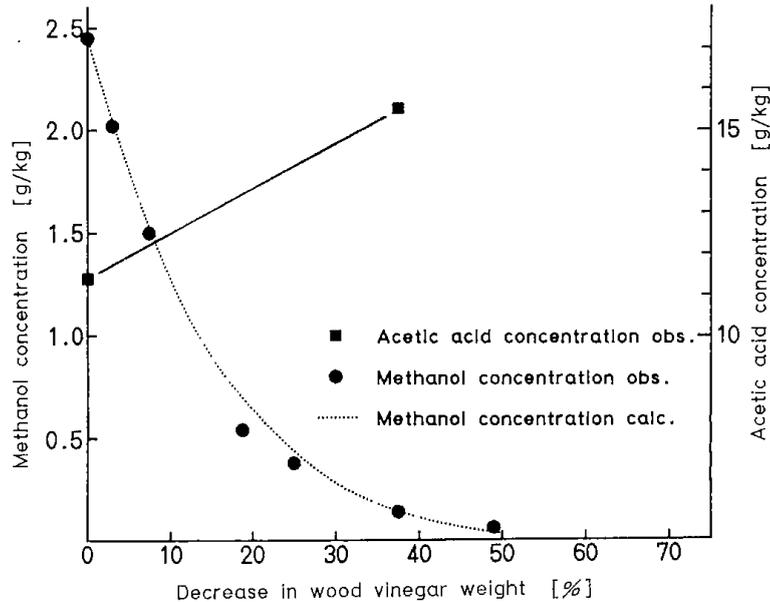


Fig. 4 Behavior of methanol and acetic acid during vaporization of wood vinegar

ため希釈する必要がある。このため液中の酢酸濃度は0.1%程度に低下し生産効率が極めて低くなることから見て、酢酸を資化して増殖した菌体を回収して菌体たん白などとして利用することは無理であると思われる。したがって、効率良く木酢液を利用するためには菌の増殖を阻害している物質の除去あるいはより耐性の強い菌株の探索が必要になりさらに検討を要する。

2) 木酢液中のメタノールを除去するため、メタノールを唯一の炭素源として生育する菌を利用する方法を検討した結果、この菌を活性化するためには木酢原液を希釈する必要があることがわかった。したがって、希釈木酢液のメタノール除去法としては有効な方法であると思われる。

3) 木酢原液を常温において放置し蒸発させた場合には揮発度の大きいメタノールの蒸発量が多く、揮発度の小さい酢酸の蒸発量が少ないため木酢液中のメタノール濃度は減少し酢酸は濃縮される。したがって、木酢液中の酢酸成分の利用を目的としメタノールなど生体にとって毒性のある低沸点成分を除去するためには、木酢液を開放タンクに貯蔵することでメタノール濃度を低下させることができる。通常、低沸点分の除去法としては蒸留法が考えられるが省エネルギーの観点から見て自然蒸発法は有効である。なお、蒸発による減少重量を測定することによりメタノール濃度は計算により求めることができる。

以上、木酢液を原液の濃度で微生物により改質あるいは菌体たん白などに変換する方法は微生物類への阻害効果のため実用的には困難であることがわかり、むしろこの阻害効果を利用する方法を検討することにより、新しい利用法が見出だされる可能性がある。

一方、阻害の影響を避けるために木酢液を希釈して増殖基質に用いると濃度が低いことにより物質回収は効率が低くなる。したがって、希釈木酢液はその成分の生物への活性化作用などを明らかにすることが用途開発の上で重要であると考えられる。

#### 付 記

本研究は、科学技術振興調整費による受託研究制度により下川ふるさと興業協同組合からの受託研究として行われたものである。

#### 引用文献

- 1) 芝本武夫, 栗山 旭:「木材炭化」, 朝倉書店 (昭和31年2月)
- 2) 三浦正勝, 西崎寛樹, 田中龍太郎, 夜久富美子: 木材誌, 28 (10), 649 (1982)
- 3) 三浦正勝, 西崎寛樹, 加我晴生: 木材誌, 28 (11), 727 (1982)
- 4) M. Yatagai and G. Unrinin: MOKUZAI GAKKAISHI, 33 (6) 521 (1987)

- 5) 木酢液利用に関する特別研究報告書, 科学技術庁研究調整局, 昭和41年3月
- 6) 特公昭47-10973
- 7) 特開昭52-117770
- 8) 特公昭50-15709
- 9) 特公昭40-8280
- 10) 東京大学農学部農芸化学教室編: 「実験農芸化学(下)」, p.203~208, 朝倉書店(1983)
- 11) 化学工学協会編: 「化学工学便覧」, p.591, 丸善(1978)

---

**Abstract**

---

## A basic examination on reforming and utilization of wood vinegar

Koji IKEDA, Yuji YOKOTA,  
Masakatsu MIURA and Shigenobu TANAKA

Wood vinegar which is the by-product of the larch charcoal process was investigated from the viewpoint of efficient utilization. Selection of microbial strain which acts on wood vinegar, microbial growth on wood vinegar and measurement of concentration change of wood vinegar constituent were conducted.

The results show that some microbial strain can grow by utilizing acetic acid or methanol in diluted wood vinegar but not in raw wood vinegar. So the raw wood vinegar is preferable to be utilized as an inhibitor to living things.

On the other hand, recovery of the diluted substance produced from diluted wood vinegar becomes very inefficient. It is important to study the effect of wood vinegar constituent on living things for the application of wood vinegar in diluted state to living things.

## 2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール錯体とEDTAとの配位子置換反応の速度差を利用するカドミウム(II)の定量

中川 孝一, 緒方 敏夫, 原口 謙策

水溶性高感度発色試薬, 2-(5-ブロモ-2-ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール(5-BrPAPS)の錯体とEDTAとの配位子置換反応における吸光度の時間変化からカドミウムを定量する方法を検討した。鉛(II)およびマンガン(II)錯体の反応速度はカドミウム(II)の速度と近く, マスクする必要がある。また, 高濃度の鉄(II), 銅(II), 亜鉛(II), ニッケル(II)およびコバルト(II)が共存すると反応系の全吸光度が大きくなり, 測定精度を低下させる。本報ではタイロンおよびジメチルグリオキシムをマスク剤としてこれら金属イオンの影響を除いた。酢酸イオン, 硝酸イオン, 炭酸イオン, ハロゲン化物イオンなどの陰イオンは影響を与えない。本法により  $30 \mu\text{g}/50 \text{cm}^3$  程度の鉛(II), マンガン(II), 鉄(II), 銅(II), 亜鉛(II), ニッケル(II), コバルト(II)と共存する  $1 \mu\text{g}/50 \text{cm}^3$  程度の微量カドミウム(II)を簡単, 迅速に定量できる。

### 1. 緒言

配位子置換反応の速度差を利用する方法は金属イオンの定量分析においても簡単, 迅速な方法として広く用いられ<sup>1-3)</sup>, 著者らもヘテロ環アゾ化合物錯体とEDTA類縁体との配位子置換反応系により, 各種金属イオンの単独<sup>4,5)</sup>, あるいは多成分同時定量法<sup>6-9)</sup>を提案した。これらの方法は通常の平衡論的手法に比べ, 妨害化学種も少なく, マスキングや予備的分離操作も大幅に省略できる。しかし, 共存金属イオンが極端に高濃度の場合, 必要な錯形成剤量の増加, 吸光度の著しい増加などにより目的成分の定量精度の低下をきたす。

本報では高感度比色試薬, 2-(5-ブロモ-2-

ピリジルアゾ)-5-(N-プロピル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール(5-BrPAPS)<sup>10)</sup>の金属錯体とEDTAとの配位子置換反応の速度の差を利用して微量カドミウム(II)を定量する際の多量に共存する妨害イオンの影響の除去法について検討した結果を報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試薬

5-BrPAPS, EDTA, 1, 2-ジヒドロキシベンゼン-3, 5-ジスルホン酸(タイロン)は市販品を水に溶解してそれぞれ  $2.5 \times 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$ ,  $1.0 \times 10^{-1} \text{mol dm}^{-3}$ の保存溶液とした。ジメチルグリオキシムは市販品をメタノールに溶解し  $2.0 \times 10^{-1} \text{mol dm}^{-3}$  保存溶液とした。カドミウム(II)および亜鉛(II)は高純度金属(99.999%以上)を過塩素酸に溶解した。その他の金属は硝酸塩, あるいは塩酸塩を過塩素酸に溶解して保存溶液を調製した。金属イオン濃度はすべて  $1.0 \times 10^{-2} \text{mol dm}^{-3}$  とし, EDTA 滴定法により標定した。また過塩素酸濃度は  $0.1 \text{mol dm}^{-3}$  とした。その他の試薬は市販特級品を用いた。

#### 2.2 装置

実験には以下の装置を使用した。ユニオン技研製ストップフロー分光光度計 RA-601 型, バリアンケリー自記分光光度計 219 型, 東亜電波製 HM-20B 型 pH メーター, ハーケ製 NB-22 型循環恒温水槽, 日立製 20PR-52 型高速遠心分離機, バーンステッド製純水製造装置。

#### 2.3 実験方法

反応速度の測定条件, 測定方法は既報<sup>4)</sup>と同様に

した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 5-BrPAPS 錯体の生成及び極大吸収波長

5-BrPAPS 錯体の生成量と pH の関係については一部既に報告されているが<sup>11)</sup>, カドミウムについては調べられていないので検討した。その結果, 錯体の極大吸収波長は 554 nm であり, pH 9.0 ~ 10.5 で最大一定の吸光度を示した。この時のみかけのモル吸光係数は  $1.3 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$  である。

#### 3.2 反応速度と pH, EDTA, 5-BrPAPS 濃度との関係

5-BrPAPS のカドミウム錯体と EDTA との配位子置換反応速度と pH との関係を図. 1 に, EDTA 濃度との関係を図. 2 に, また 5-BrPAPS

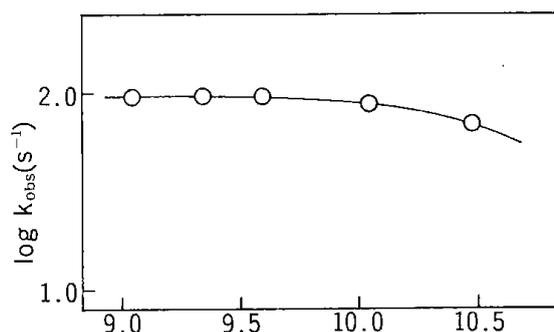


Fig. 1 Relation between  $k_{\text{obs}}$  and pH  
Cd(II);  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , EDTA;  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , 5-BrPAPS;  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
Temp.; 25°C,

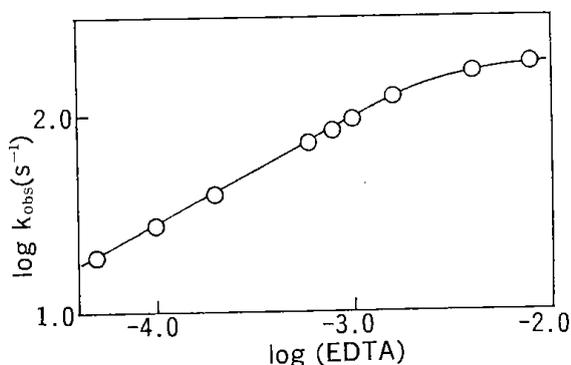


Fig. 2 Relation between  $k_{\text{obs}}$  and EDTA concentration  
Cd(II);  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH9.50,  
5-BrPAPS;  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ , Temp.; 25°C,

濃度との関係を図. 3 に示す。これらの結果からみて, 反応機構はかなり複雑なことが示唆される。とくに, 5-BrPAPS 濃度が  $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  以上では 5-BrPAPS 濃度の増加とともに  $k_{\text{obs}}$  が急激に小さくなり, この濃度領域では逆反応の寄与が大きくなるものと考えられる。しかし, 反応速度の測定条件を一定に保てば, カドミウムの分析には問題がないと思われるので以下の実験では pH9.5, EDTA 及び 5-BrPAPS 濃度をそれぞれ  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  及び  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  とした。

#### 3.3 5-BrPAPS 錯体の配位子置換反応速度

pH 9.5 における各種金属の 5-BrPAPS 錯体と EDTA との配位子置換反応の条件速度定数の測定結果を Table 1 に示す。マンガン (II) の速度定数はカドミウム (II) のその 2 倍程度であり, そのままではカドミウムの定量に影響を与える。鉛 (II)

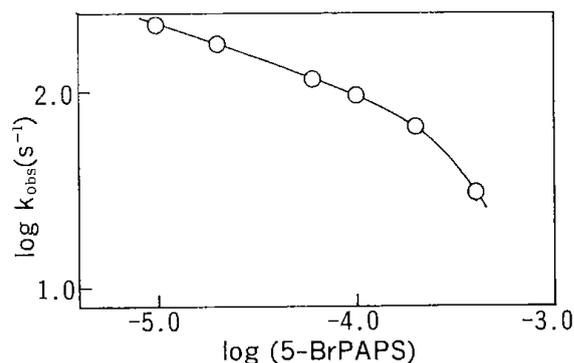


Fig. 3 Relation between  $k_{\text{obs}}$  and 5-BrPAPS concentration  
Cd(II);  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ , EDTA;  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ , pH9.50, Temp.; 25°C,

Table 1 Conditional rate constants of ligand substitution reactions

Metal ion	$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$	Metal ion	$k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$
Cd(II)	$9.6 \times 10$	Pb(II)	$> 10^3$
Mn(II)	$2.1 \times 10^2$	Ni(II)	$< 10^{-5}$
Zn(II)	$8.8 \times 10^{-1}$	Co(III)	$< 10^{-5}$
Cu(II)	1.3	Fe(III)	$< 10^{-5}$

Metal ion;  $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$   
EDTA;  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$   
5-BrPAPS;  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$   
Temp.; 25°C, pH9.54

は反応が著しく速く、カドミウムの定量には影響がないと考えられたが、実際にはわずかながら初期吸光度の変動の原因となり誤差を与える。一方、反応の遅い銅(II)、亜鉛(II)、ニッケル(II)、コバルト(II)、鉄(III)はカドミウムの定量には直接影響しない。しかし、これらが多量に共存すると5-BrPAPS錯体による吸光度が増大し、ストップフロー法による吸光度の時間変化の測定が困難になる。従ってこれらの金属イオンが多量に共存する試料のカドミウムを定量する場合、これらを除去するかマスキングする必要がある。

### 3.4 共存イオンのマスキング及び分離法

共存イオンのうちマンガン(II)、鉛(II)、鉄(III)のタイロンによるマスキングを試みた。500  $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$  程度のこれら金属イオンは0.1 mol dm<sup>-3</sup>のタイロン溶液2 cm<sup>3</sup>でマスクされた。このときカドミウム錯体の吸光度の変化は無視できるほど小さい。また、反応速度に対する影響は見られなかった。ニッケル(II)、コバルト(II)はジメチルグリオキシムによってマスキングした。しかし、これらが300  $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ 以上共存する場合、ジメチルグリオキシム錯体の沈殿が生ずる。そこでこのような場合は10,000 r. p. m.で5分間遠心分離して沈殿を除き、その上澄液を分析に供した。

### 3.5 定量操作

これまでの実験結果をもとに定量操作を以下のように定めた。33  $\mu\text{g}$ 以下のカドミウムを含む試料溶液を採り、必要ならマスキング剤としてジメチルグリオキシム溶液1 cm<sup>3</sup>、タイロン溶液2 cm<sup>3</sup>を加え、1 mol dm<sup>-3</sup>の炭酸ナトリウム及び塩酸を用いてpHを9.50に調整した後、 $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>の5-BrPAPS溶液を5 cm<sup>3</sup>加えて錯体を生成させ、水で希釈し全量を50 cm<sup>3</sup>とする。この溶液とpH 9.50、 $2 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>のEDTA溶液とをストップフロー装置で反応させ、反応開始後450 ms間の554 nmにおける吸光度の時間変化を測定、記録する。Fig. 4に例示するように反応曲線の100 ms以降の直線部分を反応時間0に補外し、反応開始前のカドミウム錯体の吸光度を求める。この吸光度をもとに、あらかじめ作成したカドミウムの検量線から濃度を求める。

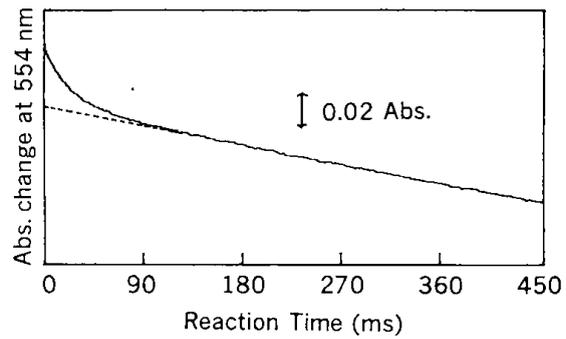


Fig. 4 Typical reaction curve for the determination of cadmium(II)  
EDTA;  $1.0 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-1</sup>  
5-BrPAPS;  $1.0 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-1</sup>  
Cd(II); 1.69  $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ , pH; 9.52, Temp; 25°C

### 3.6 合成試料の分析

種々の金属イオンの共存するカドミウムの合成試料を分析した結果をTable 2に示す。カドミウム濃度1~33  $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ の範囲で精度よく定量できた。なお、陰イオンの影響についても検討したが、酢酸、過塩素酸、炭酸、硝酸、硫酸、塩化物、臭化物の各イオンはそれぞれ $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>共存しても影響はなかった。

## 4. 結 語

反応速度の差を利用する金属イオンの分析法は共存イオンの分離やマスキング操作が大幅に省略できる簡便、迅速なすぐれた方法である。しかし、速度差が十分でない場合や、発色試薬と錯体を生

Table 2 Determination of Cd(II) in the presence of Mn(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Fe(III)

Cd(II) Taken ( $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ )	Cd(II) Found* ( $\mu\text{g}/50\text{ cm}^3$ )
32.8	32.8 $\pm$ 0.3
21.8	22.1 $\pm$ 0.5
10.9	10.9 $\pm$ 0.2
4.37	4.33 $\pm$ 0.14
2.19	2.18 $\pm$ 0.19
1.09	1.13 $\pm$ 0.08

\* 95% Confidence limits (n=5)

Mn(27.5  $\mu\text{g}$ ), Pb(41.4  $\mu\text{g}$ ), Zn(13.1  $\mu\text{g}$ ), Cu(12.7  $\mu\text{g}$ ), Ni(29.3  $\mu\text{g}$ ), Co(29.5  $\mu\text{g}$ ), Fe(59.8  $\mu\text{g}$ ).

成する共存金属イオンが極端に多い場合は、これらを分離したり、マスクングしなければならない。本報では5-BrPAPSとEDTAを用いる配位子置換反応によるカドミウムの定量法とともに、カドミウムの定量に及ぼすほど多量に共存する鉄(III)、マンガン(II)、コバルト(II)、ニッケル(II)、鉛(II)などの妨害を除去する方法を提案した。本報の方法は既に報告したTANを用いるカドミウムの定量法<sup>9)</sup>に比べ、約2倍の感度をもち、また界面活性剤を使用しなくともよいなどの利点がある。

#### 引用文献

- 1) H. B. Mark, Jr. and G. A. Rechnitz; "Kinetics in Analytical Chemistry", Interscience, New York, 1968
- 2) D. Perez-Bendito; *Analyst* (London), **109**, 891 (1984)
- 3) 伊藤三郎, 緒方敏夫, 原口謙策, 中川孝一: 北海道工業開発試験所報告, 第30号 (1983)
- 4) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一: *分析化学*, **27**, 334 (1978)
- 5) 中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策, 伊藤三郎: 同上, **29**, 319 (1980)
- 6) 原口謙策, 伊藤三郎: 同上, **24**, 405 (1975)
- 7) 伊藤三郎, 原口謙策, 中川孝一, 山田勝利: 同上, **26**, 554 (1977)
- 8) 中川孝一, 緒方敏夫, 原口謙策, 伊藤三郎: 同上, **30**, 149 (1981)
- 9) 中川孝一, 緒方敏夫, 伊藤三郎, 原口謙策: 北海道工業開発試験所報告, 第44号, p.9 (1987)
- 10) T. Makino, M. Saito, D. Horiguchi and K. Kina; *Chim. Acta*, **120**, 127 (1982)
- 11) D. Horiguchi, M. Saito, K. Noda and K. Kina; *Anal. Sci.*, **1**, 461 (1985)

---

Abstract

---

Kinetic Determination of Cadmium (II)  
with the Ligand Substitution Reaction  
between 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-  
(N-propyl-N-sulfopropylamino)  
phenol complexes and EDTA

Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA  
and Kensaku HARAGUCHI

A simple and rapid determination method of cadmium (II) based on the difference of the rate of the ligand substitution reaction between 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino) phenol (5-BrPAPS) chelates and EDTA has been described. Lead (II) and manganese (II) interfere the determination because the difference of the reaction rates of these metal chelates are insufficient compared to that of cadmium (II) chelate. Large amount of iron (III), copper (II), zinc (II), nickel (II) and cobalt (II) also interfere the determination of cadmium (II) because their 5-BrPAPS chelates increase the overall absorbance of the sample. These interferences were eliminated by adding tiron and dimethyl-glyoxime as masking agents. Cadmium (II) up to  $1 \mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$  can be determined by the proposed method even in the presence of around  $300 \mu\text{g}/50 \text{ cm}^3$  of lead (II), manganese (II), iron (III), copper (II), zinc (II), nickel (II) and cobalt (II). Anions such as acetate, nitrate, carbonate, chloride and bromide have no interference.

# Sintering of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fine Powders Produced from Rice Husk Char

Yoshinobu Ueda, Katsuyoshi Shimokawa, Itsuma Sekiguchi,  
Sogo Sayama, Junichi Kawabata and Sanguan Taungbodhitham<sup>1</sup>

## Synopsis ;

Fine powders of  $\beta$ -SiC and  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were synthesized from rice husk char (RHC). RHC was prepared by heat treatment of rice husks at 500°C in a N<sub>2</sub> stream.  $\beta$ -SiC was produced by the heat treatment of RHC at 1550°C in an Ar stream, and  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at 1550°C in a N<sub>2</sub> stream. Using these powders sintering tests were conducted by hot pressing method. It was possible to compact them by sintering these powders at lower temperature by about 200°C compared with conventional commercial powders.

## 1. INTRODUCTION

Rice husk is a silica rich celluloseous substance. Therefore, rice husk ash (RHA) which is produced by burning rice husk in an oxygen rich atmosphere contains more than 87 wt% of silica. Because rice husk is a mixture of organic material and inorganic material, it is possible to produce rice husk char (RHC) containing a mixture of carbon and amorphous silica, with a heat treatment of rice husk in an inert gas. Since the raw material rice husk has a microstructure dispersing silicious substance and celluloseous substance, RHC also is a mixture of fine particles of carbon and amorphous silica. And since it contains a small amount of impurities such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, it is expected that these impurities will enhance the sintering process.

As presented in our previous paper, from RHC it was possible to produce SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fine powder readily by heat treatment in atmospheres Ar and N<sub>2</sub>, respectively<sup>1)</sup>. In this paper using those powders, sintering tests were made by the hot pressing method, and the mechanical properties of sintered materials were discussed.

## 2. PROPERTIES OF RHC AND RHA

The general chemical composition of RHA is SiO<sub>2</sub> : 87~97%, C : O~, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 0.2, K<sub>2</sub>O : ~0.8, Na<sub>2</sub>O : 0.1, CaO : ~0.5, MnO : ~0.1, MgO : 0.1, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ~0.2, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ~0.6.

In this experiment RHC was produced by the following procedure ;

- (1) Grinding of rice husk with a vibration mill.
- (2) Heating of ground rice husk at 500°C in a stream of N<sub>2</sub> for 1 hr.
- (3) Trapping of evolved moisture and tar.

---

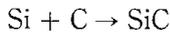
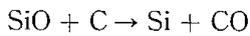
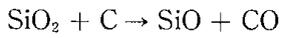
<sup>1</sup> Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Hatyai Campus, Songkhla 90112, THAILAND

From 100 g of rice husk the yield of RHC was about 40 g by a one batch process using a 1 liter vessel. Fig. 1 shows X-ray diffraction results of heat treated material of rice husk, at 250~900°C in air and N<sub>2</sub> atmosphere for 1 hr. RHC treated in N<sub>2</sub> was amorphous even after heated at 900°C. Contrary to this, the crystallization of RHC began at 800°C in air, and at 900°C peaks of  $\alpha$ -cristobalite and  $\alpha$ -tridymite were clearly seen.

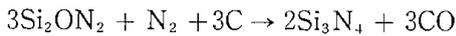
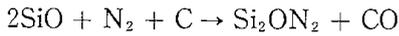
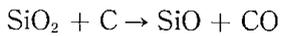
### 3. REACTION OF RHC AT HIGH TEMPERATURE

The reaction tube of the horizontal tube furnace was 28 mm inner diameter and 1 m long, and the maximum temperature of 1800°C could be attained. From around 1500°C, generally, the simplified RHC (mixture of SiO<sub>2</sub> and C) reactions were assumed to take place in carrier gas Ar and in reaction gas N<sub>2</sub>. The details of the reaction mechanism had been reported in references<sup>2,3)</sup>:

(1) in Ar stream :



(2) in N<sub>2</sub> stream



After the reaction, the unreacted excess carbon was removed by burning at 650°C in air.

### 4. PRODUCTION OF SiC

To produce 1 mol SiC from 1 mol SiO<sub>2</sub>, 3 mol C is required. Since the mole ratio C/SiO<sub>2</sub> of RHC is about 5.8, it seems that C is sufficient to proceed above reactions.

Fig. 2 shows X-ray diffraction results of the reaction product yielded at 1500~1550°C by changing the gas flow rate from 0 to 50 ml/min. At 1500°C in a static gas state, a larger part

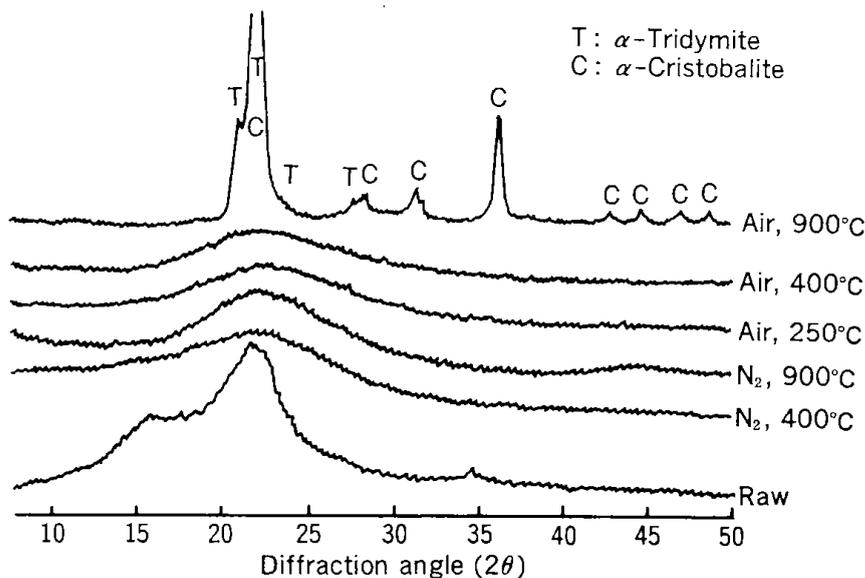


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of rice husk char and ash.

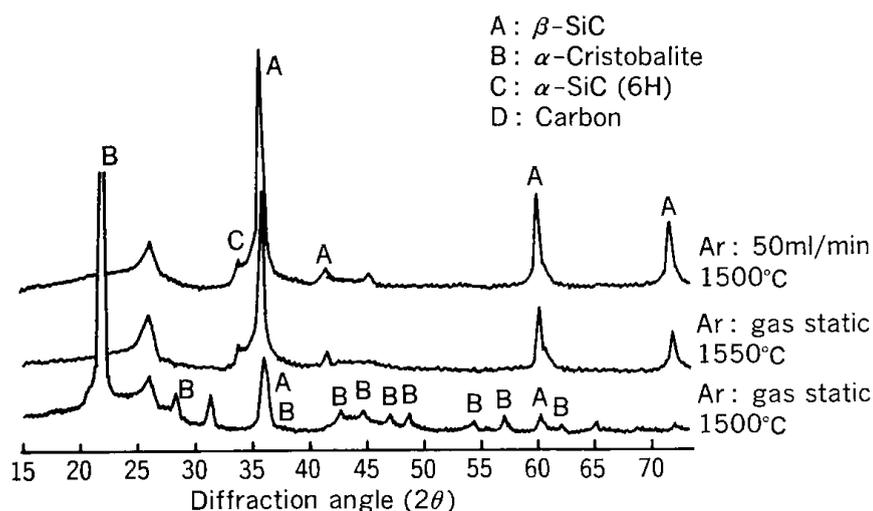


Fig. 2 X-ray diffraction of SiC produced from rice husk

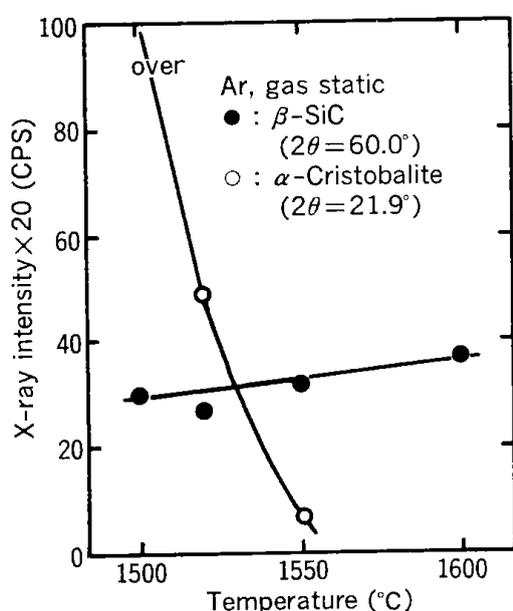


Fig. 3 Influence of reaction temperature for the production of SiC from rice husk

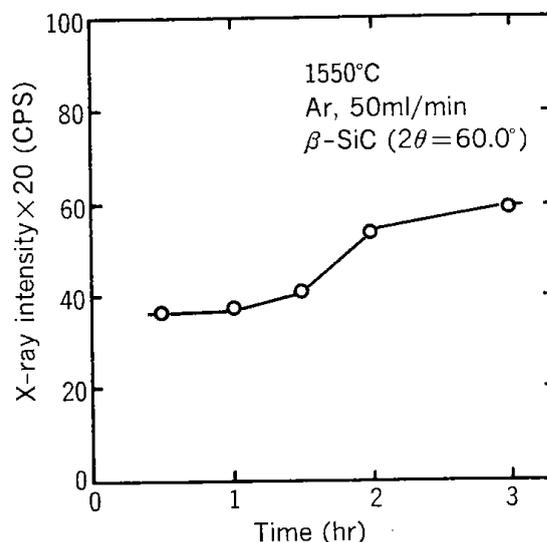


Fig. 4 Influence of reaction time for the production of SiC from rice husk

of  $\text{SiO}_2$  component crystallized to  $\alpha$ -cristobalite. At the same temperature of  $1500^\circ\text{C}$  in Ar gas flow rate of 50 ml/min,  $\beta$ -SiC was produced. At  $1550^\circ\text{C}$ , in static gas state,  $\beta$ -SiC was also produced effectively. Fig. 3 shows the effect of reaction temperature on the reaction product  $\beta$ -SiC and  $\alpha$ -cristobalite in static gas state. The amount of products is compared by the X-ray intensity ( $\text{Cu } k\alpha$ ) of the products,  $60.0^\circ$  for  $\beta$ -SiC and  $21.9^\circ$  for  $\alpha$ -cristobalite, respectively. At a temperature higher than  $1550^\circ\text{C}$  only  $\beta$ -SiC was produced,  $\alpha$ -cristobalite was not produced.

Fig. 4 shows the effect of the reaction time on the production of  $\beta$ -SiC. The amount of Ar gas supplied was 50 ml/min and the reaction temperature was  $1550^\circ\text{C}$ . At the short reaction time of 0.5 hr the peak intensity of  $\beta$ -SiC was relatively high. It suggests that the reaction take place in a relatively short period but it must be recognized that the time

required to reach the reaction temperature of 1550°C from room temperature was set at 2 hr. From Fig. 4, the time 2 hr is supposed to be sufficient to complete the crystallization of  $\beta$ -SiC at 1550°C.

## 5. PRODUCTION OF $\text{Si}_3\text{N}_4$

Fig. 5 shows the X-ray diffraction results of the reaction product yielded at 1520°C in the  $\text{N}_2$  gas stream of 0, 10, 100 ml/min and reaction period of 2 hr. In static gas state the reaction product was a mixture of  $\alpha$ -cristobalite,  $\text{Si}_2\text{ON}_2$  and  $\beta$ -SiC. With a small volume of  $\text{N}_2$  gas stream the main product was  $\text{Si}_2\text{ON}_2$ , and  $\alpha$ -cristobalite disappeared. At  $\text{N}_2$  100 ml/min the main product was  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  with a small amount of  $\beta$ -SiC and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . It is considered that to produce  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  the temperature 1520°C was somewhat low in this case because  $\alpha$ -cristobalite remained at a static state.

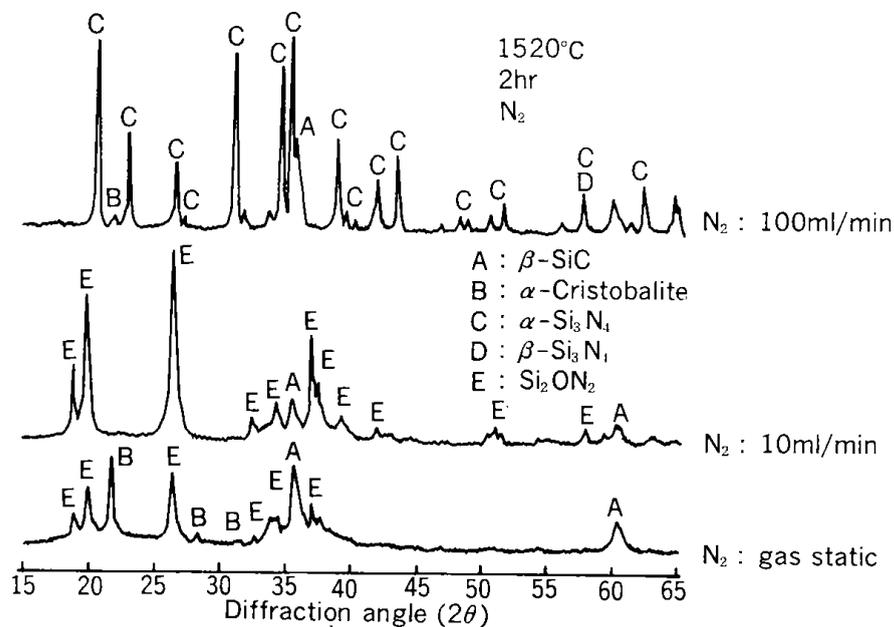


Fig. 5 Influence of reaction gas for the production of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from rice husk

## 6. SINTERING TESTS

### 6. 1 Equipment

Using a hot press equipment (30×30 mm square) sintering tests of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  fine powder produced from RHC were conducted. These fine powder was produced using an enlarged scale horizontal tube furnace with a reaction tube (alumina) of an inner diameter of 50 mm. RHC was placed on a mullite boat and placed at the center of the reaction tube. Under the gas ( $\text{Ar}$  or  $\text{N}_2$ ) stream of 300 ml/min (1.56 cm/sec), the temperature was increased in 2 hr to reach the reaction temperature 1550°C and maintained for 2 hr at 1550°C. From 20 g RHC the weight of the product yielded was about 8 g in one batch. The main component of SiC powder produced was  $\beta$ -SiC, and of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder was  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . The chemical composition (elements) of the products is shown in Table 1. The richness of oxygen suggests the existence of  $\text{SiO}_2$  components.

**Table 1** Ultimate analysis of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders (wt%)

Sample Element	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Si	57.6	50.1
C	22.9	2.9
P	0.12	0.10
K	0.10	0.07
Ca	0.61	0.56
Mn	0.01	0.01
Mg	0.04	0.03
Fe	0.31	0.17
Al	0.86	0.50
O	5.6	5.9
N	0.4	28.4

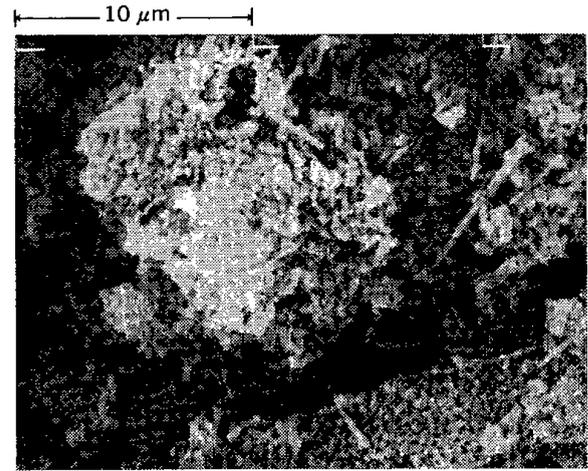


Photo. 1 SEM image of  $\beta$ -SiC

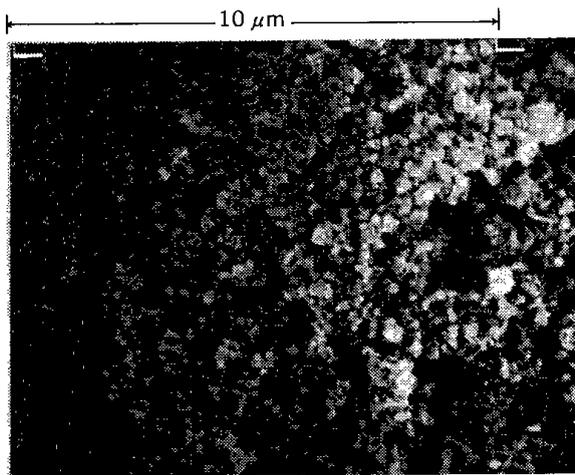


Photo. 2 SEM image of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

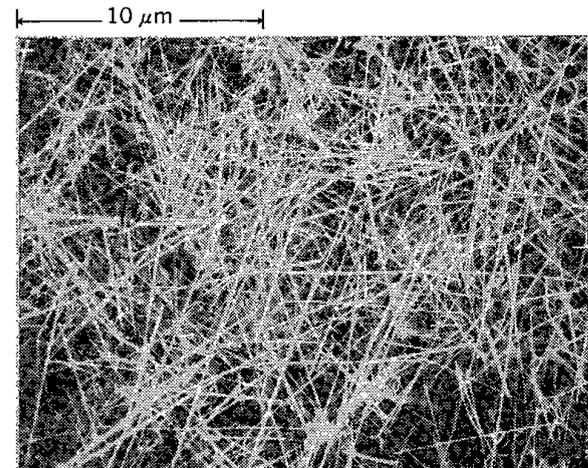


Photo. 3 SEM image of  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whisker

## 6. 2 SEM observations

Photo. 1 shows  $\beta$ -SiC sub-micron powder. Photo. 2 shows  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sub-micron powder. Photo. 3 shows  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> whiskers produced on the surface of the sample placed on a boat. On the other hand, when Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders were produced at 1600°C, recrystallization took place and the particle size increased (Photo. 4).

## 6. 3 Preliminary tests

Because there is no report about the sintering test of ceramic powder produced from RHC, a preliminary test was conducted in order to find the availability of the powders for sintering materials.

### 6. 3. 1 Powder sample preparation

Before sintering, SiC powder was pre-treated by the following process. The adopted

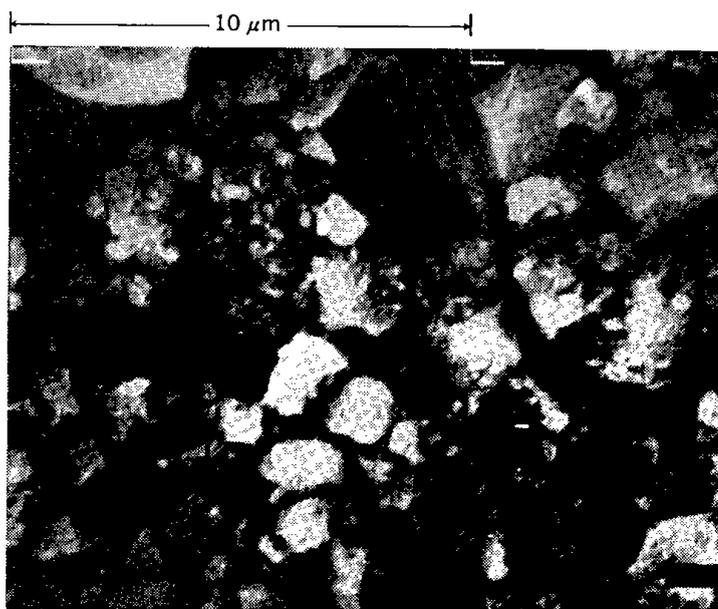


Photo. 4 SEM image of  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  grown particle

conditions for the preparation of 30 g of SiC powder from RHC were: ① a solution of benzene (or hexan) and aluminum-iso-propoxide (corresponding to 12 g of sintering promoting components reagent) 300 ml was made, ②  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (surface layer of isopropoxide) was removed by filtration, ③ SiC powder was mixed with the solution, ④ SiC contained  $\text{Al}_2\text{O}_3$  component was cured by ultra-sonic vibration equipment, ⑤ alcohol component was removed by evaporation at  $60^\circ\text{C}$ , and ⑥ the mixture of SiC powder was calcined at  $600^\circ\text{C}$  to decompose alcoxide.

The pre-treated powder was used for the sintering materials.

Table 2 Results of sintering tests by hot press

Run	Powder	Additives	Atmosphere	Pressure (kg/cm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	Time (hr)	Apparent Density (g/cm <sup>3</sup> )	Relative Density (%)	Bending Strength (kgf/mm <sup>2</sup> )
1	SiC	10% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$	300	2000	1	2.93	91.3	
2	SiC	non.	Air	200	2200	1	2.14	66.7	
3	SiC	10% $\text{Al}_2\text{O}_3$	Air	200	2000	1	3.11	96.9	
4	$\text{Si}_3\text{N}_4$	non.	$\text{N}_2$	300	1800	1	2.04	63.9	
5	$\text{Si}_3\text{N}_4$	non.	$\text{N}_2$	300	2000	1	2.55	80.0	
6	$\text{Si}_3\text{N}_4$	5% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$	300	1750	1	3.05	96.2	
7	$\text{Si}_3\text{N}_4$	5% $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$	300	1800	1	3.10	97.8	61.1
8	SiC	5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$	300	2000	1	3.03	94.4	
9	SiC	5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{N}_2$	300	1900	1	3.16	98.4	54.8

### 6. 3. 2 Sintering

A half of the powder (15 g) was used for the sintering test of the SiC in air and the remaining 15 g was used for the test in N<sub>2</sub> atmosphere. The condition and results of the SiC test is shown in Table 2(Run 1~3). In the sintering test of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, powder without the addition of a reagent was used. The condition and results of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> test is also shown in the Table (Run 4 and 5).

### 6. 3. 3 Results

In the case of SiC, the higher temperature (2200°C) is not satisfactory because of the pore generation in the sintered material. The mechanism of the pore generation is not clear at present. Air atmosphere type hot press (sealed by graphite) was favorable compared with that in N<sub>2</sub>. In the case of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, the higher temperature was favorable in N<sub>2</sub> atmosphere. In both cases the relative density was insufficient (more than 98 % was desirable).

Fig. 6~10 shows the shrinkage of the packed powder samples and the temperature profile during the hot pressing. From the Figs., notable phenomena was that the shrinkage was relatively high, 10~20 mm. The reason is discussed as follows ;

Photo. 5 shows the SEM picture of pre-treated powder ( $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), as is evident in the photo., the powder is a mixture of fine particles and whiskers, the ratio is about 60 % and 40 %. Because whiskers were contained in the powder, the packing of those powder is supposed to be bad. As a result, the densification of the sintered piece was not so insufficient as can be seen from the results of the shrinkage curves.

To improve the sintering density it is necessary to break or remove the whiskers before the sintering process.

### 6. 4 Actual tests

On the basis of the preliminary tests, the powder pre-treating process was improved and the actual tests were made.

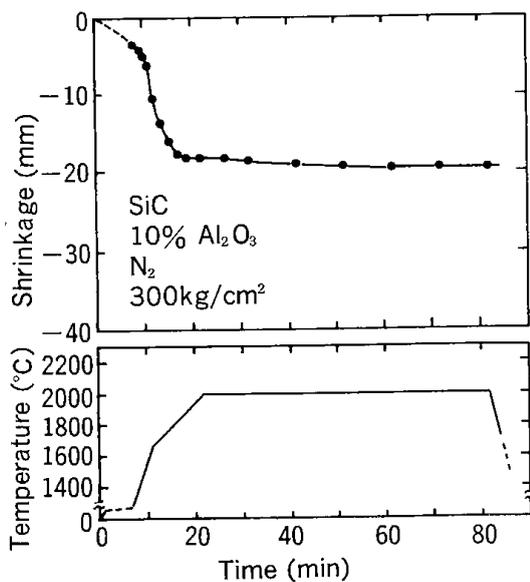


Fig. 6 Temperature and shrinkage profile in the process of SiC production (Run 1)

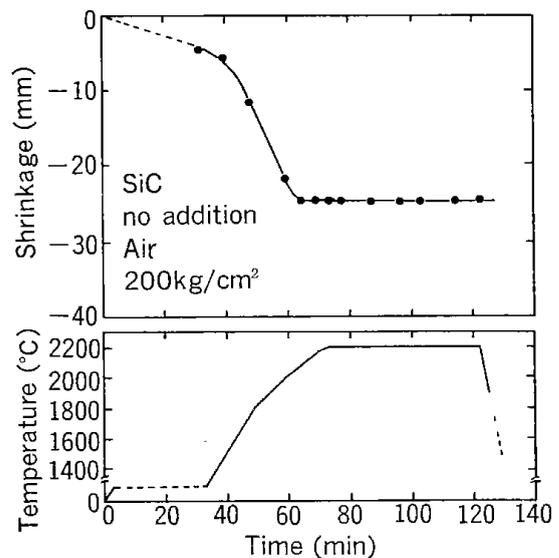


Fig. 7 Temperature and shrinkage profile in the process of SiC production (Run 2)

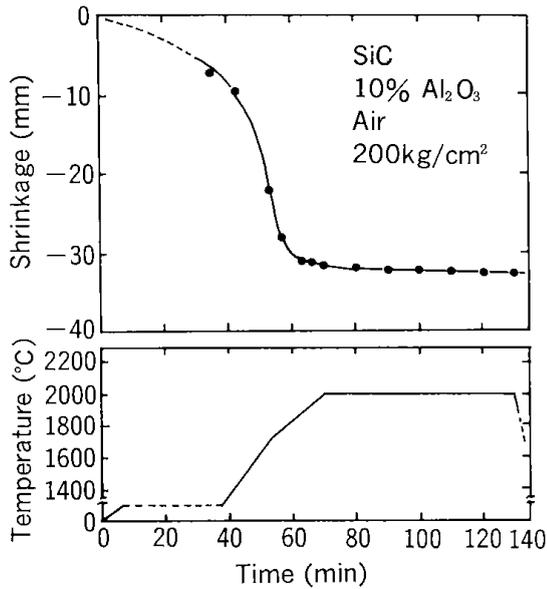


Fig. 8 Temperature and shrinkage profile in the process of SiC production (Run 3)

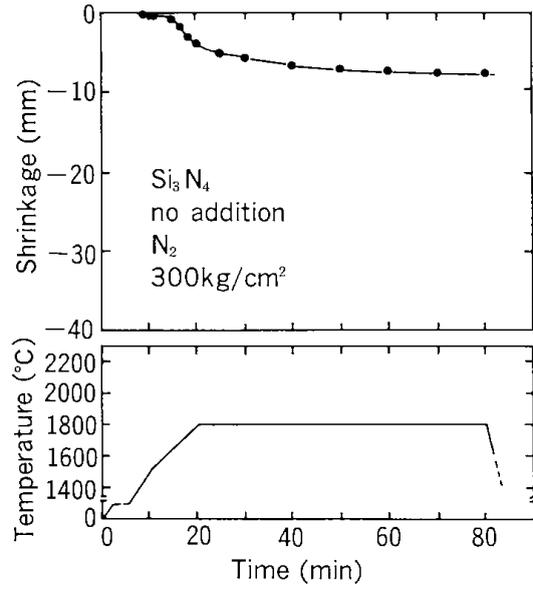


Fig. 9 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  production (Run 4)

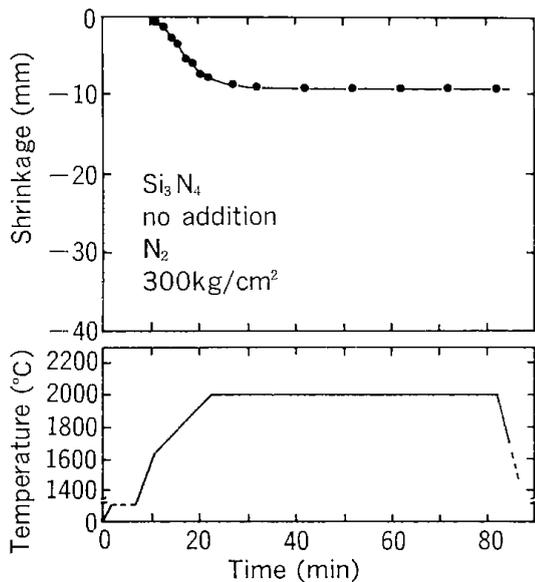


Fig. 10 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  production (Run 5)

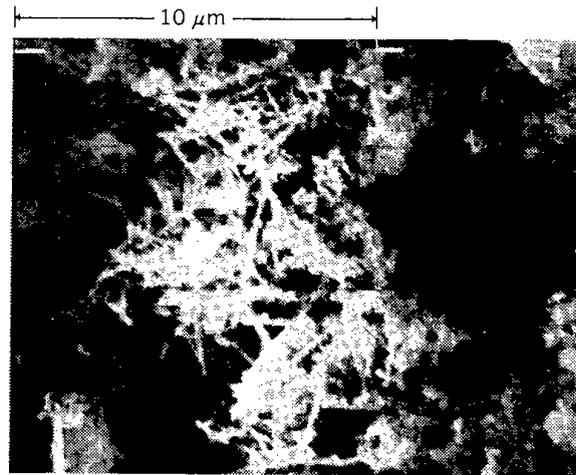


Photo. 5 SEM image of  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  powder and whisker mixture (The image of  $\beta\text{-SiC}$  was almost the same)

#### 6. 4. 1 Powder sample preparation

About 8 g of raw powder SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  were produced from RHC using a horizontal tube furnace (50 mm  $\phi$ ) at 1550°C per one batch. The pre-treatment of the powder was as follows; ① About 50 g of each powder mixed and grinded in a pot with a mortar for homogenization. ② Each powder of 50 g was mixed with 5 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC by a mortar, respectively. ③ The powder mixtures with 200 ml of ethylalcohol were mixed mildly by a rotating pot with a small amount of alumina ball of 10 mm  $\phi$  for 24 hr. ④ The mixture was filtered, dried and screened. The powder was used for the hot press feed.

#### 6. 4. 2 Sintering tests

The results are shown in Table 2 (Run 6~9). In the case of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , the sintering temperature of  $1800^\circ\text{C}$  was found to be favorable and the relative density reached 97.8 %. In the case of  $\text{SiC}$ ,  $1900^\circ\text{C}$  was found to be favorable and the relative density was 98.4 %. These temperatures were relatively low compared with that for ordinary commercial powder (for instance more than  $2000^\circ\text{C}$  for  $\text{SiC}$ ), but the reason is not clear at present.

The reason why the results was improved from those of the preliminary tests is considered to be as follows;

Fig. 11~14 shows the shrinkage and temperature profile during hot pressing. From the results it is clear that the shrinkage is small, amounting to only 2~5 mm. Photo. 6 shows the SEM picture of the pre-treated powder ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ). As clearly seen in the photograph no whiskers can be seen. It is considered that during a mild grinding and mixing process with a pot the whiskers pulverized, and it suggests that the process to decompose the whiskers is not difficult.

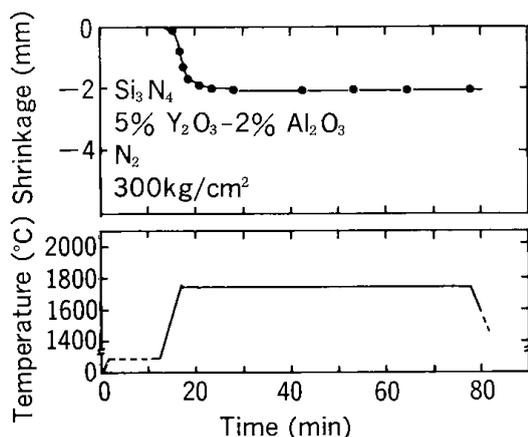


Fig. 11 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  production (Run 6)

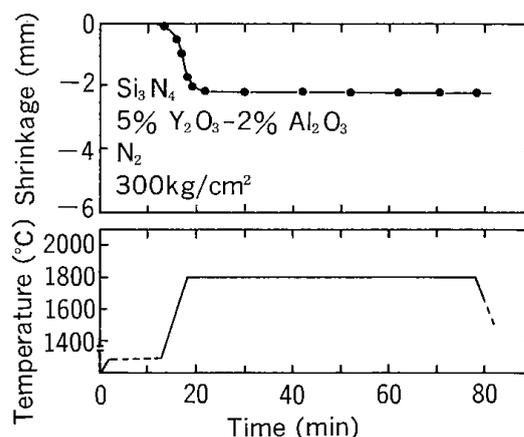


Fig. 12 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  production (Run 7)

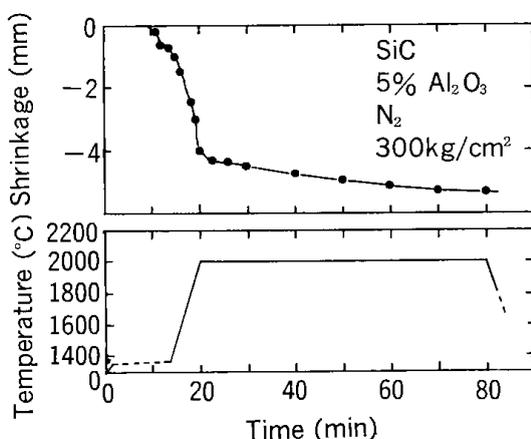


Fig. 13 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{SiC}$  production (Run 8)

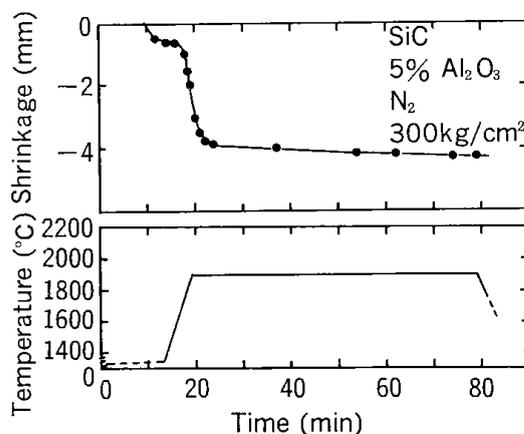


Fig. 14 Temperature and shrinkage profile in the process of  $\text{SiC}$  production (Run 9)

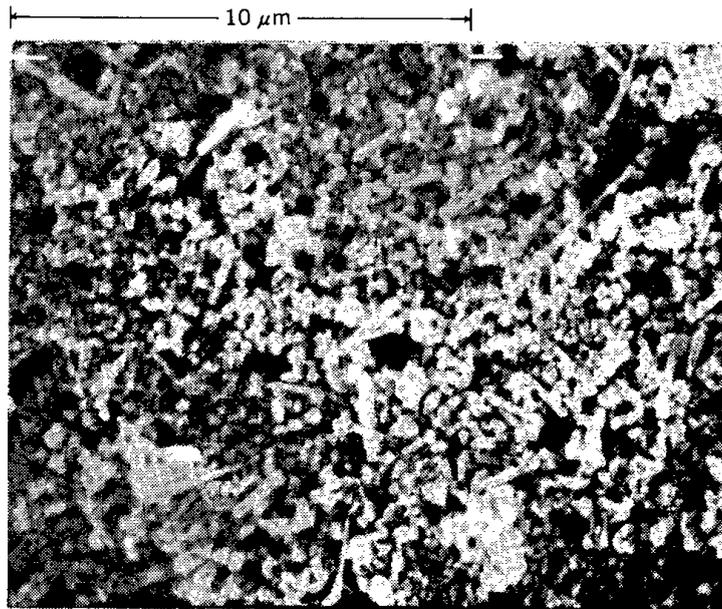


Photo. 6 SEM image of  $\beta$ -SiC powder

#### 6. 5 Mechanical strength of the sintered products

The testing results of the test piece of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and SiC sintered compact pieces are shown in Table 2. The dimension of a specimen is  $4 \times 6 \times 30$  mm.

The bending strength was 61.1 and 54.8 kgf/mm<sup>2</sup> for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Run 7) and SiC (Run 9), respectively. From literature, these values are 70 kgf/mm<sup>2</sup> for  $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>4)</sup> and 65 kgf/mm<sup>2</sup> for SiC<sup>5)</sup>. The strength was measured at room temperature, but these values reveal a certain possibility in the utilization of the sintered materials from RHC.

### 7. CONCLUSION

Using RHC prepared at 500°C in a  $\text{N}_2$  stream as raw material, fine powders of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  were synthesized. The properties of the obtained powders and the result of sintering tests are summarized as follows ;

- (1)  $\beta$ -SiC powder was obtained by the heat treatment of RHC at 1500~1550°C in an Ar stream.
- (2) Dynamic gas flows was found to be favorable for the production of  $\beta$ -SiC compared with static gas atmosphere.
- (3) The time required to attain a high reaction ratio in  $\beta$ -SiC production was about 0.5 hr, and the time for the completion of the reaction was about 2 hr.
- (4)  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder was obtained by the heat treatment of RHC at 1520~1550°C in a  $\text{N}_2$  stream for 2 hr.
- (5) The product in a  $\text{N}_2$  stream was a mixture of main product  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  and a small amount of  $\beta$ -SiC. This suggests that it be possible to produce the mixture of  $\beta$ -SiC and  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  of the desired composition.
- (6) SEM observation revealed that the powders contained a considerable amount of whiskers.
- (7) Hot press sintering tests of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder was conducted. The powders were prepared at 1550°C for 2 hr in an Ar and  $\text{N}_2$  stream, respectively.
- (8) On the sample preparation, grinding using a rotating pot mill with a small amount of ball

was desirable for the pulverizing of whiskers and the mixing with sintering promotion reagents.

(9) The mixed amount of sintering promoting material was fixed at 5 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to SiC and 5 wt%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  + 2 wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{Si}_3\text{N}_4$  in actual sintering tests.

(10) Hot press sintering conditions were pressing load of 300 kg/cm<sup>2</sup>,  $\text{N}_2$  atmosphere, temperature of 1750~1900°C and time of 1 hr.

(11) The optimum sintering temperature for  $\text{Si}_3\text{N}_4$  was 1800°C. The properties of the sintered material were apparent density of 97.8 % and bending strength of 61.1 kgf/mm<sup>2</sup>.

(12) The optimum sintering temperature for SiC was 1900°C. The properties of the sintered material were apparent density of 98.4 % and bending strength of 54.8 kgf/mm<sup>2</sup>.

(13) It became clear that powders of  $\beta$ -SiC and d- $\text{Si}_3\text{N}_4$  are good sintering raw materials because they are reactive sub-micron size particles.

#### Acknowledgements

The authors are most grateful to Dr. S. Umebayashi and Mr. K. Kishi of Government Industrial Research Institute, Kyushu for their valuable guidance. And the authors are also indebted to Japan steel Co., Ltd, Muroran Works for their generous supply of chemical analysis data.

#### References

- 1) K. Shimokawa, S. Sayama and I. Sekiguchi; On the synthesis of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  from rice husk char that will be issued in Reports of the Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
- 2) N. Beacher and R. E. Rosenweig, Amer. Rocket Soc., 31, 532 (1961)
- 3) J. G. Lee and I. B. Cutler, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54, 195 (1975)
- 4) F. F. Lange and J. Amer. Ceram. Soc., 57 [2] 84-87 (1974)
- 5) A. G. Evans and F. F. Lange, J. Mater. Sci., 10, 1659-1664 (1975)

---

北海道工業開発試験所報告  
第 47 号

平成元年3月25日 印刷  
平成元年3月25日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
電話 011 (851) 0 1 5 1  
印刷所 北海道印刷企画株式会社  
札幌市中央区南6条西24丁目  
電話 011 (562) 0 0 7 5

---

# REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

---

## Contents

— (Technical Report) —

Production of slow release type fertilizer from rice husks and dolomitic limestone using the internal heat type fluidized bed reactor ..... (1)

Alberto R. Caballero, Marilyn T. Usita,  
Corazon G. Magpantay, Lourdes A. Manalo,  
Medelyn A. Manalo, Delfin L. Pugal,  
Teresito A. Quilao, Leonardo Mabuti,  
Ofelia G. Atienza, Violeta P. Arida

— (Technical Report) —

A basic examination on reforming and utilization of wood vinegar ..... (12)

Koji IKEDA, Yuji YOKOTA,  
Masakatsu MIURA and Shigenobu TANAKA

— (Scientific Papers) —

Kinetic Determination of Cadmium (II) with the Ligand Substitution Reaction between 2-(5-Bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulfopropylamino) phenol complexes and EDTA ..... (21)

Koichi NAKAGAWA, Toshio OGATA  
and Kensaku HARAGUCHI

— (Scientific Papers) —

Sintering of SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Fine Powders Produced from Rice Husk Char ... (26)

Yoshinobu Ueda, Katsuyoshi Shimokawa, Itsuma Sekiguchi,  
Sogo Sayama, Junichi Kawabata and Sangan Taungbodhitham

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2Jo 17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohiraku, Sapporo, Japan