

《解 説》

天然ゼオライトについて

— 鉱物組成, 特性および利用 —

東北工業技術試験所 鳥居 一 雄

1. はじめに

天然ゼオライトの有効利用については世界的にも注目されてきている。これらの天然ゼオライトはいわゆる続成作用により火山ガラスから変質して生成したものである。堆積岩中に大量に存在しているこれらの天然ゼオライトはその大きさがミクロンオーダーであるため長い間人々に気づかれなかったが、X線回折法の進歩により第二次世界大戦後、堆積岩中の構成鉱物として新たにみいだされたものである。

この天然ゼオライトについては1971年および1974年の二度にわたり、日米科学協力セミナーで取りあげられており、1976年6月には米国、アリゾナ州チューソンで第1回目の天然ゼオライトの産状・性質および利用に関する国際会議が開催されている¹⁾。1982年にはZeo-Agriculture '82がニューヨーク州ローチェスターで開催され、農業・畜産・水産面における天然ゼオライトの応用についての国際会議がもたれている²⁾。1985年8月にはハンガリーのブタペストで第2回の天然ゼオライト国際会議が開催される運びとなっており、わが国のみならず世界的にもその利用が脚光を浴びてきている。

我国ではグリーンタフ地域におけるゼオライト含有量が50%以上のゼオライト岩の量は116~232×10¹⁰トンといった莫大な埋蔵量の値が計算されている³⁾。現在、東北、北海道を中心とした10社余りの会社により、月産6~7,000トンのゼオライト岩が採掘、販売されており、その大部分は製紙用フィルター、土質改良材、飼料添加剤などプリミティブな面での利用が多い。今後、天然ゼオライトの利用開発に関しては単なる未利用資源の活用といった面からのみならず、吸着、イオン交換、触媒活性などそのゼオライト本来の特異な特性を活用した高度利用技術開発への展開が望まれる。ここでは我国におけるゼオライト岩の分布、鉱物組成、特性、利用の現状などを紹介し、諸賢の参考としたい。

2. 天然ゼオライトの種類および分布

現在まで40種程度のゼオライトが天然にみいだされているが、堆積岩中に含まれ、大量に産出して工業利用の対象となる主なゼオライトは表1に示される。この内我国では analcite, clinoptilolite および mordenite が大量に賦存しているが、現在採掘、市販の対象となっているのは clinoptilolite および mordenite を含有する凝灰岩である。福島県および新潟県では堆積岩中から ferrierite が最近発見されており、今後その応用も期待されうる。米国、ニュージーランドでは日本で産出するゼオライトの他に chabasite, erionite, phillipsite などが産出し一部工業的にも応用されている。

表1 堆積岩に含まれる主なゼオライトの種類

名 称	化 学 式
analcite	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
chabasite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
clinoptilolite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
erionite	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
ferrierite	$(\text{Na}_2, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 11.1\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$
heulandite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
laumontite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
mordenite	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
phillipsite	$(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
stilbite	$(\text{Na}_2, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5.2\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

我国では第三紀中新世に生成した東北地域から裏日本にかけてのグリーンタフ地域に良質なゼオライト岩の分布がみられる。北海道長万部、秋田県二ツ井、宮城県仙台市西方、山形県板谷、福島県飯坂、島根県石見などの地区のゼオライト岩が採掘販売されている。

前述の様に我国全体としてもゼオライト岩の鉱量は非常に多いが、個々の鉱床についても比較的大規模で均質なものが多く、品位も良い場合が多い。た

例えば秋田県二ツ井地区では東西 5 km, 南北 20 km の範囲で厚さ 80 m の clinoptilolite 岩が存在し⁴⁾, 184 億トンの埋蔵量と推定されている。山形県板谷地区では厚さ 200~250 m のゼオライト岩が東西 2.5 km, 南北 3 km に存在し, その推定埋蔵量は 40 億トン前後の値と考えられる。

3. ゼオライト岩の鉱物組成

ゼオライト岩を利用するにあたってはゼオライトの種類およびその含有量を知ることが重要である。表 2 に X 線回折按分法から求めた日本各地および米国, 韓国, ニュージーランド, 南アフリカ共和国から産出する mordenite 岩および clinoptilolite 岩の鉱物組成を示す⁵⁾。ゼオライト以外に石英, α -クリストバライト, 長石, モンモリロナイト, 雲母鉱物などが夾雑物として入っている場合が多い。これらの不純物によって硬度, 粒子強度, 白色度などが左右される場合が多い。

ゼオライト含有量のみを知りたい場合にはガス吸着量, 塩基交換容量あるいは X 線回折強度などから

比較的簡単にその値を知ることが可能である⁶⁾。ガス吸着法および塩基交換法は適当な標準物質を選び, 且つゼオライトが一種類だけ含まれる堆積岩では良好な結果が得られる。しかしながら, mordenite および clinoptilolite が混在する場合は両者の値を区別することは困難である。この場合, ガス吸着法と X 線回折法を組み合わせることで, 両者の値を正確に求めることが可能である⁶⁾。

4. ゼオライト岩の性質および利用

ここでは日本において主として産する mordenite および clinoptilolite について公表されている研究データによりその特性を紹介したい。また今までは天然ゼオライトの利用については日本が世界をリードする立場にあり, 天然ゼオライト自体種々の特性を有するため多岐多彩な分野で利用されている。筆者が知り得た日本における天然ゼオライトの利用の現状あるいは問題点についても紹介したい。

4.1 ゼオライト岩利用に際して留意すべき点

(1) 含有するゼオライトの種類によって特性が異

表 2 ゼオライト岩の鉱物組成

No.	SPECIMENS	MOR.	CLIND.	α -C	α -Q	FELD.	MICA	MONT.	K	CAL.	Am.
1	HABORO		57.4	5.5	1.1	9.0		3.5			23.5
2	YOICHI	9.0	60.3	5.5	0.9	3.8	6.9	1.5			12.2
3	OSHAMANBE A		65.1	3.8		11.9	2.0				17.2
4	FUTATSUI FW-5		73.5	4.5	0.7		3.1	1.7			16.4
5	FUTATSUI FG-4		72.0	3.6	1.6	4.5	5.7	1.1			11.4
6	Oga	88.0			0.5						11.5
7	TATEYAMAZAKI B	8.9	58.6	1.5	4.8	2.3	8.5	6.2			9.2
8	ITADO B-3	65.6	6.8	0.7	1.3	0.4		1.8			23.4
9	MINASE	61.7		4.4	2.9	6.6		6.1			18.2
10	SAWAGUCHI		59.7	9.6	2.1	15.9					12.7
11	ITAYA B	49.2	17.5	2.3	1.8	7.1		4.2			17.9
12	OMORI W-1	21.5		0.4	29.3	23.3		4.6	1.9		18.5
13	OMORI W-14	66.8		0.5	8.4	0.8		6.8			17.0
14	OMORI W-18	53.8		0.2	6.6	16.8					23.6
15	HARUAI A	65.0	5.6	1.0	2.4	8.5					17.5
16	KAWARAGO S	60.9	3.1	0.7	2.1	6.5		5.6			21.1
17	TENEI	68.1		0.5	5.7	3.3		3.9			18.6
18	FUKURODA		69.7	4.4	1.1	4.5	1.8	5.5			13.1
19	TAMAYU	23.0	49.6	8.6	1.1			3.9			13.7
20	SHIZUMA A	16.2	38.5	1.7	15.2	14.2		1.8			12.3
21	IWAMI	10.3	60.4	4.5		2.0		8.0			14.7
22	AMAGOCHI	58.0		0.5	10.2	5.9		2.5			22.9
23	ARITA	45.5		2.8	0.8	8.3		20.1			22.4
24	KAMPO A	37.6		5.4	2.1	26.1	1.5	7.3	1.9		18.1
25	WHANGAPE HABOUN	50.6	3.8	0.9	4.0	5.0		7.5			28.2
26	NORTH CAPE		67.2	1.0	4.1	7.1		2.7		6.5	11.5
27	SOUTH AFRICA	9.9	50.8	11.3	1.3	4.5					22.1
28	LOVELOCK	35.8	2.3	8.7	1.6	17.3		15.7		0.7	17.9
29	JERSEY VALLEY		84.5	0.4		2.1	2.3	3.4		3.5	3.7
30	BEAVER RIM		82.3	5.2		2.3	1.9	1.3			7.9
31	IDAHO		61.9	1.9	2.1	8.0	9.0	4.0			13.3
32	ANACONDA 1010A		90.2	1.0	0.7		2.6				5.5

っているため、使用目的によってゼオライト岩を選択する必要がある。

(ロ) 含有するゼオライトの純度によってガス吸着容量、イオン交換容量などの大小が左右されるため、純度の良いゼオライト岩の選択が必要である。

(ハ) 不純物によって特性が左右される場合もある。たとえば Fe_2O_3 成分は白色度を低下させ、あるいは触媒活性にも影響を与える。また石英は硬度に影響し、粘土鉱物は粒子強度を左右すると考えられる。

(ニ) 天然ゼオライト製品は加工度が低い場合が多いため、使用目的によってはユーザー自身がペレット化・加熱処理・化学処理などの改質を行う必要がある。

4.2 構造および化学組成

(イ) 構造

図1(a)に mordenite の a-b 面の切口の構造を示す。12 員環は楕円形(長径 7Å 、短径 5.8Å)で面に垂直な c 軸方向に延びている。mordenite の構造の特徴は模式的に描けば(b)の様な楕円パイプの束となる⁷⁾。

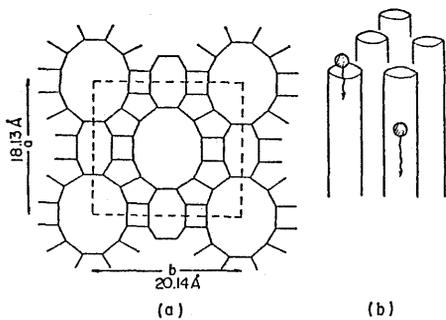


図1 mordenite の構造

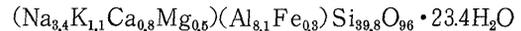
一方、clinoptilolite については結晶構造が明らかでないが、同形の heulandite の構造では c 軸に平行なトンネル状の $4.4 \times 7.2\text{Å}$ および $4.1 \times 4.7\text{Å}$ の二種の空孔が存在しており、clinoptilolite も類似の構造を有するものと考えられている。実際の clinoptilolite のガス吸着では二種類の孔が存在することが認められている⁸⁾。この様に我国で産する凝灰岩中の天然ゼオライトはパイプ状の空孔路であるため、吸着あるいは脱離などで拡散の影響が著しく、特に clinoptilolite はその傾向が強い。

(ロ) 化学組成

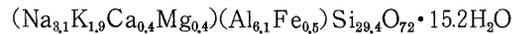
mordenite ($\text{Na}_8\text{Al}_3\text{Si}_4\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) および clinoptilolite ($\text{Na}_3\text{K}_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) の理想的組

成式は()内で示され、シリカに富むゼオライトである。ゼオライト岩の組成は理想式とはずれ、産地などで相異が認められる。例として宮城県白沢産および秋田県二ツ井産のものを示す。

白沢産 mordenite 岩



二ツ井産 clinoptilolite 岩



これらゼオライト岩中のシリカ、アルミナなどの化学成分を利用し、X型ゼオライトの合成^{9,10)}、ケイサンカルシウム¹¹⁾ および白色セメント¹²⁾ の製造が試みられている。また 1100°C 付近で発泡する特性を応用し、機械的強度・耐食性などに優れた軽量ブロックが企業化されていた例もある¹³⁾。

4.3 吸着特性

ゼオライト岩を加熱活性化することにより、合成ゼオライトと同様にガス吸着分離剤として使用できる。図2に示される様にゼオライト岩の吸湿強度は合成ゼオライトと同等であり、吸着容量は M.S. 4A の6~7割の値を示す¹⁴⁾。この天然ゼオライトの吸湿能を応用して菓子用乾燥剤、冷媒乾燥用などに用いられている。また天然ゼオライトの水分吸着特性を応用して、太陽エネルギー利用の研究がなされ¹⁵⁾、ヒートポンプとしての検討も行われている。

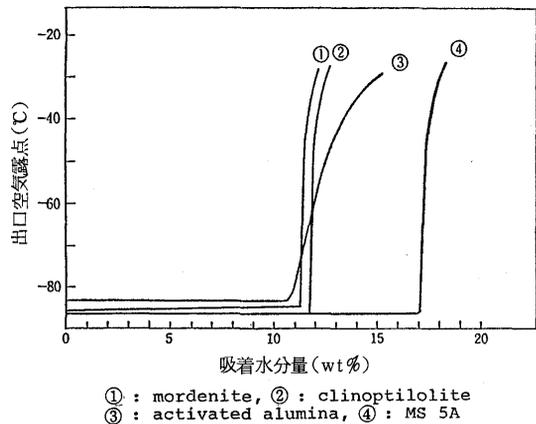


図2 室温における種々の乾燥剤による水蒸気破過曲線

ゼオライト岩に対する炭酸ガス、アンモニアガス、亜硫酸ガス、硫化水素ガスなど無機極性ガスの吸着等温線は合成ゼオライトのものと相似している。ゼオライト岩の吸着量は M.S. 5A の6~7割である¹⁶⁾。図3に炭酸ガスの吸着等温線を示す。

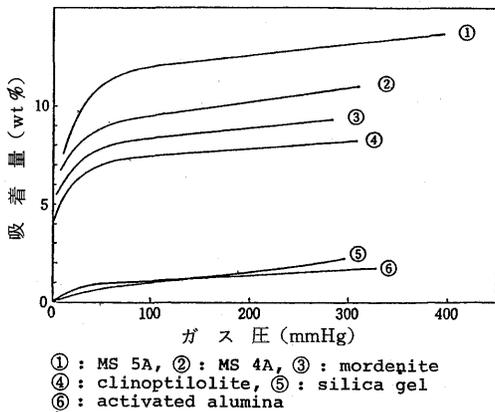


図3 炭酸ガスの吸着等温線(23°C)

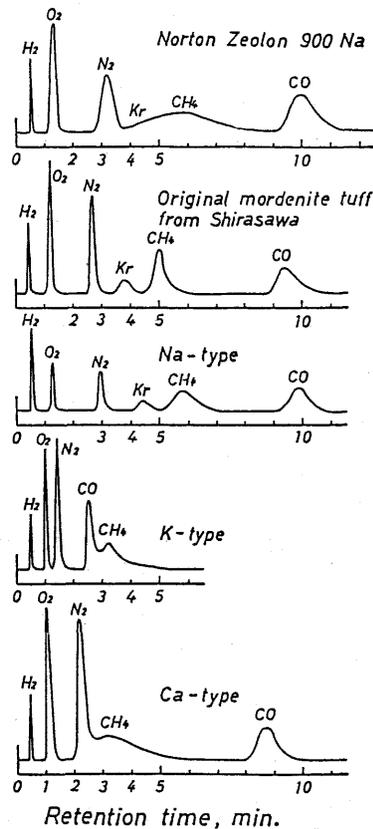
mordenite に対する $C_1 \sim C_4$ のノルマル炭化水素ガスの吸着等温線は Barrer の天然 mordenite の測定結果¹⁷⁾ とは一致せず, Na 型合成 mordenite (ゼオロン-Na) の結果¹⁸⁾ とほぼ同じ傾向を示す。mordenite-tuff による $C_1 \sim C_4$ の吸着量はゼオロン-Na の約 7 割であった¹⁶⁾。

無機ガスは mordenite, clinoptilolite の双方に吸着されるが, 炭化水素ガスの吸着特性には相違が認められ二ツ井産 clinoptilolite に吸着される炭化水素ガスは C_2 以下のものであり, C_3 以上はほとんど吸着されない¹⁶⁾。これは clinoptilolite 中の交換性イオンの影響によるもので Na, Ca 型は吸着されず, K, H 型では吸着可能となる⁸⁾。

図4は各陽イオン交換した mordenite をカラム充てん剤として用いた時の水素, 酸素, アルゴン, 窒素, クリプトン, メタンおよび一酸化炭素の混合ガスのカラム温度 65°C におけるガスクロマトグラムを示す。アルゴンが酸素と同時に溶出するのを除けば, 実験に供した原岩は上記混合ガスを完全に分離できることがわかる¹⁹⁾。比較として合成 mordenite のガスクロマトグラムを示す。

図5は 30°C における酸素・窒素, 窒素・メタンおよびメタン・一酸化炭素の分離係数の値を mordenite のイオン交換型に対してプロットしたものである¹⁹⁾。分離対象とするガスによって適する改質法が異なってくるがわかる。

図6は 25°C, 3 kg/cm² における mordenite, clinoptilolite および M.S. 5A の酸素・窒素の混合ガスの吸着相図である。この図から mordenite, M.S. 5A および clinoptilolite の順に酸素・窒素の分離性は良く, 分離係数はそれぞれ 5.0, 3.1 および



carrier : He, 40 ml/min
column temperature : 65°C
treating temperature : 350°C

図4 イオン交換した天然 mordenite をカラム充てん剤とした時の混合ガスのガスクロマトグラム

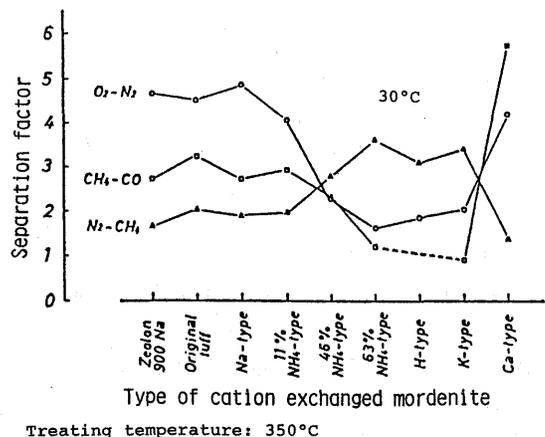


図5 天然 mordenite のイオン交換処理による分離係数の変化

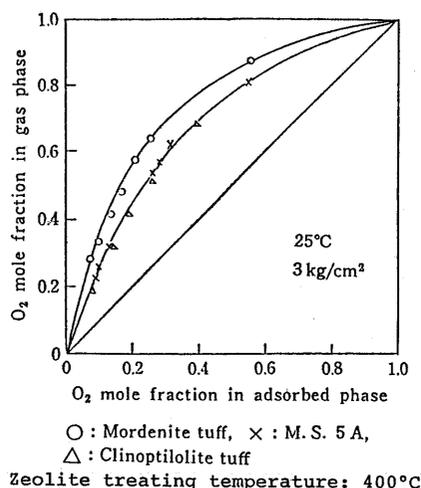


図6 天然ゼオライトに対する酸素・窒素混合ガスの吸着相図

2.9であった²⁰⁾。空気分離にM.S. 5 Aが用いられ、下水処理施設などに应用されているが、mordeniteはM.S. 5 Aより更に分離能は優れており、この方面への応用が期待される。現在は小型装置が養魚用、病院用などに販売されている。

気体・液体の乾燥・脱硫・脱炭酸などには合成ゼオライトA, Xなどが用いられているが、酸により結晶構造が容易に破壊されるため、酸性ガス雰囲気あるいは酸性溶液中では使用できない。ゼオライト岩は吸着能などの点でやや劣っている点もあるが、合成ゼオライトに比べて安価であり、更にmordenite, clinoptiloliteの場合には合成ゼオライトより秀れた特性も有している。その一つは耐熱性が高いことであり²¹⁾、また耐酸性に優れている点である²²⁾。

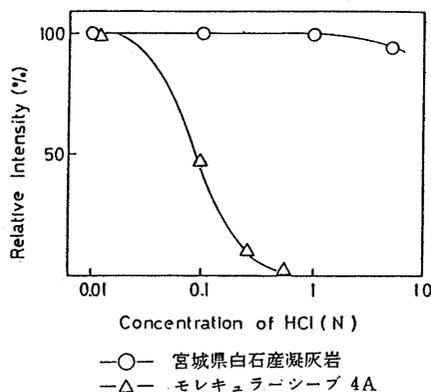


図7 A型ゼオライトと天然mordeniteの酸処理によるX線回折強度比の変化

mordeniteやclinoptiloliteはケイバン比が高いため耐酸性が高い。図7は濃度を変えた塩酸溶液中に100°Cで3日間処理したmordeniteおよびM.S. 5 AのX線回折強度の変化の例を示す²³⁾。米国では天然産mordenite (AW-300)、天然産chabasite (AW-500)などが使用されている¹⁷⁾。日本産のゼオライト岩も有望と思われる。

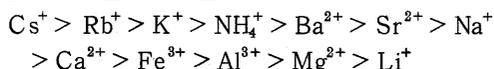
4.4 イオン交換特性

ゼオライト中に存在する陽イオンは水溶液中で他の陽イオンと容易に交換する性質を有している。イオン交換によりゼオライトの安定性、ガス吸着分離特性、触媒特性などに大きな影響を与えることは良く知られている。

ゼオライトによるイオン交換挙動は(1)陽イオンの性質(大きさ、電荷など)、(2)温度、(3)溶液中の陽イオン濃度、(4)ゼオライトの構造的特性などに影響され²⁵⁾、その選択性はイオン交換樹脂とかなり異なる。

陽イオンの大きさによってはゼオライトの中へ入ってゆけず、ガス吸着と同様に分子ふるい作用が認められる場合もある。たとえば analcite 中のNa⁺はRb⁺(イオン半径=1.49 Å)とほとんど完全に交換されるが、Cs⁺(イオン半径=1.65 Å)とは交換しない²⁵⁾。

アンモニア除去に有望なclinoptiloliteの陽イオン交換優先順位は次の通りである²⁶⁾。



clinoptiloliteはイオン半径の大きい陽イオンに対して強い選択性を持っていることがわかる。

このCs⁺、Sr²⁺に対する選択的交換特性を応用した放射性廃液処理への利用が着目されており、clinoptilolite, mordenite, chabasiteなど天然ゼオライトの低・中レベル廃液への利用が米国を始め10ヶ国余りの国で検討されている。ゼオライトは高濃度の他の陽イオンの存在下でSr⁹⁰、Cs¹³⁷、Co⁶⁰、Ca⁴⁵、Cr⁵¹を選択的に抽出するのみならず、天然ゼオライトはイオン交換樹脂と比較して経済的であり、耐放射線特性にも優れており、またシリケートであるため容易にガラス化あるいはセメント化しやすく原子力発電の安全性確立技術に大きな役割を果たすものと期待されている²⁷⁾。

一方、我国では赤潮、アオコヘドロなどの原因となっている窒素、リンなどによる水質汚染は全国的規模で広がりつつあり、将来の下水の高次処理の必

要性が認められている。またますます深刻化しつつある水資源の不足から、排水の再利用も考慮しなければならない時期に来ている。水中のアンモニア除去法にはアンモニアストリッピング法、生物的脱窒法、塩素による酸化法などが知られているが、微量のアンモニアを完全に除去するには困難を伴う様である。上記の clinoptilolite の NH_4^+ に対する選択的交換特性を利用したアンモニア除去装置が日・米両国で開発中であり、実用化の段階に入りつつある²⁸⁾。日本では三次処理施設、工場排水の再生処理、井戸水中の NH_4^+ 除去用などとして $1000 \text{ m}^3/\text{日}$ までの比較的小規模プラントが稼動している¹³⁾。図8は NH_4 破過曲線におよぼす pH の影響を示したもので、溶液の陽イオン組成は通常の二次処理水に近い様に調整されている。pH 9.5 以上になると NH_4 の吸着状況が悪くなるのがわかる。重金属に対する mordenite および clinoptilolite の交換順位は $\text{Pb} > \text{Cr}(\text{III}) > \text{Cu} \geq \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$ で示され、水和イオン半径の小さいものほど優先的に交換される²⁹⁾。

4.5 触媒活性

ゼオライトは固体酸として触媒作用を有し、工業的に合成ゼオライト X 型、Y 型、合成 mordenite、ZSM-5 などが使用されている。天然ゼオライトについてもある程度検討されているので簡単に紹介したい。

アルカリ酸処理した mordenite を用いて *n*-ペンタンの分解反応をさせた所、反応初期においては高い活性を示すが、反応時間とともに急速に活性が低下し、接触分解触媒として用いることは困難であるとされている³⁰⁾。 NH_4^+ 交換した天然 mordenite による キュメン 分解反応に対しては交換率の高い所では良い結果が出ている³¹⁾。一方、 500°C 、3 時間処理した clinoptilolite は熱異性化触媒として有効であることが報告されている。clinoptilolite を用いることによりシクロヘキサノールから直接メチル

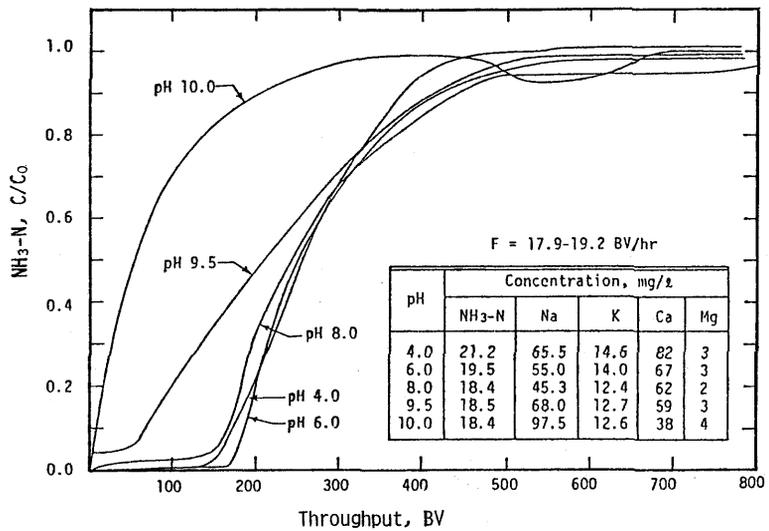


図8 ヘクタ産 clinoptilolite による下水二次処理水中のアンモニア除去におよぼす pH の影響

表3 clinoptilolite 触媒によるシクロヘキサノールからメチルシクロペンテンの合成

触媒	反応温度 (°C)	収率 (%)	異性化率 (%)	<chem>C1=CCCC1</chem> CH ₃ : <chem>C1=CC=CC1</chem> CH ₃
アルミナ	380	93.8	8.1	68 : 32
	430	91.6	30.7	75 : 25
ゼオライト	380	93.4	50.1	74 : 26
	430	92.0	68.2	73 : 27

シクロペンテン誘導体を合成することが出来、脱水および異性化触媒として優れた性能を示し、結果は表3に示される³²⁾。

トルエンの不均化触媒として H-mordenite が有効であり、1969年東レが Tatoray 法として世界で始めて工業化に成功しているが、これに用いられている触媒は天然産 mordenite を H 型にしたものであると推定されている³³⁾。

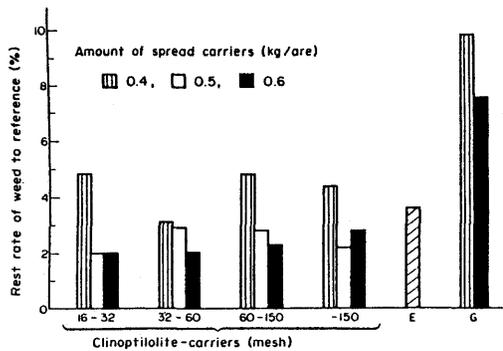
また高分子モノマーの重合開始剤としても有効であることが認められている³⁴⁾。

更に天然ゼオライトは合成ゼオライトに比べて著しく安価であるため合成ゼオライトでは顧みられない様な分野での利用が考えられる。魚腸骨処理工場の乾燥工程の排ガスの脱臭を目的とし、北海道産の天然ゼオライトを触媒として用い、 $250\sim 500^\circ\text{C}$ 下で接触酸化分解する方式が開発され³⁵⁾、20 基弱の装置が稼動している。

4.6 その他の工業利用

粉碎・分級した米沢市板谷地区のゼオライト岩月産3000トン程度が製紙用フィラーとして用いられている。この場合、紙に嵩を与え、印刷テストの結果、インクの量が少なく、印刷後の不透明度が高く、低摩耗性のため活版輪転機の版の寿命が延長することが報告されている³⁶⁾。またゼオライト吸着紙の開発がおこなわれている³⁷⁾。

天然ゼオライトはある種の農薬に対してキャリアーとして優れた特性を示し³⁸⁾、一部実用化されている¹³⁾。キャリアーとしての効果を図9に示す。



E : emulsion; G : granular carriers on the market, amount of used benthocarb emulsion : clinoptilolite-carriers and emulsion = 40 g/are, granular carriers = 80 g/are

図9 clinoptiloliteを担体としたベンチオカーブの除草効果

また天然ゼオライトは熱硬化性樹脂³⁹⁾、熱可塑性樹脂⁴⁰⁾などプラスチック充てん剤としての利用も検討されており、熱分解温度が下がることが報告されている⁴¹⁾。天然 mordenite 岩を原料としたオイル吸着剤が開発されている⁴²⁾。

4.7 農業利用

clinoptilolite 岩は飼料添加剤として養豚・養鶏など畜産に利用されている。このゼオライト添加の効果は(1)下痢など消化器系統の病気を予防し、あるいは治療することができる、(2)成長速度を早める、(3)飼料要求率を下げる、(4)脱臭効果がある、(5)飼料貯蔵の際カビを防ぐなどとされている¹³⁾。このゼオライトの有効性は最初我国でみいだされ、現在では米国など外国において精力的に研究されている⁴³⁾。子豚の発育に対する天然ゼオライトの効果の例を図10に示す⁴⁴⁾。

土質改良材としても天然ゼオライトは利用されており、作物収量を増加させることが知られている。こ

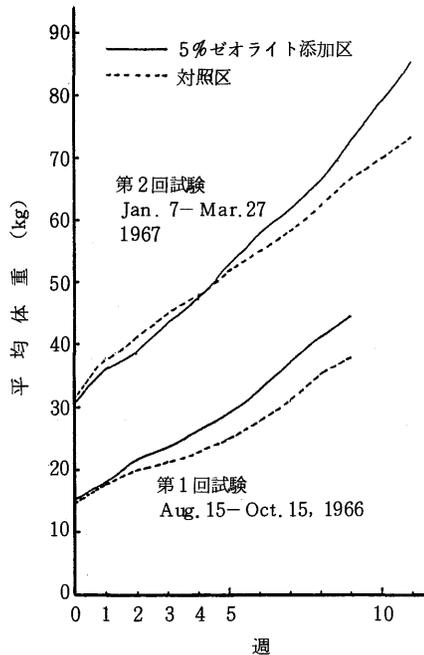


図10 飼料に対する clinoptilolite 添加の子豚の発育におよぼす効果

表4 板谷産含フッ石凝灰岩を土質改良材として用いた時の作物収量に対する効果

供試作物	年次	ゼオライト量 (ton/10 a)	収量 (10 a) kg	指数
小麦	1962	0	210	100
		1	238	113
		2	241	115
水稲	1964	0	477	100
		0.5	507	106
		1	492	103
	1965	0	486	100
1965	0.5	495	101	
	1	570	107	
なす	1964	0	306	100
		1	473	155
		2	365	119
にんじん	1965	0	9,000	100
		1	14,625	163
りんご	1964	0	126 g/個	100
		1	142.5	113
		2	161	128

れはゼオライトのアンモニアおよびカリウムの吸着維持、水分の保持、根ぐされ病の防止、微量有用元素の供給などによって良い結果が得られるものと考えられる¹⁸⁾。表4は天然ゼオライトの土質改良材としての効果を示したものである⁴⁶⁾。

5. おわりに

以上我国で産出するゼオライト岩の特性とその利用に関して概要についてのみ紹介した。個々の詳しい内容については文献を参照されたい。

なおゼオライトに関する国際会議(International Zeolite Association)は3年毎に開催されており、1983年7月に米国ネバタ州リノ市で第6回目の会議がもたれている。ナポリでの5回目の会議から合成・天然ゼオライトの合同の国際会議となり、1986年8月には第7回のIZA国際会議が東京で開催される予定になっている。更にゼオライト研究会が本年1月に発足しており、国内においてもまた世界的にもゼオライトに対する研究者・技術者などの関心が深まりつつある。

我国ではmordenite-clinoptilolite系凝灰岩が未利用資源として残されており、今後、合成ゼオライトとともに天然ゼオライトの特性を活用した我国独自の高度利用技術の展開がなされることを期待する。

参考文献

- 1) L. B. Sand and F. A. Mumpton (Ed.) Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press (1978)
- 2) Zeo-Agriculture '82 (First Circular)
- 3) 歌田 実・湊 秀雄, “未利用資源ゼオライト”, 岩尾裕純・黒田吉益共編, 「日本の鉱物資源」, 共立出版, pp. 105~121 (1977)
- 4) 本多朔郎・根岸敏雄, 粘土科学, **7**, 62~74 (1968)
- 5) K. Torii, M. Hotta and M. Asaka, 岩鉱学会誌, **74**, 251~264 (1979)
- 6) K. Torii, M. Hotta and M. Asaka, 岩鉱学会誌, **74**, 301~310 (1979)
- 7) 高石哲男, 日本物理学会誌, **28**, 702~704 (1973)
- 8) 鳥居一雄・他, 粘土科学, **17**, 33~38 (1977)
- 9) 宮田康夫・他, 工化誌, **73**, 1940~1946 (1970)
- 10) 根岸敏雄・他, 鉱物学会誌, **10**, 72~81 (1970)
- 11) 日本特許 569412
- 12) 堀田正己・他, 東北工試報告, **6**, 1~8 (1975)
- 13) K. Torii, “Utilization of Natural Zeolites in Japan, in L. B. Sand and F. A. Mumpton (Ed.) Natural Zeolite: Occurrence, Properties, Use, Pergamon Press, Elmsford, N.Y. pp. 441~450 (1978)
- 14) 鳥居一雄・他, 工化誌, **74**, 2012~2017 (1971)
- 15) D. I. Tchernev, “Solar Energy Application of Natural Zeolites” in L. B. Sand, pp. 479~485 (1978)
- 16) 鳥居一雄・他, 工化誌, **74**, 2018~2024 (1971)
- 17) R. M. Barrer, *J. Chim. Phys.*, **47**, 82 (1950)
- 18) C. N. Saherfield, et al., *A.I.Ch.E. J.*, **13** (4), 731 (1967)
- 19) 鳥居一雄・他, 粘土科学, **19**, 115~122 (1979)
- 20) 鳥居一雄・他, 日本化学会誌, **1973**, 225~232 (1973)
- 21) 高橋 浩・他, 粘土科学, **10**, 61~66 (1970)
- 22) R. M. Barrer, et al., *Proc. Roy. Soc., [A]*, **280**, 446 (1964)
- 23) 西村陽一, 粘土科学, **13**, 23~24 (1973)
- 24) R. A. Sheppard, A. J. Gude, 3rd and G. M. Edson, Zeolite '76, Program and Abstracts, pp. 73~90 (1976)
- 25) D. W. Breck, Zeolite-Molecular Sieves, John Willay and Sons, New York (1974)
- 26) L. L. Ames, *Am. Mineral*, **45**, 189~700 (1960)
- 27) F. A. Mumpton, Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, Min. So. Am. Short Course Nortes, Vol. 4, pp. 177~204 (1977)
- 28) 土木研究所資料1490号 (1979)
- 29) 植田安昭・他, 日本鉱業会誌, **94**, 341~346 (1978)
- 30) 山本 登, 粘土科学, **8**, 1~8 (1968)
- 31) N. Nakano, et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, 205 (1971)
- 32) 斉藤義一・他, 有機合成化学, **36**, 1064~1067 (1978)
- 33) 原 伸宜, 触媒, Vol. 16, No. 5, 91~98 (1974)

- 34) 磯 文夫, 栃木県南工業指導所講習会テキスト (1976)
- 35) 荒木邦夫・他, 北海道工業試験所報告, 223, 2~10 (1973)
- 36) ジークライト化学鉱業(株)開発部, 紙パルプの技術, 24, 1~6 (1974)
- 37) 土屋孝次, モル 55 年 2 月号, pp. 89~93 (1980)
- 38) 森 康明・他, 雑草研究, 18, 21~26 (1974)
- 39) 島田 猛・他, 昭和 48 年度栃木県南工業指導所業務並研究報告書, pp. 47~54 (1974)
- 40) 松田正二, 複合技材研究会未公表資料 (1975)
- 41) 小平 勲・他, 日本化学会誌, 1977, 1892~1898 (1977)
- 42) 橋本貞夫・他, 公開特許公報, 50-48746 (1975)
- 43) F. A. Mumpton and P. H. Fishman, *Journal of Animal Science*, 45, 1188~1203 (1977)
- 44) 近藤登之助・和賀井文作, 養豚界, 1968 年 5 月号
- 45) 山形県農業改良課 1967 年 3 月

《最近のニュースから》

需要を遙かに凌ぐヨーロッパの洗剤用ゼオライトの生産能力

欧州のゼオライト工業は生産能力過剰状態にあり洗剤市場に次ぐ第 2 の消費市場である FCC 触媒の新たな成長を期待している。Degussa (西独) は FCC 触媒メーカーへゼオライトを提供している唯一のメーカーである。1984 年の FCC 触媒の消費量は米国の 17 万トンに対しヨーロッパ 4 万トンと予想されているが、FCC 装置の新設が続いており、市場は拡大しつつある。英国ではこの 5 年で FCC 装置は倍増した。西ヨーロッパの平均的触媒消費率は 0.15 lb/bbl であり、原油の重質化に伴ない消費量は増加が予想される。

ユニオンカーバイドは FCC 触媒メーカーである。Katalistiks 社 (オランダ) を買収し欧州市場へ参入した。P&G がゼオライトビルダーを洗剤用に使用しないことを決定しておりヨーロッパメーカーにとって米国市場への進出は難しい。一方リン規制の影響で、スイス、西独、イタリア、オランダ等で消費量は増大している。ゼオライトは 37 ϕ /kg であり、リン酸は 55~63 ϕ /kg である。現在の各社の生産能力は

Degussa	75,000 T/Y
Henkel	70,000
Crosfield/Zinkwit	30,000~60,000
Montedison	20,000
Mira Lanza	15,000
Rhone-Poulenc	10,000
Akzo	10,000

であり、一方需要量は 120,000 T/Y である。(Chem. Eng. News, July 9, 1984, p. 914)

品川燃料の合成ゼオライト・モデルプラント

品川燃料は名古屋に合成ゼオライトのデモンストラクションプラントを完成、工業用ガス精製分離装置及び抗菌性物質担持剤の分野を対象に拡販をはかることとなった。このため共同開発を 10 社と行ない来年後半にも月 200 トンの商業生産工場の建設に着手する。抗菌性ゼオライトはゼオライトにカビや菌に強い物質を付着させ、殺菌能力を持たせたもので、微粒子、顆粒、ペレットの三タイプを製造する。有機物と異なり安全性が高く、耐熱性、耐久性に優れており、市場の広がり期待されている。(日刊工業新聞, 7 月 31 日)