

ゼオライト

Vol. 2 No. 3
1985

目 次

解説 ゼオライト(沸石岩)の産状と
その利用……………湊 秀雄… 1

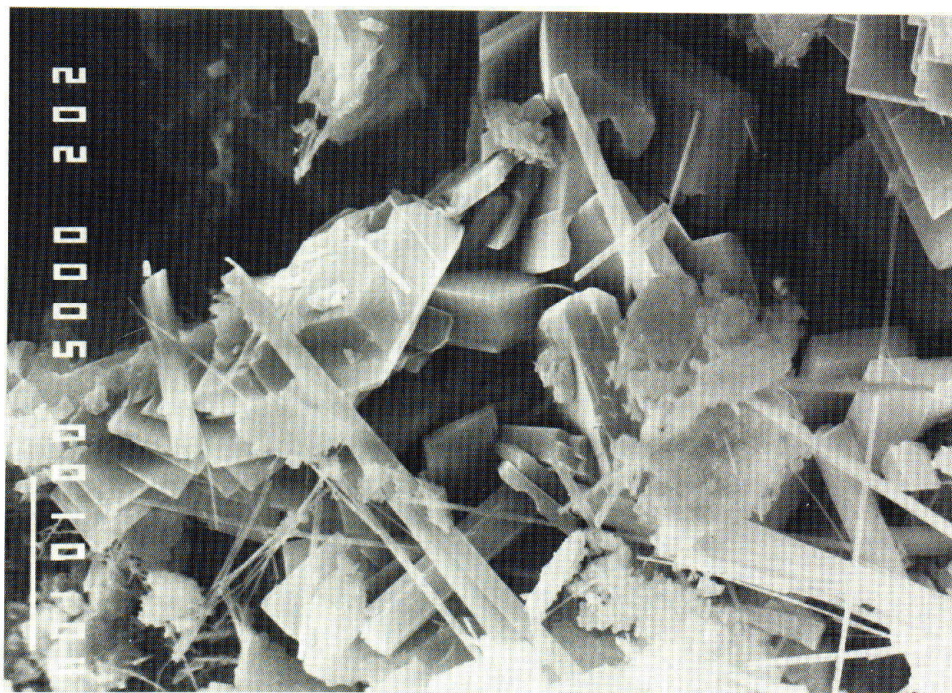
解説 天然ゼオライトに依る水処理
……………河紀成, 鈴木基之…12

レポート ZEOCAT '85に参加して
……………中本博美…23

最近のニュースから(22) 文献紹介(24)

最近の特許から(25) 第7回国際ゼオラ
イト会議だより(29) お知らせ(34)

ゼオライト研究会



秋田県真山産フェリエライト

Ferrierite idiomorph showing a typical form of orthorhombic $2/m2/m2/m$ with $b(010)$, $m(110)$, $o(011)$, $a(100)$ and so on. Fibrous mordenites are associated. Scale bar denotes length of $10\mu\text{m}$.

試料提供 東京大学総合資料館 歌田 実
撮 影 弘前大学理学部 青木正博

《解 説》

ゼオライト(沸石岩)の産状とその利用

兵庫教育大 湊 秀 雄

まえがき

その結晶構造に比較的大きい空洞をもつ含水アルミノ珪酸塩沸石(ゼオライト, zeolite)の一部には鉱物としてまた無機結晶としてきわめて特殊な性質をもつ種が存在する。その特性の一つは、含有する水分の一部“沸石水”を除いた状態において特定のガス体を吸蔵する性質である。この特性はすでに1930年頃に知られた現象であって、例えば故東京大学理学部教授鮫島実三郎先生により沸石の一種菱沸石を用い明らかにされた現象であり、混合ガス体より単一のガス体を分離する“モレキュラーシーブ作用”として、現在合成物をも含め多方面に利用されているものである。その他の特性としては、高い陽イオン交換能、触媒作用等いくつかの性質が上げられる。

このように工業原料などとして興味深い特性をもつゼオライトは、安山岩や玄武岩などの火山岩の分解物中の空洞中に、美しい結晶体として産出する鉱物であって、鉱物標本としての価値は高いが、工業材料としての供給は困難であった。このため合成物の利用開発が進行する状態が、天然物の利用に先行する結果ともなった。しかし、1950年代以後X線粉末回折法に、X線回線自動記録装置が導入される段階となって、堆積岩の構成鉱物の研究が容易となり、特に凝灰岩類の鉱物種の研究が急速に進展するに従い、続成作用を受けた凝灰岩、または鹹湖堆積物中に存在する火山灰堆積物中にゼオライトの生成することが明らかにされ、場合によっては高純度のゼオライト岩の存在することも明らかとなった。その結果としては凝灰岩中の高純度ゼオライト岩がゼオライト資源としての価値を持つことが明らかとなった。このことは、鉱物の成因の面より見た場合、続成作用の一つとしての低変質作用のもつ変成作用と、その場合の鉱物分帯現象の地質学的意義と、堆積岩の主要構成鉱物としての沸石の存在、さらに天然ゼオライトの工業原料など利用面への開発の端緒ともなり、きわめて意義ある問題となるものである。

I. 堆積物・堆積岩の構成鉱物としての沸石の成因とその産状

現在の天然ゼオライト資源として注目されている一連の堆積作用に伴って沸石の生成する現象については、その発見は旧く、1891年のMurrayらの報告による北太平洋の深海堆積物中より十字沸石の産出することに始まるものである。しかし本格的に堆積岩の構成鉱物としての沸石の産出については、1950年代以降の研究によるものである。すなわち岩石の構成鉱物の研究にX線デフラクトメーターが導入され、その結果凝灰岩の構成鉱物の研究が行われその一部より沸石類鉱物の産出が明らかにされたことに始まる。ただし、天然に産出する沸石は40種類弱であると報告されているが、堆積岩の構成物である沸石の種類は十数種に限られていることも明らかにされている。次にその実例三種につき述べる。順序はその生成環境として温度、圧力、反応に関する水の塩分濃度などいずれかの条件が低い状態より高い状態の順に述べることにする。

I-1 風化作用

地表において雨水などによる溶脱風化により生成する場合であって、原岩、風化機構に特殊な状態が存在する場合である。比較的少数の例であって、イタリア南部の火山地域とハワイ諸島の火山放出物にみられるものである。

イタリア南部における状態は、ナポリ西北部一帯に分布するややCaに富む安山岩、アルカリ、Kに富むトラカイトなどの角礫凝灰岩類が風化分解作用によって沸石岩化したものである。すなわち、凝灰岩層に浸透する雨水などの作用により、岩石中よりアルカリ、アルカリ土類金属類が溶脱され、塩分濃度の高くなった水が下方に浸透する。この水が凝灰岩中のガラス質物質と反応し、沸石を生成する現象である。沸石化を受けた岩石は鉄分の濃縮も伴うため黄色の呈色を示し且つ固化が行われる。この岩石の利用に関しては後に述べるが建築用石材などに利

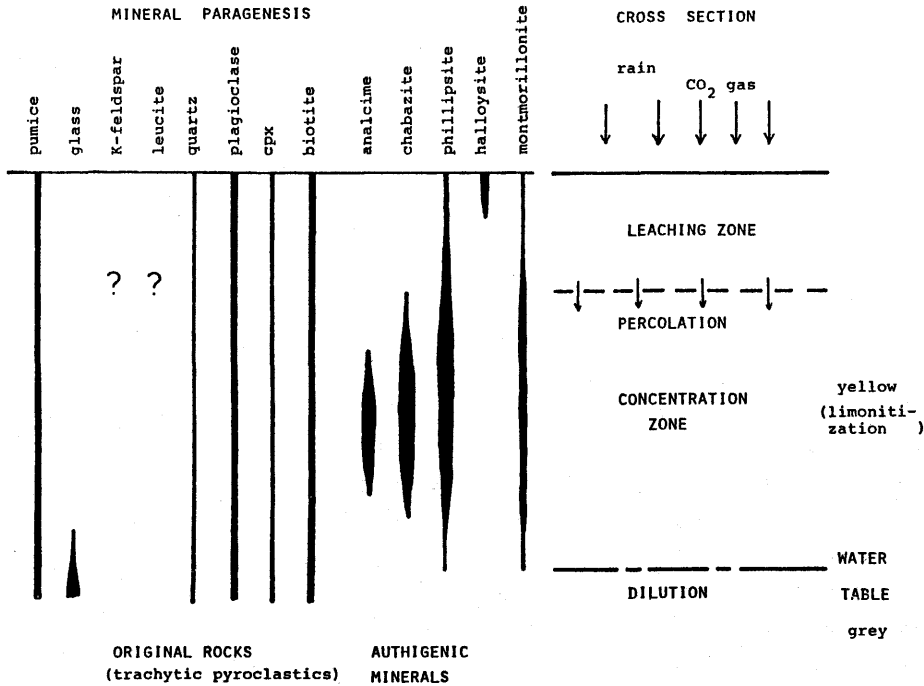


図1 イタリア南部の風化生成沸石類の生成機構に関する説明図

右側：雨水による溶脱作用と地下水面に対する溶脱イオンの移動機構

左側：原岩中に存在する鉱物と風化作用により生じた鉱物類

用される。此の場合、生成する沸石は菱沸石，十字沸石，方沸石などである。また地表部は溶脱作用の進行に伴い粘土鉱物のハロイサイトの生成が認められる。またセメント混合材の名称となっている“ポゾラン”のもととなっているガラス質で浮石質岩片堆積物にはこの種の沸石岩に変化する部分が存在する(Scherillo et al., 1980)。

ハワイ諸島の場合はHay等により(Hay et al., 1968)報告されているようにオアフ島 koko crater のガラス質凝灰岩にみられるものである。すなわちαクリストバライト，モンモリロン石帯の下部に十字沸石および菱沸石の生成する沸石帯，さらにその下部に方沸石を主とする沸石帯が形成されている。

I-2 含塩分アルカリ性鹹水の作用

大陸内部の鹹湖などでは，沿岸の岩石より溶脱されたアルカリ，アルカリ土類などのイオンを含有する鹹水と湖底堆積物中の火山ガラスとの反応において火山ガラスの沸石化が行われることがある。北米合衆国の中央部盆地帯にはこの種の沸石産地が多い。特にカリフォルニア州の旧テコパ湖の例はSheppardなどの(Sheppard et al., 1968)興味ある研究がある。当地には三層の火山灰層が存在するが，湖水の

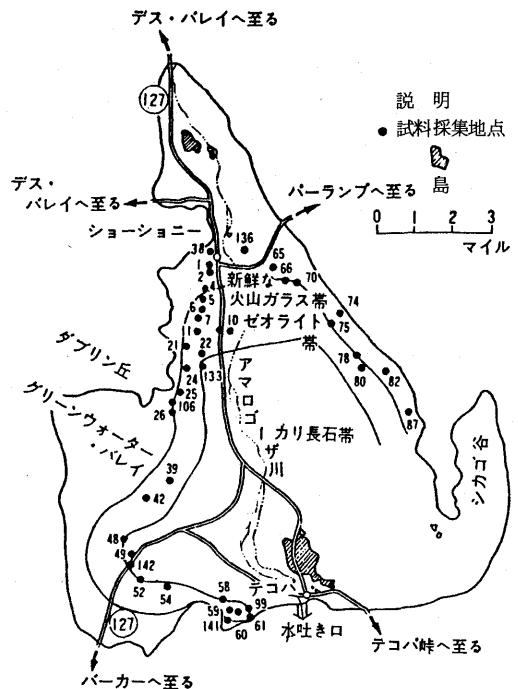
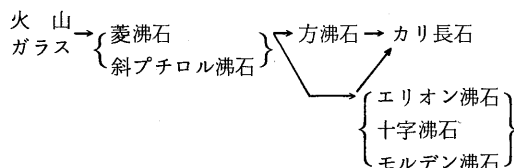


図2 テコパ湖における凝灰岩層(A層)の鹹水による変化の状態(R.A. Sheppard および A. J. Gude による)

塩分濃度の低い川の流入部に近い場所ではガラスが
残存し沸石化が認められないが、中央部の沸石化の
条件を充す地域では斜プチロル沸石、十字沸石など
沸石類の存在がみられる。また塩分濃度の高い部分
においてはカリ長石の生成が報告されている。なお
同様の現象は、アフリカ東北部の火山帯に分布する
湖水においても観察される (Surdam et. al., 1978)。
その場合の反応の機構については次のように考察さ
れている。すなわち、



I-3 埋没続成作用

沸石化作用としては重要な場合であって、特に我が国の“緑色凝灰岩地域”は世界的にも知られている例である (Iijima et. al., 1966, 1972)。この場合は、火山ガラスを含む凝灰岩類が地下数キロメートルに埋没し、共存する含塩類地下水と 100℃ 近くの温度条件で反応して沸石岩を形成するものである。特に新第三紀の酸性火山活動の活発であった我が国東北地方西部より裏日本一帯の地域で特に地熱帯においてこの種の沸石産地が多く、且つ良質の沸石岩の大規模な産出地域もありそのいくつかは沸石産地として知られている (Minato et. al., 1969)。またこの場合に生成する沸石の種類とその共生鉱物とは特徴的な帯状配列を示す (Utada, 1965)。すなわち

- I. 新鮮なガラス帯 — 新鮮な火山ガラス、 α クリストバライトおよびモンモリロン石
- II. 斜プチロル沸石・モルデン沸石帯 — 斜プチロル沸石、モルデン沸石およびモンモリロン石
- III. 輝沸石、方沸石帯 — 輝沸石、方沸石、 α クリストバライト、石英、モンモリロン石、混合層粘土、パーミキュライトおよび緑泥石
- IV. 濁沸石帯 — 濁沸石、氷長石、斜長石、石英、モンモリロン石、混合層粘土鉱物、緑泥石、セリサイトおよび方解石
- V. 斜長石・石英・緑泥石・セリサイト帯 (構成鉱物名略)

なお、この沸石化の一部には浅熱水変質によるものをも想定する必要がある。

以上は我が国の場合を示したが、欧州中央部の沸石産地 (ブルガリヤ、ハンガリー、チェコスロバキヤ、ルーマニヤ、ユーゴスラビヤ、トルコ、ギリ

シャ、ソ連グルジャ地方など) の産状もその多くは此の例である。

II. 天然ゼオライト (沸石岩) の利用

ゼオライト類の利用に関しては、天然物として良質であり且つその必要とする量的な供給の点よりの考慮が行われ、堆積性ゼオライト資源の発見前においては、人工物の合成およびその利用が先行する状態であった。特に米国の石油化学工業においては、ユニオンカーバイド社などを中心として、合成ゼオライトである“モレキュラーシーブ”などの製造、利用が活発であった。

一方前項で述べたように、良質の含沸石凝灰岩の発見に端を発し、その利用が研究される状態となった。我が国では、その地質学的特徴により良質の沸石岩の供給に有利な条件をもつため、資源発見の初期より多方面の用途が開発された。その一つとしては、第2回の“Symposium on Molecular Sieve Zeolite”が米国ウスターにおいて1970年に開催された折“Recent Advances in Zeolite Science”として、D. W. BreckはIntroductionの講演の中で、日本における天然ゼオライトの工業利用の状況を筆者の報文 (湊, 1968) より紹介したことがある。また同氏は、その著書“Zeolite Molecular Sieves”の中に、“The Processing of Zeolite Minerals into Commercial Products”として、山形県板谷のジークライト化学工業株式会社^{*1} 板谷工場のゼオライト採掘、製造工程資料および写真を筆者の提供を受けて紹介し、天然ゼオライトの製造に言及している。

次いで、国内および国外における天然ゼオライトの採掘、生産とその利用につき概要を述べるが、これらの利用に先だって、ゼオライトであることが不明の時代において含沸石岩を利用していた歴史にもふれる必要がある。すなわち含沸石凝灰岩の建築石材としての利用は国内外で古くより行われていたものである。国内では栃木県大谷地方で産出する“大谷石”を代表として、各地で斜プチロル沸石またはモルデン沸石を主要構成鉱物とする凝灰岩、角礫凝灰岩を建築材として使用して来た。これは沸石化により凝灰岩類が建築材として適当な硬度を生じたこと、および加工性にすぐれていること、さらにその美しさなどが好まれることによるものである。同様な利用法は筆者の経験では、イタリア、ブルガリヤ、

^{*1} 現在ジークライト工業株式会社

ハンガリーなどにおいて沸石岩の産出地域で見られる例である。次いで沸石の存在をやや知り得た利用例としての農業利用の場合が知られている。それは1943年頃の事であるが、秋田県横手市近郊に産出する白土で、肥効をもつものが発見された。当時この白土試料を東京大学理学部地質学教室において、須藤俊男先生が研究をされ、その折筆者が化学分析などで御手伝いをしたことがあったが、その折この白土中に微細粒子の沸石が含有されているようであるとの推定が行われた。このことは第二次大戦中の肥料供給に不自由であった当時において注目を受けたことと共にゼオライト類の農業利用に關しての最初の場合と考えられる。この事は1982年米国ロチェスターにおいて開催されたシンポジウム“Zeo-Agriculture '82”の招待講演の冒頭において紹介した(Minato, 1982, 湊, 1984)。

以下天然ゼオライトの採掘稼行、製造およびその利用につき国内、国外の状況につき述べるが、全般的に注意しなければならないことは、各産地におけるゼオライトはその含有量、化学組成と諸種の特性^{*2}を明らかにして有効な利用を考えることである(Minato et. al., 1971, 1978, 1984)。

II-1 ゼオライトの採掘稼行と製品の製造

国内におけるゼオライト岩の分布地域は前述のように“緑色凝灰岩地域”であり、主要採掘地生産地もその地域に限られている。

次いで国内の主要ゼオライト生産地につき北よりそれぞれの開発の歴史なども含め紹介する。

a. 北海道長万部地区

同地方に広く分布する国縫層中の含沸石凝灰岩を2・3社において採掘している。淡緑色を呈し、部分的にモンモリロン石を含有する。ゼオライトは斜プチロル沸石を主とし、土壤改良材として出荷されているが、生産者の一つ浜道鉱産株式会社においては稲の田植機の苗床用土壌の混合材としての供給に重点を置くようである。当地域では長万部および茶屋川等にその採掘場があり、月間最大数百トンの生産を行っている。

b. 秋田県二ツ井地区

二ツ井より東南へ延び帯状に分布する七座層中に存在する沸石凝灰岩層を北西より、サンゼオライト、日本ゼオライト、沸石加工などの手により採掘加工を行い供給している。サンゼオライト株式会社にお

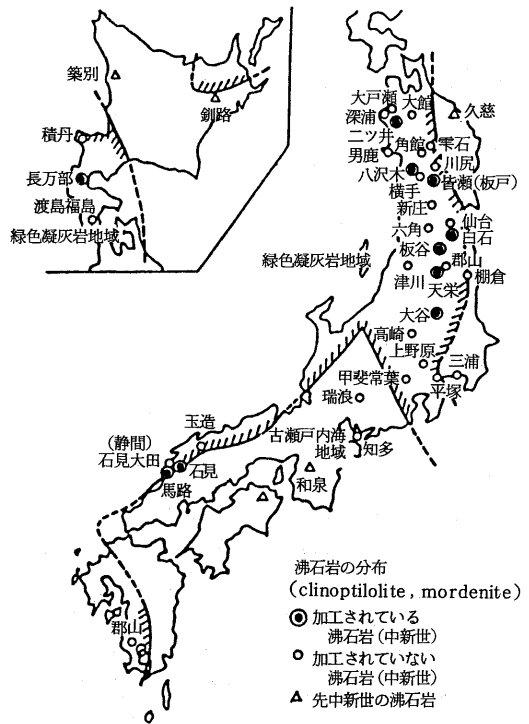


図3 本邦の国内における沸石岩分布図

いては古くより養豚、養鶏用飼料混合用、農業資材として利用されている。沸石加工株式会社においては鶏糞処理用、養魚用水質処理用などに供給している。各社とも月間100～数百トン程度を供給するが、いずれも淡緑色を呈する斜プチロル沸石を主とするものである。

c. 横手・八沢木地区

ゼオライトの農業利用の端緒ともなった横手市近郊の産地の事情もあり、現在はその西方八沢木において沸石(モルデン沸石を主とする)を伴うベントナイトが稼行されている。養魚用水の処理材、農業用などに利用されている。

d. 皆瀬地区板戸

筆者が秋田県雄勝郡皆瀬村、秋ノ宮村地区の白土などの非金属資源の調査を行った折、皆瀬村板戸地域に陶石質白土が産出するとして案内された。その一部は日本学術振興会鉱物新活用第111委員会報告などで報告されたものである。この試料は研究の結果、モルデン沸石であり特にNaイオンに富む種であって、沸石の純度も高くガス吸着量が高く、筆者らの開発した酸素・窒素発生装置の吸着材として利用され(Minato et. al., 1978)良好な結果が得られ、

^{*2} ゼオライトの特性の一つとして高い陽イオン交換性がありそのイオンの種類により性質に変化がみられる。

国外からも注目されている。採掘後、粉碎・製粒・焼成しガス吸着材として、関東ミネラル工業株式会社などにより供給されている。

e. 白石地区

宮城県白石地区は白石市西方の丘陵地帯であって、モルデン沸石を主とする沸石岩がほぼ水平に分布している。かつて二・三ヶ所で採掘が行われたが、現在ではその一ヶ所において採掘、粉碎の上農業用、化学用、ガス吸着用などとして供給されている。月産数十～百トン程度であろう。

f. 板谷

米沢市板谷のジークライト工業株式会社板谷工場裏の浦の山は、斜プチロル沸石を主とし、少量のモルデン沸石を混在する純度の高い沸石岩の低山地である。その発見は、かつてはカオリナイト、セリサイトを主とする浅熱水性・火山性粘土を採掘、水ひ精製のみを行っていたジークライト化学工業株式会社(現在は社名変更)において工場拡張にあたり受電所の新設地に産出する白色岩石の検討を筆者に依頼されたことに始まる。その後鉱物学のおよび、分布地域などの研究調査を行い、 K_2O の含有量の高い斜プチロル沸石、カリ型斜プチロル沸石として発表(湊他, 1963, Minato et. al., 1971), カリ型種として国外における同種斜プチロル沸石発見の端緒となると共に、その賦存量もきわめて多いことが明らかにされた。これを基にしてその利用研究も始められ、高い陽イオン交換容量をもつ沸石の合成($NaOH$ 水溶液処理によるP型ゼオライトの製造)、土壤改良資材としての試験(山形県農事試験場において)、養豚・養鶏用飼料の混合材としての試験(山形県畜産試験場において)等いくつかの利用試験が行われると共に、製紙用クレー製造を主とする会社においては、製紙用クレーとしての利用をも研究し、企業としての製品の供給を行うことも可能とした。この製紙用クレーは、乾式粉碎と分級を主とするが、一時は湿式粉碎・分級および漂白を行いマシンコーティング用クレー(MCクレー, HiZクレー — 商品名 —)を製造した事もある。このように当地域のゼオライトは、その製品の種類の多種であることと生産量の多いこと(3,000～6,000トン/月)、さらに国内外でのゼオライト資源の製造法およびその利用法の開発面において多大な貢献を行っている。筆者も国外よりの天然ゼオライトの製造、利用関係者の見学については多くの配慮を願っている。

g. 福島県飯坂近郊東野地区

飯坂温泉西方東野において、モルデン沸石を主とするゼオライトを製造している。その生産量はそれ程大量ではないものと推定される。

h. 天栄地区

福島県猪苗代湖南方の羽鳥湖西北方においてモルデン沸石を主とするゼオライト製品を供給している。月産数百トンと推定され、農業用などの利用が行われている。筆者らの研究の当初ガス吸着用試料としての検討を行ったことがある。

i. 西会津地区

福島県会津地域南方の只見地区には沸石岩の分布がみられる。その一部では斜プチロル沸石を主とする沸石岩を建築石材として古くより使用されていた。最近西会津地区において採掘製品供給が企画されており、近く製品の供給が始められるものと推定される。

j. 大谷石産地

栃木県大谷地方で生産される大谷石は、建築用などの石材として古くより大量に供給されてきた。その大量の石材には斜プチロル沸石が含有され、石材としての成形にあたり発生する多量の石材切屑の利用も検討されている。その一つとしては、配合化学肥料の粒状成形物の固結防止剤としての利用が行われている。

k. 知多半島西南部地区

知多半島西南部には、その規模はそれ程大きくはないが、斜プチロル沸石を主とし、一部にはモルデン沸石も存在する沸石岩が分布する。その一部は農業用として採掘製品化が行われている。国内採掘地のすべてが“緑色凝灰岩地域”に分布するものであるが、当地区のみは“古瀬戸内地域”に賦存するものとして注目される。なお製品は、ベントナイトを混合する斜プチロル沸石を主成分鉱物としている。

l. 石見鉱山

島根県北西部には数ヶ所に沸石凝灰岩の分布地が存在するが、その一つとして、かつて黒鉱鉱床として稼行されていた三井金属鉱業系の石見鉱山において、現在は斜プチロル沸石を主とする沸石岩を坑内において採掘し、製品を供給している。月産百トン程度と推定される。土壤改良資材、水処理用などの用途に供給されている。

m. 馬路地区

島根県大田市西方、仁摩町仁摩、馬路間の沸石岩を採掘し、出雲市において製品にして供給している。

筆者らが、酸素・窒素発生装置用吸着材として、秋田県板戸地区のモルデン沸石の開発を始めた当時、冬期の供給の問題、地域的な問題等を考慮し、西日本での適当な吸着材の産地の開発を行った結果、当時広島県北部において“ろう石”を稼行中であった蔵内ろう石鉱業株式会社などとの共同調査を行い、当地の産出を明らかにし、その開発を行ったものである。その沸石凝灰岩の一部には、高純度のモルデン沸石が含有され、吸着材として良好である。現在は、出雲化学工業株式会社において採掘製品化され農業用、畜産用、水処理用等に供給されている。月産百〜三百トンの生産が行われている。

以上、現在採掘稼行を行っている国内のゼオライト産地を示したが、なお筆者の調査にもれた地域も存在することも考えられる。いずれ又それらについては示すこととする。

次いで外国の産地とその需給状態につきその一端を示す。

a. 韓 国

韓国東南の製鉄工業地区浦項の東南日本海沿岸地域は、新第三紀の火山源堆積層が発達し、沸石岩、ベントナイト等を産出する。その状態は未だ調査研究の不十分な場所も残されているが、我が国の島根県日本海沿岸の火山源堆積層との類似性が推定される。1960年代末より筆者らに対し韓国のゼオライトの産状、鉱物、利用に関しての研究連絡が求められ、今日迄数回の現地調査、共同研究が行われている。産出するゼオライトは、斜プチロル沸石が主であるが、一部にはモルデン沸石を多く含有するものもある。九龍浦(産地中北部にあたる)近郊においては、斜プチロル沸石を主とするものが、甘浦近郊(産地中南部にあたる)においては、モルデン沸石を主とするものが採掘され農業用、水処理用などに出荷されている。いずれも続成作用による成因が考慮される。

b. 中 国

中国における沸石岩の産状に関する研究も最近は序々に進展し、数年前より研究交流が行われている。筆者のもとには内蒙古自治区烏拉特別旗、黒龍江省嫩江県および浙江省縉雲県仙都産出の試料がとどけられ、研究を行った。前者二産地の試料は、斜プチロル沸石を主とするもので、後者の試料は、モルデン沸石に斜プチロル沸石が伴うものである。また筆者は、1983年中国科学院より招かれ訪中を行った折、縉雲県の沸石産地を調査する機会を得、多くの知見

を得てその結果を国内外において報告したが、当地の中国人以外の見学調査はこれが最初であった。中国においては、特にこの三地区において沸石岩を採掘し、粉碎製品として出荷するようである。特に筆者が見学を行った産地においては、農業用製品を製造し、試験的に出荷を行っている。さらに別の機会に、四川省峨眉の地質産部産総合利用研究所を訪問した折、同ゼオライトを用いて地下湧水に含有されるアルカリ、希土類などを抽出する際に利用するイオン交換体としての基礎研究結果の報告を受けた。なお中国における研究によれば、沸石岩の産地は数十ヶ所におよぶと報告されている。

c. 欧 州

欧州大陸南東地域には、火山源の堆積岩を構成する沸石の産出国が多い。すなわち風化生成の含沸石凝灰岩の産地、南イタリア地方がその一例であって、沸石岩の成因の項で述べたように風化作用による沸石岩が建築材として利用される場合である。その他の場合としては酸性火山岩、流紋岩および石英安山岩の凝灰岩、角礫凝灰岩が埋没続成作用を受け沸石岩を形成する例があげられる。

その一つはチェコスロバキヤ東南部コンツエ西方 Miharovic 地方の二・三ヶ所に斜プチロル沸石を主とする沸石岩が産出するが、その一ヶ所ではその利用の基礎的研究を行い、約1万トンを採掘試験品として製造し農業用、水処理用などの研究が行われている。その一端は1984年10月スロバキヤ、ハイテラにおいて開催された“天然ゼオライトの利用に関するシンポジウム”においても報告されたもので、今後の同産地のゼオライトの利用の発展が期待される。

ハンガリーにおいては、その北東部トカイ山地の酸性火山岩源の凝灰岩の沸石岩化が観察される。その産地四ヶ所において採掘が行われ斜プチロル沸石を主とするゼオライトが農業用などに利用されるが、一産地においてはモルデン沸石を主とし、同様の利用が行われている。地質学的な構造としては、チェコスロバキヤの産出地域とは大略一つの帯に属するものと考えられるが、さらに此の沸石岩帯はその東南方のルーマニアの沸石岩地域と連続するものと考えられる。

ブルガリヤの東南部 Kuldjari 地域およびその東方一帯は広地域にわたり酸性火山岩質凝灰岩が発達し、その一部は沸石岩を形成する。その沸石岩の産出地は多数みられるが、その鉱物は斜プチロル沸石

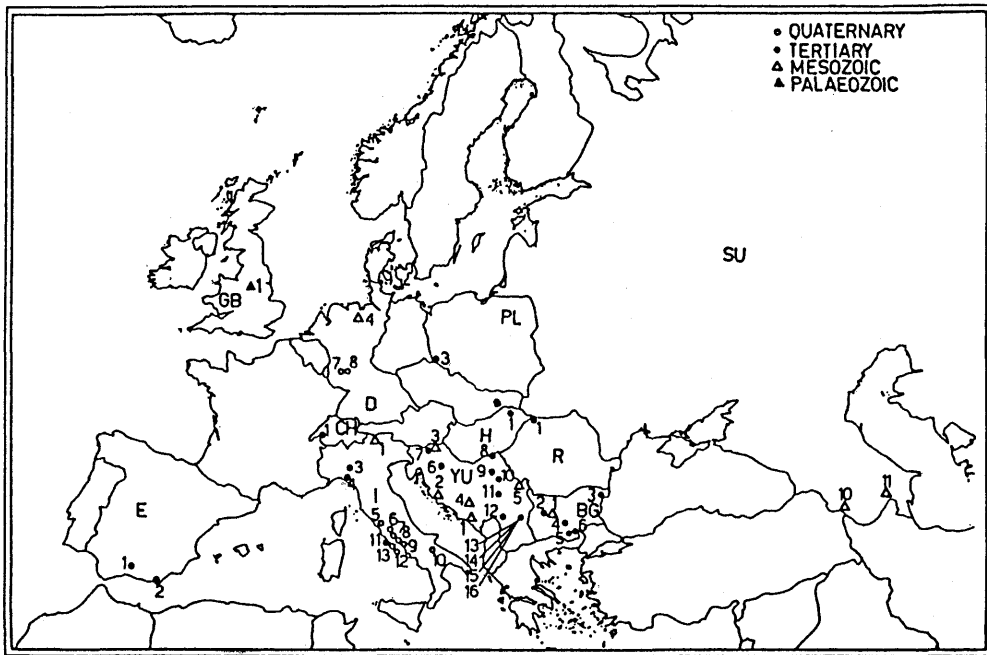


図4 ヨーロッパにおける火山噴出物源の沸石岩の分布図
(Gottardi, 1978 による)

を主とするものであるが、一部にはモルデン沸石の産出も明らかにされている。ゼオライトの採掘および製品の供給は Kuldjary 東方の産地において行われ、斜プチロル沸石より構成されており、その生産量は月間1万トンに近いものと推定され、その多くはセメント混合材として利用されているが、その一部は養豚などの飼料混合材、農業用などにも使用されている。同国におけるゼオライトの利用に関しては、日本における利用法を導入する例もあり、筆者らとも密接な研究および情報の交流が行われている。

またこの沸石岩はそれより東南方向すなわちトルコ北部、さらにギリシャ北部地域の産地に関連をもつものとも推定される。

ユーゴスラビア西部スロベニア地方には石英安山岩質凝灰岩の分布がみられ、その一部はベントナイト層および沸石岩に変化する。このベントナイトは数ヶ所で採掘されるが、斜プチロル沸石も一ヶ所 Zaloška Gorica において採掘を行いセメント混合材として利用されている。その量は月産約1万トンであるがさらに高級な利用法の研究につき興味を持たれている。

欧州地域においてさらに他の国にも沸石岩の産出が知られているが、筆者の知見としては不十分な点が

多いので、新しく情報を得た折に報告を行うこととしたい。

d. 米 国

米国における沸石岩の産出は鹹湖堆積物としての成因の場合が多く、沸石の種類としては斜プチロル沸石、モルデン沸石、菱沸石、方沸石、エリオン沸石、十字沸石などその種類は豊富である。これらの沸石としては二・三ヶ所での斜プチロル沸石、モルデン沸石、菱沸石などをそれぞれ一ヶ所において採掘を行う。なお参考のため沸石の一種斜プチロル沸石の産地を示す。斜プチロル沸石は養魚場における使用水の浄化用および内陸の都市における廃水のアンモニウムイオン処理材、一部では農業用として、菱沸石はガス吸着材として、また一部のゼオライトは触媒用などとして利用する。ただし我が国における斜プチロル沸石、モルデン沸石の供給量に比較した場合その量は著しく少量である。

北・南アメリカ大陸においては米国の他にアラスカ、メキシコ、キューバ、アルゼンチンなどより沸石岩の産出が知られているが今回はその説明を省略する。

II-2 ゼオライトの利用例

ゼオライトの利用にあたってはその特性である、

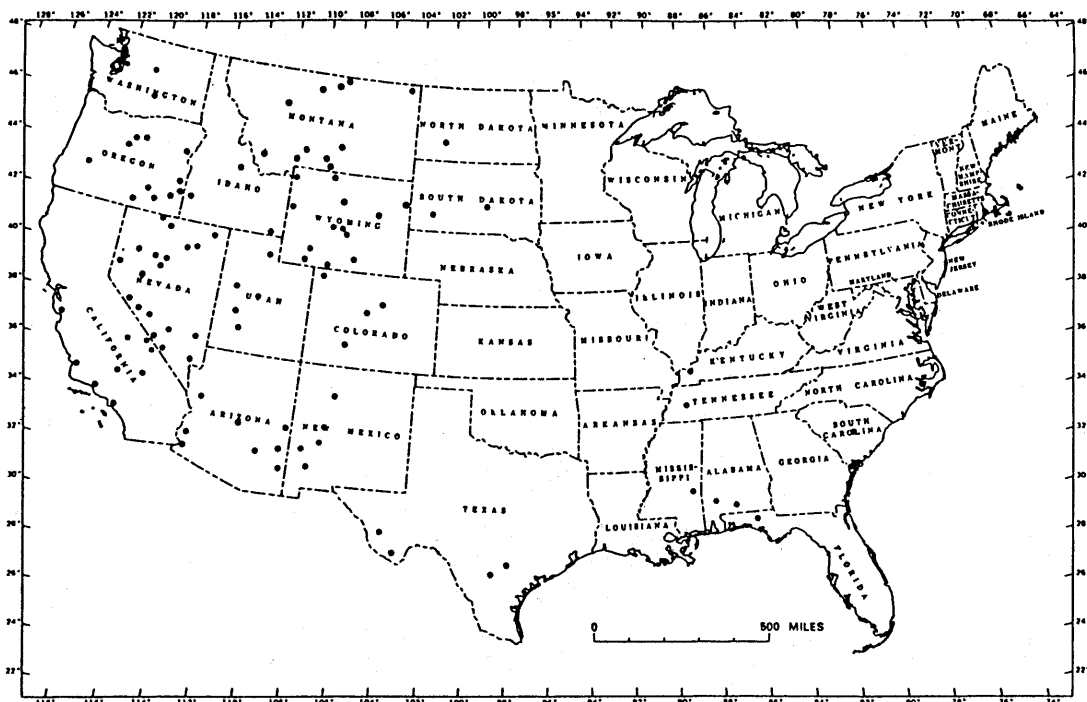


図5 米国における沸石岩の分布図(斜プチロル沸石の例, Sheppard, 1971 による)

モレキュラーシーブ作用(吸湿性を含む), 陽イオン交換性, 触媒作用, 低硬質などを利用するものである。それらの一部につき概説する。

a. モレキュラーシーブ作用

ゼオライトの特性の一つであるがモルデン沸石においてその性質が良好である。図6に N_2 ガスおよび CO_2 ガスの吸着量に関しての結果をモルデン沸石の Na_2O の含有量との関連において示す(Minato et. al., 1978 a)。特に Na_2O の含有量の多い板戸産のゼオライトを吸着材として使用した酸素発生装置^{*3}(乾燥空気中の N_2 ガスを吸着し, アルゴンを含む酸素を供給する), 窒素発生装置^{*3}は筆者らにより報告され(Minato et. al., 1978 b) 国外よりも興味を持たれているがその実例をゼオライトの使用量と共に表1に示す。この酸素発生装置は鋳物用キューボラの助燃用などの利用も行われたが, さらに都市下水処理の活性汚泥法に空気曝気に代わり酸素発生装置による酸素曝気法を用い, 高能率の都市下水処理が可能となり, 人口急増の都市の環境保持に貢献しつつある。空気法, 酸素法の比較を表2に示す。米国においては菱沸石を CO_2 吸着剤として利

^{*3} PSA方式によるものである。

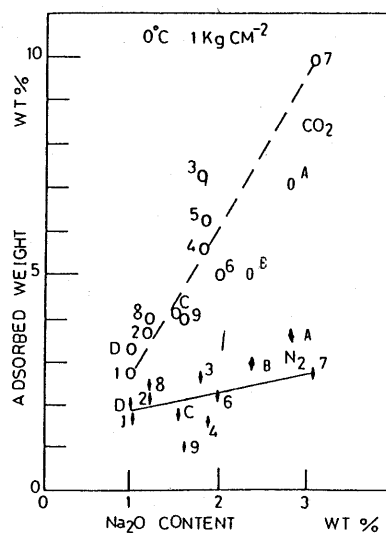


図6 モルデン沸石およびモルデン沸石岩による N_2 ガスおよび CO_2 ガスの吸着量(産地名は省略する, Minato, et. al., 1978)

表1 板戸産モルデン沸石を使用した酸素発生装置
および窒素発生装置の実例

Type	Volume per hour	O ₂ content of product	Weight of zeolite per column
LP015	15 l	50 %	200 g
SP30	300 l	90 %	3.5 kg
SP60	600 l	90 %	8 kg
SA10	1000 l	90 %	8 kg
SA30	3 m ³	90 %	30 kg
SA50	5 m ³	90 %	64 kg
LC30	300 m ³	70 %	13 T

Nitrogen generators			
Type	Volume per hour	N ₂ content of product	Weight of zeolite per column
NT15	150 l	99.5 %	1.2 kg
NA30	3 m ³	99.5 %	30 kg
SB10	10 m ³	99.9 %	64 kg
SA15	15 m ³	99.9 %	84 kg
SB30	30 m ³	99.9 %	180 kg
NC10	100 m ³	99.9 %	1.8 T

表2 都市下水処理についての従来法と
酸素法の比較

	空気曝気法*	酸素曝気法
全反応槽の容積 (幅 6.4m×長さ 30m ×深さ 4m — 4槽)	3,072m ³	3,072m ³
汚 水 処 理 量	12,000m ³ /日	24,000m ³ /日
一行程必要時間	約 6 時間	約 3 時間
使 用 電 力**	0.21kWH/m ³	0.11kWH/m ³

* 設備としては表示の他に沈殿池を必要とする。

** 空気法では送風電力を含み、酸素法では酸素発生装置(120m³/時, 85%酸素)の電力を含むものである。

用する。その例はロスアンゼルス市でみられ、市外において塵埃処理場で塵埃を地下に埋め、その分解により発生するメタンガス中より CO₂ を吸着除去して可燃性ガスを得、これを都市ガスへ混合利用する場合である。

a' 乾燥材

ゼオライトのガス吸着性として最も強力なガス体は水蒸気であるため、その乾燥材としての利用例は多い。すなわちガス状物質の脱湿材および食品などの乾燥材としての利用であるが、吸湿量は他の乾燥材、例えばシリカゲルに比して少ないが、乾燥度は高いことが特徴である。

b. イオン交換性

斜プチロル沸石のもつアンモニウムイオンに対する高い交換能が利用される場合として、米国の内陸部にある都市の下水中のアンモニウムイオンの処理、養魚場における用水の処理などの利用が行われている。養魚用の水処理材としては、国内においては家庭用の観賞用魚の飼育の場合もあげられる。また図7には金属鉱山の酸性坑内廃水中の重金属イオンの交換除去の実験例を示すが、良好な結果がみられる。この場合はイオン交換時間の短いモルデン沸石の利用が良好である。

b'. 土壌改良材

ゼオライトのイオン交換性の利用法の一つとして、斜プチロル沸石を主とする製品の土壌改良材としての利用がある。これは、この沸石粒および粉末を水田、畠土壌に混合し、地力の消耗した土壌のイオン交換能を補充し、保肥力を向上させる目的のため使用するものである。特に土壌のイオン交換能が 10 meq/100 g 以下の場合、その効果が大きい。この用途としては、特に最近ゴルフ場の芝の育成のためにも使用されて有効である。なお水田への利用試験例を図8に示す。

さらにこの利用例に関連する用途として、水稻の機械植の苗床用土壌混合材として、ベントナイトを混合するゼオライト粉末製品の利用がある。その配

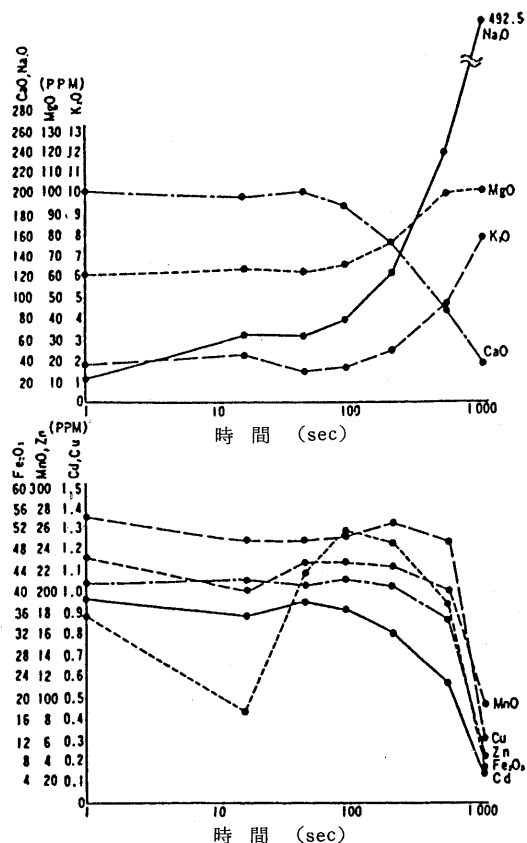
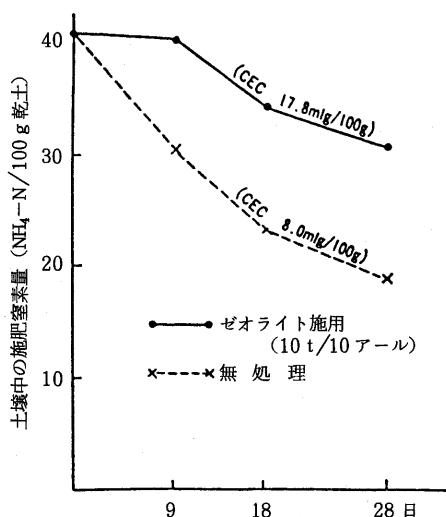


図7 馬路産モルデン沸石による坑内廃水の処理状態



ゼオライト客土にともなう水田土壌の
C.E.C. および施肥窒素量の経日変化
(土壌中の水の縦滲透度は1.35cm/日)

図8 水田土壌のゼオライト投入による補肥力の増加(山形県のを渡辺裕の資料により示す)

表3 田植機に使用する苗床の土壌組成の一例

Material	wt %
Paddy soil	22
Field soil	18
Loam and/or mountain soil	48
Zeolite	13
Fertilizer mixture (N : K ₂ O : P ₂ O ₅ = 1 : 1 : 1)	1.5 g / 1.5 - 2 kg

合例を表3に示す。

c. 脱臭材

ゼオライト類のガス体の吸着作用およびイオン交換性の総合利用法として、その脱臭効果を用いる場合もある。特に斜プチロ沸石のアンモニアガスおよびそのイオンの吸着と保持力は有効に利用される。この作用にはまた悪臭の原因となるガス類に対する反応も推定される。手近な利用としては、冷蔵庫の脱臭などもあげられるが、鶏舎、豚舎などの家畜飼育場の脱臭および排泄物の処理用などの利用がある。

c'. 含有機物肥料の製造

養鶏に関連して発生する鶏糞の処理用として斜プチロ沸石の粉末および粒状物の混合体を使用し、鶏糞の乾燥とその後の空気の流通を促進し、混合体の発酵を行い無臭の有機物ゼオライトの混合肥料の製造が行われる(湊, 1983)。この方法では湿った鶏糞7に対しゼオライト3の重量での混合が一例であるが、なお鶏舎内の脱臭にゼオライト粉末を使用することと合せ利用して、鶏舎近くの環境改善の効果も認められている。なお同様な利用は養豚、牛舎への利用も試みられ、効果があげられている。またこの養鶏用ゼオライトの利用に関しては、米国西海岸地域でも注目され、その技術の導入を日本からのゼオライトの供給を含め検討が行われつつある。

d. 家畜用飼料の混合材

養豚飼料用としての微粉末、養鶏飼料用としての粒状物の利用が考案され、ブルガリヤ、韓国などでも実用されている。特に幼豚、雛鳥の健康状態の保持のため、良好な結果が報告されている。その混合量は3~5%以下とされている。

e. 製紙用クレー

ジークライト工業株式会社において、板谷工場浦の山産の高白色度斜プチロ沸石を用いて開発された利用法である。特徴としては、その白色度および軟質であること、さらに製紙用として用いた場合の印刷特性が良好であること、および紙の不透明度の

高いことなどがあげられる。乾式粉碎・分級品が主体であるが、一時は湿式処理を行い、漂白行程も用い高級MCクレーを製造していた。

その他ペット用の排泄物処理用(猫砂 — 通称)、触媒用その担体用などいくつかの利用例もあげられているが省略することとする。

むすび

以上天然産ゼオライトの成因、その生産さらにその特性を生かした利用例を示したが、天然産の特質としては、多量に安価な製品が安定した性質のもとに供給されることがその重要な点である。また粒状製品として利用する場合の機械強度の点において勝れていることである。特にイオン交換体として水中で使用する場合は重要な利点である。なおこの報文の性質上、詳細な資料は省略してあるので、示してある文献などを参考にいただきたい。

この興味深い鉱物 — 沸石類 — の利用のますます発展することを期待しつつ項を終えることとするが、おわりにあたり、多くの共同研究をお願いした方々に紙面をかり厚く御礼を申し上げると共にさらに種種御教示をいただきたく御願ひするものである。

文 献

- Breck, D. W.; Recent advances in zeolite science. Molecular Sieve Zeolites-I, 1-91, Advances in Chemistry Series 101, American Chemical Society, 1971.
- Breck, D. W.; Zeolite Molecular Sieves. 740-743, John Wiley & Sons, New York, 1973.
- Hay, R. L. & Iijima, A.; Nature and origin of palagonite tuffs of the Honolulu Group on Oahu, Hawaii. Geol. Soc. Am. Mem., 116, 331-376, 1968.
- Iijima, A. & Utada, M.; Zeolites in sedimentary rocks, with reference to the depositional environments and zonal distribution. Sedimentology, 7, 327-357, 1966.
- Iijima, A. & Utada, M.; A critical review on the occurrence of zeolites in sedimentary rocks in Japan. Jap. Jour. Geol. Geogr., 42, 121-124 1972.
- 湊 秀雄, 高野幸雄; "Potassium clinoptilolite" の産出について. 粘土科学, 4巻, 12-23, 1963.
- 湊 秀雄; ゼオライト資源とその利用. 高圧ガス, 5巻, 536-547, 1968.
- 湊 秀雄; ゼオライトの応用, 資源とその利用. セラミックス, 10巻, 941-957, 1975.
- 湊 秀雄; 天然ゼオライトとその応用. 耐火物, 32巻, 431-441, 1980 a.
- 湊 秀雄; 堆積岩中の沸石類について(成因の鉱物化学). 岩鉱特別号第2号, 105-113, 1980 b.
- 湊 秀雄; 最近の天然ゼオライトの利用状況. 学振協力会報, 39号, 2-6, 1983.
- Minato, H. & Utada, M.; Zeolites. Clays of Japan. 121-134, Geol. Surv. Japan, 1969.
- Minato, H. & Utada, M.; Clinoptilolite from Japan. Molecular Sieve Zeolites-I, 311-316, Advances in Chemistry Series 101, American Chemical Society, 1971.
- Minato, M. & Tamura, T.; Production of oxygen and nitrogen with natural zeolites. Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Ed. L. B. Sand & F. A. Mumpton, 509-516, Pergamon Press, Oxford, 1978 b.
- Minato, H. & Watanabe, Y.; Adsorption of CO₂ and N₂ gases on natural zeolites and its theoretical interpretation. Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 28, 135-141, 1978 a.
- Minato, H.; Recent developments in the use of zeolites in Japanese agriculture and aquaculture. Abstract for "Zeo-Agriculture '82" in Rochester, New York, 27, 1982.
- Minato, H.; Utilization of natural zeolites with their mineralogy, especially for clinoptilolite. Proceedings for "Slovzeo '84" Czechoslovakia, Part II, 9-17, 1984.
- Murray, J. & Renard, A. F.; Deep-sea deposits. Volume 5 of reports of the Voyage of H.M.S. Challenger during 1873-76, Deep-sea deposits, Volume 5. Eyre & Spottiswoode, London, 1891.
- Scherillo, A. & Porcelli, C.; Guide to the tuff deposits on the Napolitan Volcanic Region. 5th Int. Conf. Zeolites, Napoli, 1980, 1-28, 1980.
- Sheppard, R. A. & Gude 3rd, A. L.; Distribution and genesis of authigenetic silicate minerals in tuffs of Pliocene Lake Tecopa, Inyo County, California. U.S. Geol. Surf. Prof. Pap., 597, 1968.
- Surdam, R. & Sheppard, R. A.; Zeolites in saline, alkaline-lake deposits. Natural Zeolites, Occurrence, Properties, Use. Ed. L. B. Sand & F. A. Mumpton, 145-175, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- Utada, M.; Zeolite zoning in the Neogene pyroclastic rocks of Japan. Sci. Pap. Coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 21, 189-221, 1965.

《解 説》

天然ゼオライトに依る水処理

韓国釜山開放大学化学工学科 河 紀 成
東京大学生産技術研究所 鈴 木 基 之

1. はじめに

天然ゼオライトの液相でのイオン交換特性が報告された1960年代以来今日に至るまで、これに着目して幅広い分野における利用の試みがあったが、水処理分野においても底廉な処理方法として注目を浴びている。特に最近特定の有害物質を選択的に吸着する多種の天然ゼオライト—例えば、クリノプチロライト、モルデナイトなど—の米国をはじめとする世界各地での巨大な鉱床の発見と産出に伴い、水処理への利用に関する活発な研究と実処理への応用によって一層関心が高まっている。

天然ゼオライトを水処理へ利用する際における主な特徴としては

- 1) 操作の簡単さ
- 2) 再生により繰り返し操作が可能
- 3) これに伴う有用資源の回収
- 4) 天然資源の利用

などの長所を持っていると思われるが、その処理効果、資源的状况についての定量的な検討は未だ十分なされていないと言えない。

現在まで報告された研究発表内容から見ると、その大部分が排水中の NH_4^+-N の除去に関することであり、その外、重金属の除去への応用がある(表1参照)。言わば天然ゼオライトの水処理分野への利用は主にイオン交換特性を応用した水中の有害陽イオンの除去に局限されているといえよう。

したがって天然ゼオライトの水処理への利用は対象になる陽イオンに対するイオン交換特性を定量的に把握する必要がある。定量的な把握として、特に実装置の設計基礎データという面から平衡関係(選択性)と交換の工学的速度が重要である。

これまでの天然ゼオライトのイオン交換特性に関する研究報告から“陽イオン交換選択性については一定の法則性が見られず、各ゼオライトと交換陽イオンによって個別に決まる”といわれている¹⁴⁾。即ち、天然ゼオライトを水処理に効果的に利用するた

めには装置設計における基礎データとなる平衡関係(選択性)、イオン交換機構など定量的に解決すべき点が未だ残されている。

ここでは発表された水処理における天然ゼオライトの利用に関して、その研究成果を整理して見ると共に著者らが行った天然クリノプチロライトによる排水中の NH_4^+-N の除去に関する研究結果を中心に化学工学的な側面から検討することにより、天然ゼオライトによる水処理プロセスの設計に関する基本的な考え方と可能性を明らかにしたい。

2. 天然ゼオライト

2.1 産出および利用現況

現在報告されている天然ゼオライトの種類は40位であるが、その利用価値、埋蔵量と産出量などの面から利用が期待されるのは表2に示したような7種程度にすぎない。この7種の中でもクリノプチロライト、モルデナイトはその質と量の面から水処理分野における利用がもっとも期待されている天然ゼオライトである。前述したように天然ゼオライトの資源的な状況、利用現況は必ずしも明らかではないが、報告内容を中心に簡単に見ることにする。

歴史的に初めて天然ゼオライトが発見された米国ではEPAの主導下で天然クリノプチロライトを下水道の三次処理(NH_4^+-N の除去)に用いるのに当って開発研究を終え実用段階にきている。その代表的な例としてミネソタ州 Rosemount の下水処理場とワシントンDC近くのUpper Occoquam水処理場ではそれぞれ40 ton, 340 tonの天然クリノプチロライトが使用されている⁵⁾。

日本においては6000 ton/月位天然ゼオライトが採掘利用されているが、その大部分はクリノプチロライトとモルデナイトである。米国程度の大規模で利用されている例はないが、 NH_4^+-N の除去の目的で使用されている天然ゼオライトの量は200~400 ton/月と推定される¹⁶⁾。

表1 天然クリノプチライトによるアンモニウム態窒素の除去に関する既往の研究

研究者	年代	産地	前処理	平衡関係	速度関係	カラム吸着	再生	備考	文献
B.W. Mercer et. al.	1970	Oregon U. S. A.	なし			下水の2次処理水からNH ₄ -Nの除去実験	1) Ca塩で再生実験 2) 再生により繰り返し使用	最初の適用性検討および実験	1)
EPA & Battelle - Northwest	1971	Calif. U. S. A.				下水の高次処理	1) CaCl ₂ + NaCl 2) 電気分解により再生し、再使用	米国内の3つの下水処理場での適用性実験	2)
佐藤 人 八木美雄	1973		2N NaCl 5時間処理			重金属とアルカリ金属共存下でのNH ₄ -Nの除去実験		ゼオライトによるNH ₄ -N, COD, 重金属の除去実験	3)
"	"			式で整理		NH ₄ 単成分の吸着における定型解析法を適用	KCl, NaCl, CaCl ₂ の三つの再生剤を比較し, K, Na が有効	ゼオライトによるNH ₄ -Nの除去を物理吸着で解析	4)
McLaren et. al.	1973	Calif. U. S. A.				操作パラメータの温度, 流速, 濃度の影響度の検討結果, 温度のは微小	Lime 液で再生		5)
Koon & Kaufman	1975	Calif. U. S. A.	Ca-form Na-form			共存イオンとpHのNH ₄ の吸着への影響を検討 適当 pHは4~9	NaOHで再生して放散法により再利用	Na型の方がCa型よりNH ₄ との反応性は優秀	6)
Jorgensen	1975	Tokaj Hungary	Na-form	pH5.7, 9 で平衡関係 測定		NH ₄ 吸着へのNaとCaの影響度検討し, Caの方が大きい			7)
"	1976	"				NH ₄ の吸着量は0.5 me/gを報告	NaOH + Ca(OH) ₂ を用い繰り返し使用	高次処理に活性炭+ゼオライトによる処理法適用	8)
Semmens et. al.	1978	N. M. U. S. A.	pH11でNaCl処理	共存イオンの影響検討	—	完全混合モデルより破過曲線の推算	0.3M NaClで再生	共存イオンの影響を検討	9)
木下ら	1978	—	2M NaCl で20 B.V. 処理	—	—	前処理の効果を比較した無処理の方よりNa処理の方がNH ₄ 有効吸着量増加	再生におけるpHの影響		10)
白水ら	1979	—	—	温度, pH, 共存イオンの影響検討	—	実装置への scale up する場合建設費推算	再生率 NaCl < NaOHであるが, NaOHによりゼオライト溶出	20 t/day の場合 推算処理コストは 31.8円/m ³	11)
Semmens et. al.	1981	—	pH11でNaCl処理	Henry型 で整理	—	—	0.3M NaClで再生し繰り返し使用	特定の条件での解析	12)
Hlavay et. al.	1982	Tokaj Hungary	Na型 Ca型	—	—	Ca型よりNa型の方がNH ₄ 有効吸着量増加	pH12で再生		13)

表2 利用が期待される天然ゼオライト

Zeolite	Typical unit cell content	Pore openings (hydrated form)	Typical SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mole ratio)	Typical theo. CEC (Na ⁺ form 無水物)
Analcime	Na ₁₆ [Al ₁₆ Si ₁₈ O ₉₆] · 16 H ₂ O	2.6 Å	4	4.9
Chabazite	Ca ₂ [Al ₄ Si ₈ O ₂₄] · 13 H ₂ O	3.7 × 4.2 Å 2.6 Å	4	4.9
Clinoptilolite	Na ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂] · 24 H ₂ O	4.0 × 4.5 Å 4.4 × 9.2 "	10	2.6
Erionite	[K ₂ , Ca, Mg, Na ₂] _{4.5} [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂] · 27 H ₂ O	3.6 × 5.2 "	6	3.8
Ferrierite	Na _{1.5} Mg ₂ [Al _{5.5} Si _{30.5} O ₇₂] · 18 H ₂ O	4.3 × 5.5 " 3.4 × 4.8	11	2.4
Mordenite	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆] · 24 H ₂ O	6.7 × 7.0 " 3.4 × 5.7	10	2.6
Phillipsite	[Ca _{0.5} , Na, K] ₆ [Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂] · 12 H ₂ O	2.8 × 4.8 Å 4.2 × 4.4 "	4.4	4.7

2.2 イオン交換体としての特性

ゼオライトの基本構造はSiO₄の四面体とAlO₄の四面体が網目結晶構造を形成するアルミノ珪酸塩である。

Si⁴⁺がAl³⁺によって部分的に置換されたこととなるため、その不足電荷を補ってアルカリ金属およびアルカリ土類金属を結晶構造内に保持することになる。

ゼオライトがイオン交換特性を持つのは、このアルカリ金属およびアルカリ土類金属が外部の陽イオンと容易に置換することができるからである。天然ゼオライトの場合は交換可能な陽イオンとして、そ

の量には多少差があるが、主にK⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺を含んでおり、まれにSr⁺⁺, Ba⁺⁺を含む場合もある¹⁴⁾。天然クリノプロクロライトの化学分析値を産地別に表3に示した。

ゼオライトのイオン交換特性を利用する有害陽イオンの除去においては、一般的に、対象となる排水中には2成分以上の陽イオンを含む場合が多いのでゼオライトによる陽イオンの選択性の序は大変重要な意味を持つ。表4に天然ゼオライトによる陽イオンの選択性順序を示した。ゼオライトによる陽イオンの交換選択性は結晶粒子内の陰イオン site の間隔、陽イオンの半径、陽イオンの水和熱などに関連して

表3 産地別天然クリノプロクロライトの化学成分表

単位 %

産地	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	I. R	文献
日本	静岡県	65.2	13.4	1.62	2.82	3.22	0.53	1.06	24)
	板谷	66.7	11.3	0.43	4.25	1.86	1.14	0.89	"
	二つ井	67.1	12.0	2.14	3.21	0.80	0.80	0.68	"
	"			1.95	3.10	0.58	0.10		18)
韓国	九龍浦	64.5	13.1	0.78	2.94	2.40	0.79	0.52	24)
	"			1.32	1.68	2.71	0.55		18)
米国	カリフェニア Hector	61.8	11.4	6.6	0.6	0.95	—	—	15.7 19)
	"			3.08	1.23	1.70	0.24		18)
ブルガリア		68.9	12.5	0.66	2.52	2.58	1.00	0.26	24)
ハンガリー	Tokaj	69.1	11.6	0.17	5.5	1.27	0.18		8.8 8)
	"			0.09	2.10	1.51	0.07		18)

表4 天然ゼオライトによる陽イオンの選択性¹⁴⁾

Zeolite	Selectivity Series
Analcime	$K < Li < Na < Ag$
Chabazite	$Li < Na < K < Rb < Cs$
Clinoptilolite	$Mg < Ca < Na < NH_4 < K < Rb < Cs$
Erionite	$Li < Na < K < Cs$
Mordenite	$Li < Na < K < Cs$
Phillipsite	$Ca < Na < NH_4 < K$

いるとする説¹⁵⁾があるが、未だ不明な点が多くこれからの課題でもある。イオン交換体として要求されるもう一つの重要な特性は流体との接触において物理的な安定性である。Mecerら¹⁵⁾が行った米国 Hector 産天然クリノプチロライトに対する耐摩耗試験結果によると摩耗率が2~3%くらいであったことから一般的に広く利用される固定層では安定な操作が可能であると思われるが、これは個別の天然物に応じて決定されねばならない。

3. 平衡関係

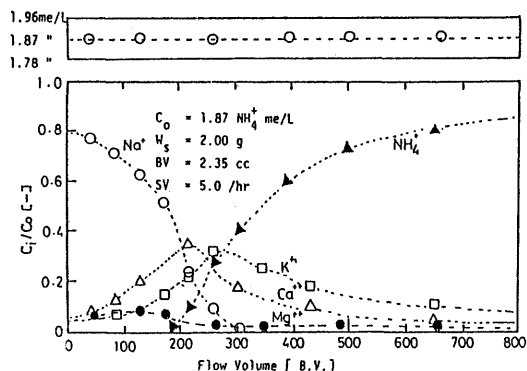
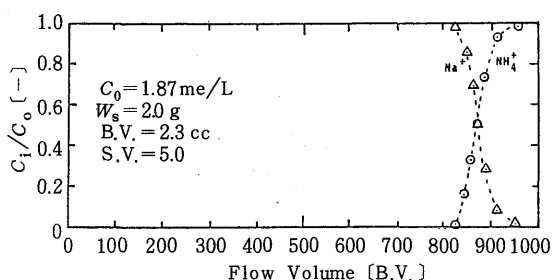
3.1 交換容量

天然ゼオライトの交換容量は合成ゼオライトと異なり産地によって同種でも純度の差があるため一定ではない。表3に示したように粒子内に存在する Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} の4つのイオンが原則的には全部交換可能な成分であることから、陽イオン交換容量というのは結晶内に存在するアルカリ金属およびアルカリ土類金属全量ともいえる。

しかし、これらの粒子内の陽イオンは交換しうる外部陽イオン種によって反応特性が異なるため、すべての陽イオンに対して適用可能な交換容量とはいえない面がある。著者ら¹⁷⁾は天然クリノプチロライトに対して、前処理の有無による NH_4^+ の有効交換容量の変化に対して検討を行うと共に回分法による交換容量の測定を行った。

3.1.1 有効交換容量

図1に産地から入手した24/32 meshの韓国産天然クリノプチロライト2.0 gをガラスカラムに充填して入口から1.87 me/lの NH_4^+ 水溶液を流した場合、流出する各イオンの濃度変化を測定した結果を示す。入口から NH_4^+ のみが流入され、粒子内に存在する Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} と量論的な交換反応を経て定量的に流出するのが図1の上部に示した物質収支から確認される。ここで注目したいのは、

図1 クリノプチロライトのイオン交換特性¹⁸⁾図2 Na型クリノプチロライトによる NH_4^+ 吸着破過曲線²¹⁾

各イオンの流出が終了する順序である。前記の表4に示した天然クリノプチロライトの陽イオンに対する選択性の順序から推定すると一番速いのは Mg^{++} と考えられるが、実際には Na^+ であった。その理由としては結局 Na^+ が他の三つのイオンより NH_4^+ との交換速度が速いためであると解釈できる。

図2は、図1の場合と同じ試料を2 mol/l水溶液で前処理することにより完全にNa型化し、同様の破過実験を行った場合の NH_4^+ と Na^+ の濃度変化曲線である。 NH_4^+ の破過点(Break point), ($C_{NH_4}/C_{NH_4}^0 = 0.05$)までの NH_4^+ 有効吸着量は前処理した方が無処理の場合に比べて約5倍増加していることが解る。

このように天然ゼオライトの陽イオン交換容量自体は不変であるとしても粒子内に陽イオンの分布によって、また交換の速度によって、有効吸着容量は大きく変わることが解る。

3.1.2 回分法による交換容量の測定

天然ゼオライトの陽イオン交換容量を迅速かつ正確に測定することは大変重要なことであるが、実際の問題においてはそれ程簡単ではない。従来の天然

ゼオライトの陽イオン交換容量測定にはカラム法が多く適用されているが、この方法はゼオライト粒子内の陽イオンの種類と量によって測定時間が非常に長くなる短所もある。

著者ら¹⁷⁾は回分法による天然クリノプチロライトの陽イオン交換容量の測定を図3に示したような装置を用いて行った。韓国九龍浦産、日本二つ井産、米国Calif.産3つの試料を粉碎・水洗・乾燥した24/32meshのもの7.0gを秤取し、装置の金網の中に挿入した。一方、測定容器には2.0mol/l、 NH_4^+Cl^- 水溶液を1lを入れ、試料が入った攪拌翼を400rpmで回転させる。液中の NH_4^+ との交換反応によりゼオライト粒子内から出て来た各陽イオン(K^+ , Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++})量の経時変化を測定し、韓国産試料に対する結果を図4に示す。

回分法による陽イオン交換容量測定法の妥当性であるが、各試料に含有された交換可能な陽イオンの量は約2me/gであると推算される。したがって全量は14me/l ($2\text{me/g} \times 7\text{g/l}$)になる。一方、液側での初期全 NH_4^+ の量は2000me/lである。結果的に液相における全陽イオンの量に対する粒子内の陽イオンの割合は0.007になる。その結果、平衡に達するまで交換反応を続ければ、粒子内はほとんど NH_4^+ で飽和され、本来粒子内に存在していた陽イオンの量を外部液濃度から測定できる。

図4に示したように K^+ , Na^+ は NH_4^+ との交換反応速度が3つの試料に対して共に非常に速くて、反応開始から30分位でほぼ全量が

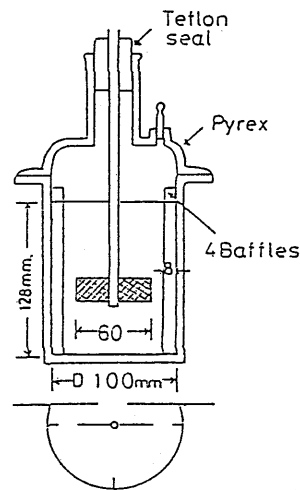


図3 回転籠型固液接触反応器

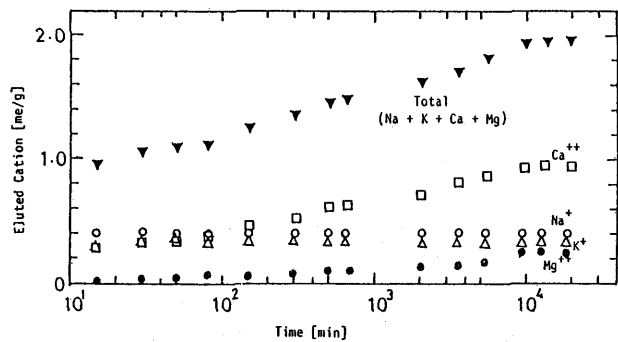


図4 回分法によるクリノプチロライトのイオン交換特性および交換容量¹⁸⁾

表5 天然クリノプチロライトの陽イオン交換容量

Method Cation Sample	Batch Method					Column Method	Reference
	Na	K	Ca	Mg	Total		
Kyungbuk, Korea A	0.413	0.342	0.959	0.220	1.93	1.90	18)
Akita, Japan B	0.655	0.805	0.334	0.098	1.88	1.83	"
Calif. U.S.A. C	0.964	0.262	0.606	0.118	1.95	1.93	"
Tokaj, Hungary						0.76	25)
Hector, U.S.A.						1.83	19)

Units : Eq./kg-dry

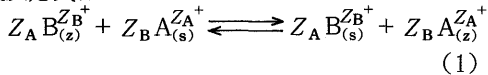
粒子内から放出されたが、 Ca^{++} 、 Mg^{++} は遅く、全体測定時間を支配していることが明らかになった。このような交換特性はカラム実験結果と良く一致する。

この方法で測定した各試料の陽イオン交換容量と陽イオン濃度を表5に示す。交換容量は1.8~2.0 me/gの範囲で、産地による差は小さいが、最初に含有されている陽イオンの存在比においては差が見られる。さらに表5に回分実験結果と共にカラム実験の結果も示すが、相互に良い対応が得られている。

3.2 平衡関係

天然ゼオライトを用いる水処理装置の設計に当って重要基礎データの1つとして前述のように平衡関係がある。

粒子内のBイオンと液相のAイオンの間における交換反応式は



のように表わされる。

平衡関係は質量作用の法則により次のように書ける。

$$K_{CA} = \frac{q_A(C_0 - C_A)}{C_A(q_0 - q_A)} = \frac{Y_A(1 - X_A)}{X_A(1 - Y_A)} \quad (2)$$

平衡関係の定量においてはまず反応系に2成分のみ存在させ交換平衡関係を実測することが必要である。著者らは韓国九龍浦産と日本二つ井産天然クリノプチロライトを完全にNa型に前処理して NH_4^+ と Na^+ との交換平衡関係を測定した。その結果を図5に示す。(2)式により Na^+ に対する NH_4^+ の選択係数、 $K_{CNa}^{\text{NH}_4}$ を算出して粒子内の NH_4^+ 濃度に関してプロットしたのが図6である。

Barrerら^{19,20)}はX線結晶解析によるゼオライトの構造を調べた所、粒子内には複数の均質構造を持った交換siteが存在していることが明らかになり、このことから選択係数の吸着濃度依存性を解釈したが、問題は粒子内部の交換siteの特性をどのように定量化するかである。

ここで選択係数の粒子内濃度依存性を考慮すると
 $\log K_{CB}^Q = \log K_{CoB}^Q + f(Y_A)$ (3)
 になる。図6から NH_4^+ と Na^+ における(3)式の関係を試行錯誤法により求めると、次の関数型が適用される。

$$\log K_{CNa}^{\text{NH}_4} = 11.75 - 0.52 Y_{\text{NH}_4}^3 \quad (4)$$

$$\log K_{CNa}^{\text{Na}} = 11.75 - 0.52 (1 - Y_{\text{Na}})^3 \quad (5)$$

(4)式を(2)式に代入して NH_4^+ について平衡関

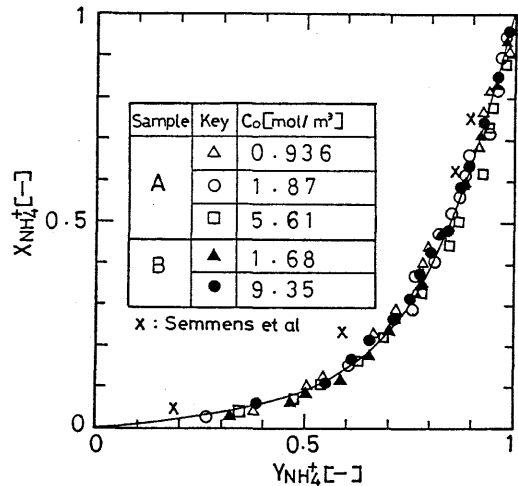


図5 Na型クリノプチロライトによる NH_4^+ のイオン交換平衡関係
 (A: 韓国慶比産, B: 日本秋田県産)

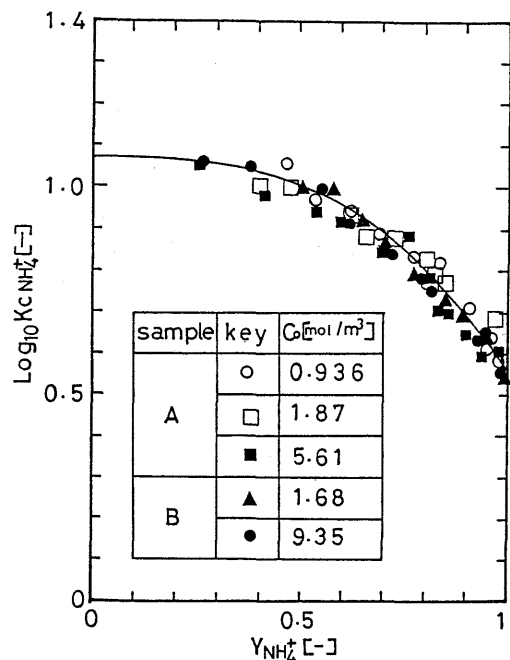


図6 Na型クリノプチロライトによる NH_4^+ の選択係数と粒子内の交換率との関係

係を整理すると

$$X_{\text{NH}_4} = \frac{Y_{\text{Mt}_4}}{Y_{\text{NH}_4} + (11.75) 10^{-0.52 Y_{\text{NH}_4}^3} (1 - Y_{\text{NH}_4})} \quad (6)$$

になる。この関係式を図5に示すと実線のようになり測定結果を良く表現している。

4. イオン交換速度

4.1 速度過程

天然ゼオライトによる液中成分のイオン交換による吸着過程は次の三つのステップを経て起こる。

- 1) 粒子外表面の流体境膜内の物質移動
- 2) 粒子内の拡散
- 3) 交換siteでのイオン交換反応

通常多孔質体におけるイオン交換反応ではステップ3)の交換反応は迅速である。液相における陽イオンの分子拡散速度は比較的速いので全過程の律速段階はステップ2)となる場合が多い。

ゼオライトによるイオン交換反応における陽イオンの粒子内拡散機構は必ずしも明らかではないが、固相拡散(solid diffusion)の機構を考えるとFickの法則により

$$N_s = -\rho_p D_{sB}^A \frac{\partial q_A}{\partial r} \quad (7)$$

によって表わされる。

4.2 粒子内拡散係数の測定

前述のように天然ゼオライトによる陽イオンの吸着速度は粒子内における(1)式からAイオンとBイオンの相互拡散速度により支配されるので陽イオンの粒子内拡散係数の測定は拡散機構解析および装置設計の上で重要なパラメータである。しかしながら表1に示したように天然ゼオライトの水処理での利用に関する現象論的な報告は多いが、実用装置設計に必要なとする吸着速度に関して解析的な検討はほとんどなされていない。

著者ら¹⁷⁾は上記(6)式のように天然クリノプロライトによるイオン交換平衡関係が非線型であることから回分槽内においてイオン交換に伴う液濃度変化を追跡し、非線型の平衡関係に基づいた理論解析を行い、 Na^+ と NH_4^+ の粒子内拡散係数を求めた。図3に示したような回転籠型固液接触反応器を用いて NH_4^+ と Na^+ の交換反応を始め、槽内の液側の NH_4^+ 濃度の経時変化を追跡した。

この場合解析のための基礎方程式は(1)式より次の式で表わされる。

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{sB}^A \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (8)$$

境界条件

$$r=R: \rho_p D_{sB}^A \frac{\partial q_A}{\partial r} = \frac{V_L}{S} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (9)$$

$$r=0: \frac{\partial q_A}{\partial r} = 0 \quad (10)$$

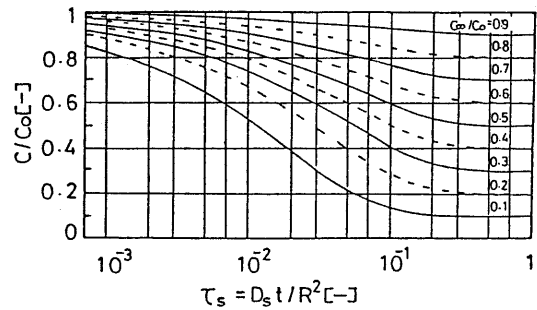


図7 有限槽回分イオン交換系による NH_4^+ の吸着における液濃度変化

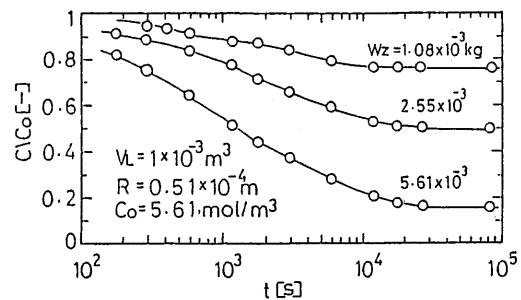


図8 NH_4^+ の回分吸着における液濃度の経時変化

初期条件

$$t=0 \quad q_A=0, \quad 0 < r < R \quad (11)$$

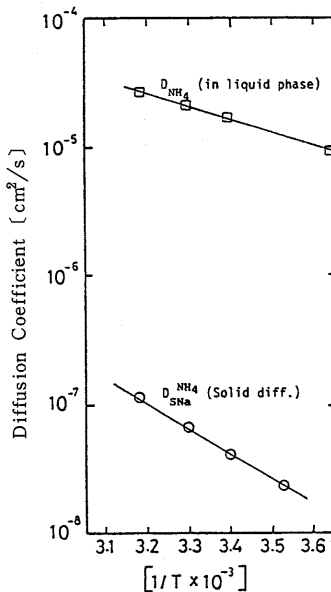
$$C_B=C_0 \quad (12)$$

これらの方程式に(6)式の平衡関係を適用させ無次元化し、Crank-Nicholson法より計算機を用いて数値解を求め、図7に示したような理論的な濃度経時変化曲線図8を図7とのCurve fittingにより NH_4^+ 粒子内拡散係数を算出し、その結果を表6に示した。産地が異なる両試料の間で粒子内有効拡散係数の差は見られず、また Na^+ と NH_4^+ のイオン種のちがいによる差も見られなかった。

$\text{NH}_4^+ - \text{Na}^+$ の交換反応系における固相拡散係数 $D_{sNa}^{\text{NH}_4}$ のArrheniusプロットを図9に示した。この関係から活性化エネルギーを算出し、34.0 kJ/moleを得た。同図に示される液相での NH_4^+ 拡散係数の活性化エネルギーは、16.7 kJ/moleであったことから、粒子内における陽イオンの移動が全反応過程の律速になっていると考えて良い。

表6 NH_4^+ と Na^+ のゼオライト粒子内
固相拡散係数算出結果

Sample	Ion	C_0 [mol/m ³]	$R \times 10^3$ [m]	$D_s \times 10^{12}$ [m ² /s]
A	NH_4^+	0.374	2.03 0.51	3.8 3.9
		0.936	2.03 0.51	3.9 3.8
		1.87	2.03 0.51	4.0 4.0
		5.61	2.03 0.51	4.2 4.0
		18.7	2.03 0.51	4.4 4.1
		Average	2.03 0.51	4.06 3.96
	Average			4.01
	Na^+	1.0	2.03 0.51	5.4 5.7
		Average		5.56
B	NH_4^+	1.68	0.28	4.0
		9.80	0.28	3.9
		Average		3.95

図9 $D_s^{\text{NH}_4}$ の Arrhenius プロット

5. 装置設計法

5.1 単成分の固定層吸着

天然ゼオライトのイオン交換特性による特定の陽イオンを除去する装置としては、粒子の耐摩耗性などの関係で固定層を用いる場合がほとんどである。例えば固定層における(1)式の反応によりA成分を除去する場合A成分の破過曲線を予測するための基礎方程式は

$$u \frac{\partial C_A}{\partial z} + \epsilon_b \frac{\partial C_A}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q_A}{\partial t} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial q_A}{\partial t} = D_{sB}^A \left(\frac{\partial^2 q_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_A}{\partial r} \right) \quad (14)$$

$$= k_s a_v (q_A^* - q_A) \quad (15)$$

$$\rho_p \frac{\partial q_A}{\partial t} = k_f a_v (C_A - C_{A,s}) \quad (16)$$

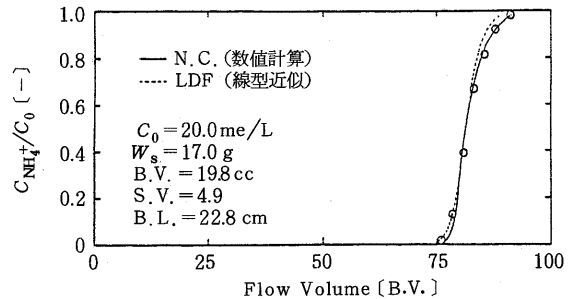
$$= a_v D_s \rho_p \left(\frac{\partial q_A}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (17)$$

によって表わされる。

(13)式は層内におけるA⁺成分の物質収支で、軸方向の混合拡散は粒子内の拡散に比し、その影響は無視できるものとする。(14)式は粒子内における NH_4^+ の物質収支である。(15)式は粒子内の物質移動を線型推進力にした近似式であり、(14)式の代りに往々用いられる。(16)式と(17)式は粒子表面での収支を表わしている。

平衡関係がヘンリ式、あるいは不可逆平衡式で表わされる場合には解析解が得られるが、(6)式のように非線型の場合には数値計算によらねばならない。

著者ら²¹⁾が上記のように求めた NH_4^+ (A)と Na^+ (B)の交換平衡式と粒子内拡散係数を用いて(13)式から(17)式までの基礎式群を計算機により数値解析し、 NH_4^+ の破過曲線を求めた結果を図10に示す。数値解析による破過曲線の決定は(13),(14),(16),(17),(6)式を連立させ一切の近似を使用せずに解

図10 NH_4^+ の破過曲線解析における
計算法の比較²¹⁾

いて求める Carter ら²²⁾の方法(図10の実線)と粒子内吸着濃度分布を考えず、(15)式に示したように吸着表面における吸着速度を粒子表面における液濃度との平衡吸着量 q_A^* と粒子内平均吸着量 q_A の差を推進力として近似的に求める方法(線型推進力近似、LDF法ともいう図10の点線)がある。両法により求めた破過曲線は実験結果と良い一致を示しており近似法も有効であることが解る。

5.2 共存イオンの影響

水処理に天然ゼオライトを用いる場合実排水中には多種のイオンが共存している場合が多いので、これらの共存イオンの影響をどのようにして定量的に評価するかが重要なポイントになっている。

多成分系イオン交換における固定層吸着設計理論は原理的に、上記の(6)、(13)、(14)、(16)、(17)式を各成分について書き、各イオンとの間における平衡関係を用いて解析すればよいが、これを真正面から実行すれば計算量は膨大になるため、より簡略化された解析法が望まれる所である。

6. 再 生

6.1 再生利用

水処理に用いる天然ゼオライトは諸費用を考慮すると再生利用する必要があると考える。再生に要する費用は全コストの大きな割合を占めるため、実際に水処理に天然ゼオライトの適用可能性を検討する上で重要な意味を持っている。

再生法として一般に考えられるのは化学再生法であり、これは操作の簡便性、再生時間などの点から見て、生物による再生、熱再生に比して汎用性がある。ここでは化学再生法に焦点を絞って述べることにする。化学再生法の原理は(1)式の逆反応である。この面から見ると再生剤としてはBイオンを高濃度に使用すればよいと思われる。

6.2 再生過程の解析²³⁾

天然ゼオライトの繰り返し使用による排水中の有害物質の除去装置の設計においては、再生の面も含んだ設計および操作パラメータを決定する正確かつ簡単な計算法が強く要求される。

使用済みゼオライトを高濃度のBイオン塩で再生する場合、これらの解析の基礎方程式は次のようになる。

液中全イオン($C_A + C_B = C_T$)の固定層

における物質収支式

$$U \frac{\partial C_T}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C_T}{\partial t} = E_z \varepsilon \frac{\partial^2 G}{\partial z^2} \quad (18)$$

再生剤Bイオン塩の固定層における物質収支式

$$U \frac{\partial C_B}{\partial t} + \varepsilon \frac{\partial C_B}{\partial t} + k_f a_v (C_A - C_{A,s}) = E_z \varepsilon \frac{\partial^2 C_B}{\partial r^2} \quad (19)$$

粒子内における Na^+ の物質収支式

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = D_{sA}^B \left(\frac{\partial^2 q_B}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_B}{\partial r} \right) \quad (20)$$

粒子表面における Na^+ の平衡関係式は(2)式と(5)式により与えられる。

境界条件および初期条件は

$$C_B = q_B = 0 : t = 0 \quad z > 0 \quad (21)$$

$$C_T = C_B : t > 0 \quad z = 0 \quad (22)$$

$$\frac{\partial q_B}{\partial t} = k_f a_v (C_B - C_{B,s}) \quad (23)$$

$$= \rho_p D_{sA}^B a_v \left(\frac{\partial q_B}{\partial r} \right)_{r=R} \quad (24)$$

(18)~(24)式群を無次元化し計算機により数値解析を行った。(1)式から粒子内においてAはBと量論的に交換されることからAイオンの流出量は同一時間、同じ位置での全イオン量からB量を引くことにより算出した。詳しい内容は文献²³⁾を参考にされたい。

図11に天然クリノプロクロライトによる排水中の NH_4^+-N の除去において使用済みクリノプロクロライトを高濃度(2mol/lと5mol/l)の Na^+ で再生する場合に対して検討を行った結果を示す。実験結果と計算結果の間には良い対応が得られた。さらにモデル計算から得られた再生剤の濃度、再生率および単位

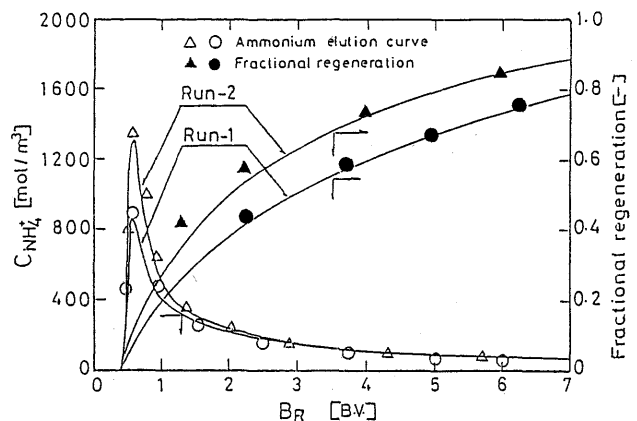


図11 モデル解析結果と実験結果の比較

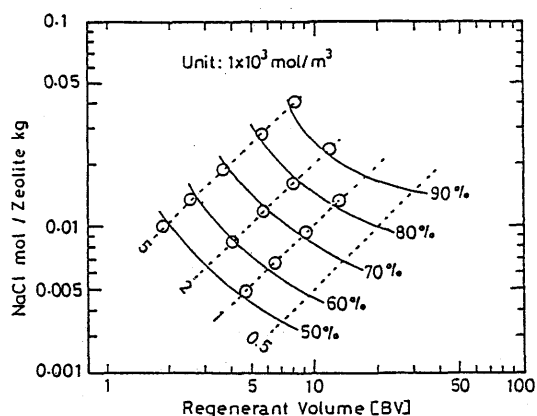


図 12 再生剤濃度変化による再生液量と再生率との相関関係

ゼオライト量に対し必要な NaCl 量の関係を図 12 に示したが、他の操作条件が決まっている場合、この関係から最適な再生剤の濃度を選定することができる。

7. おわりに

天然ゼオライトによる水処理に関して、これまでの報告内容と著者らが行った天然クリノプロクロライトによる $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 除去に関する研究結果を中心に主に化学工学的な側面から検討を加えてみた。天然ゼオライトによる水処理の実用化にむけてのこれからの研究方向としては、装置設計における基礎データによる単成分あるいは多成分系陽イオン交換平衡関係、粒子内陽イオンの拡散機構解析などに関して定量的な評価を行う必要があると考える。さらに共存イオンの影響に関して定量的に推算する簡便法の開発が望まれる。

繰り返し操作に伴う使用済みゼオライトの再生に関しては有価物質の回収と再生液の再利用の側面から考える必要がある(例えば NH_4^+ の回収)。この点は対象とする排水により個別の議論がなされなければならない。

[Nomenclature]

- a_v = External surface area of particles unit packed volume $[\text{m}^2/\text{m}^3]$
 C_A = Liquid phase concentration of A component $[\text{eq}/\text{m}^3]$
 $C_{A,s}$ = Solid surface concentration of A component $[\text{eq}/\text{m}^3]$

- D_{sB}^A = Solid phase diffusion coefficient of A ion $[\text{m}^2/\text{s}]$
 E_z = Dispersion coefficient in Z-direction in the bed $[\text{m}^2/\text{s}]$
 k_f = Liquid to particle mass transfer coefficient $[\text{m}/\text{s}]$
 K_{CB}^A = Selectivity coefficient of A ion to B ion $[-]$
 K_{COB}^A = Selectivity coefficient of A ion to B ion at $Y_A=0$ $[-]$
 q_A = Solid phase concentration of A component $[\text{eq}/\text{kg}]$
 q_A^* = Adsorbate concentration, when in Equilibrium $[\text{eq}/\text{kg}]$
 q_0 = Cation exchange capacity of zeolite $[\text{eq}/\text{kg}]$
 r, R = Particle radius $[\text{m}]$
 S = Surface area of particle $[\text{m}^2]$
 t = Time $[\text{s}]$
 u = Superficial fluid velocity $[\text{m}/\text{s}]$
 V_L = Contact liquid volume $[\text{m}]$
 W_s = Sample weight $[\text{kg}]$
 $X_A = C_A/C_T$ $[-]$
 $Y_A = q_A/q_0$ $[-]$
 Z_A, Z_B = Charges of cations A and B $[-]$
 z = Position in the bed $[\text{m}]$
 ϵ = Void fraction $[-]$
 ρ_p = Particle density $[\text{kg}/\text{m}^3]$
subscript
s = liquid phase
z = zeolite phase

引用文献

- 1) Mercer, B. W., L. L. Ames, C. T. Touhill, W. J. Van Slyke and A. B. Dean; JWCP, 42, R95 (1970)
- 2) Battelle-Northwest: EPA Report No. 17010 (1971)
- 3) Sato, H. and Y. Yagi: Suido kyokai zashi, No. 477, 27 (1973)
- 4) Sato, H. and Y. Yagi: Suido kyokai zashi, No. 479, 2 (1974)
- 5) McLaren, J. R. and G. J. Farquhar: J. Environ. Engrg. Div. ASCE, 99, 429 (1973)
- 6) Koon, JH and W. J. Kaufman: EPA Grant 17080 DAR, SERL Rep. No. 71.5 SERL Univ. of California
- 7) Jorgensen, S. E.: Wat. Res., 9, 1187 (1975)
- 8) Jorgensen, S. E., O. Libor, K. L. Graber and K.

- Barkacs: Water Res. 10, 213 (1976)
- 9) Semmens, N. J., A. C. Booth and G. W. Tauxe: J. Environ. Engrg. Div. ASCE, 104, 231 (1978)
 - 10) Kinoshita, M.: Gesuido kyokaishi, 15, 164, 19 (1978)
 - 11) Shiromozu, M., J. Sudo and K. Matsuta: Suido kyokai zashi, No. 540, 512, 29 (1979)
 - 12) Semmens, M. J. and R. R. Goodrich, Jr: Environ. Sci. & Tech.: Vol. 13, No. 3, 260 (1981)
 - 13) Hlavay, J., G. Vigh, V. Olasazi and J. Inczedy: Water Res., 16, 417 (1982)
 - 14) Sherman, J. D.: AIChE Symp. Ser., 74, No. 179, 98 (1978)
 - 15) Mercer, B. W. and L. L. Ames: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Programon, 451 (1978)
 - 16) Torii, K.: Natural Zeolite Occurrence, Properties, Use, Pregamon, 441 (1978)
 - 17) Suzuki, M. and K.-S. Ha: J. Chem. Eng. Japan, No. 2, Vol. 17, 139 (1984)
 - 18) 河 紀 成: 東京大学博士論文 (1984)
 - 19) Barrer, R. M., R. Papadoulou and L. V. C. Rees: J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2047 (1967)
 - 20) Barrer, R. M. and J. Klinowski: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 73 (1971)
 - 21) 河 紀 成・鈴木基之: 水質汚濁研究 Vol. 7, No. 7, 448 (1984)
 - 22) Cater, J. W. and H. Husain: Trans. Instn. Chem. Engrs. (London), 50, 69 (1972)
 - 23) Ha, H.-S. and M. Suzuki: J. Chem. Eng. Japan, Vol. 17, No. 3, 297 (1984)
 - 24) 湊 秀雄: セラミックス, Vol. 10, No. 12, 17 (1975)
 - 25) Jorgensen, S. E., O. Libor, K. Barkacs and L. Kuna: Water Res., 13, 159 (1979)

最近のニュースから

「モービルケミカルが日本で触媒合併事業」

モービルケミカル社(米)の子会社であるモービルケミカルインターナショナル社(本社・ニューヨーク)と触媒化成工業, 東洋曹達工業の三社が4月8日, 合併で石油精製, 石油化学用 ZSM 触媒の販売会社を設立することで合意したと発表した。新会社の社名は「日本モービルカタリスト」で6月をメドに発足, 東曹が ZSM を生産, 触媒化成がこれを触媒化し, 「日本モービルカタリスト」が日本国内ユーザーにリースするという方式をとる。(日経新聞, 4月9日)

「大学におけるゼオライト学習プログラム」

Chem. Eng., May 27, 1985, p. 31

ジョージア工科大学はゼオライト及びモレキュラーシーブスの学習の為のプログラムを設定していると発表した。もと UCC モレキュラーシーブ部門のマネジャーでプログラムディレクターの Tudor Thomas は現在, スポンサーとなる企業を募集中であると言っている。

大学側の説明では米国内のモレキュラーシーブ事業は年商1億5000万ドルに達するにもかかわらず, 専門の科学者, 技術者を訓練したり, 独創的研究を指導するプログラムがこれまで大学に欠けていたと

いう。

スポンサーは年間2万ドルで登録され, 如何なる研究結果も, まっ先に知る事が出来る。また研究成果の通常実施権をロイヤリティなしで取得できる。モレキュラーシーブの合成, キャラクタリゼーション, 触媒, 吸着などが当面の研究課題となるものとみられている。

「飼料にゼオライト 家畜の育成早める」

オリエンタル化学産業(本社盛岡市)は東北地方に産するクリノプチロライトを加熱処理し飼料に混入, ブロイラーや豚に食べさせ, 育成を一週間早めたり, 肉質を大幅に改善することに成功した。ゼオライトが家畜の腸内で余分なガス吸着を行ない, またカリウムイオンを放出し, 飼料成分の効率的な消化, 吸収を可能にしている。

ブロイラーは通常, 出荷まで60日要するが, ゼオライト混入飼料を投与すると平均52日で育成するうえ, 肉質も赤みが強くしまるなど大幅な改善がみられた。

同社は既に農水省の許可を得ており, 8月から新工場を稼動, 量産体制に入る。商品名は「スーパーゼオライト」で価格は1トン65,000円前後という。(日経産業新聞, 5月31日)

《レポート》

ZEOCAT '85に参加して

触媒化成工業(株) 中本博美

去る5月13日-16日13時までの3日半、ハンガリー国シオーフォク(Siófok)のPanoráma(A会場)とÉpítőipari Vállalat(B会場)ホテルで国際ゼオライト触媒シンポジウムが開催された。日本からは八嶋・小野先生(東工大)、阿部(水澤化学)・浅野(東曹)氏と私の5名が参加した。30余カ国から集まった参加者は、登録者188名の他に夫人同伴の方もあり、合計200名を超えた。発表論文はプレナリー8件(A会場)、セッション66件(AとB会場)の口頭発表の他に、20件のポスター発表が行なわれた。セッションで発表された論文は物性、反応別など16項目に分類され、Y型、ペンタシル、メタル含有ゼオライトに関する研究が多かった。

今回のシンポジウムの発表内容等については別に報告があると思われるので、ここではシンポジウムの周辺や関連事項について触れてみる。

シオーフォクは、ハンガリー国の首都ブダペスト西方約100kmにある、中部ヨーロッパ最大のバルトン湖(面積591km²、平均深度3m)南岸湖畔のリゾートである。Bélatelapと呼ばれるこの一帯には別荘、キャンプ場が多く、夏にはヨーロッパ各地から海水浴や日光浴を楽しむ人々が集まるという。会期は5月中旬ということもあってさすがに海水浴客は少なかったが、多くの老若男女が日光浴を楽しんでいた。とりわけ若い女性がトップレスでテニスをしていたのには驚いた(?)。

会場ホテルは共にリゾートホテルで、両ホテル間は約100m隔っている。日本でいえば、下町のビジネスホテルといった感じのホテルである。ホテルのフロント(特にA会場-小野先生、阿部・浅野氏と私の4名が宿泊:八嶋先生はB会場に宿泊)を含め当地で困った点を強いてあげれば、言葉の取交であり、英語は全く役に立たない。年輩の人に限れば比較的ドイツ語が通じるようである。飲用のお湯をフロントにもらいにいった、室のお湯の蛇口を有難くも教えてもらったというような笑い話にはこと欠かなかった。

シンポジウムには全員が参加するエクスカージョン(14日15-22時)とバンケット(15日19-21時)が組まれていて親交を深めた。14日のエクスカージョンは、4台のバスと大型の遊覧船を借り切り、シオーフォク対岸のティハニー(Tihany)へのツアーである。ティハニー半島丘の散歩道にある屋外民族館に寄った後、僧院教会でパイプオルガンの音色に耳を傾け、最後にレストランでジプシーの生演奏を聴きながら夕食をした。教会ではクラシックのスタンダードにまじってビートルズの組曲が花を添え、演奏会を盛り上げた。ピアノの天才、リストの生まれた国だけあって、音楽に対する感覚には素晴らしいものがあつた。15日のバンケットはB会場レストランで開催された。ウェルカムレセプションの時もそうであったが、始まりの挨拶もなく、各テーブルで自然に乾杯をし、バンケットは静かに幕を上げた。せめてバンケットはそれなりの雰囲気望んだが、早くも期待は裏切られ、最初はあきらめの境地であった。1時間後やっと会を組織するFejes・Kallo氏、続いてRabo, Minachev氏らの挨拶があり、念願のクライマックスを迎えることができた。Fejes・Kallo氏らが右隣に、またRabo, Minachev氏らが八嶋・小野先生らと同席されたこともって、私達周辺のテーブルは終始会場内で一番盛り上っていたようで、お祭り好きの日本人ここにありといった感じであった。食事のメニューは普段とあまり変わらず、サラミや肉を中心としたもので魚、特に野菜は少ない。一般的にはとうがらしの一種であるパプリカがふんだんに使われていると聞くと、外国人向けにか辛さがセーブされていたようである。

以上、シンポジウムの周辺、裏話などほんの一部ではあるが概観してみた。誌面の都合もあって割愛したが、阿部・浅野氏らとのセッションC(シオーフォク巡り)、深夜のゼオライト・ミニ・セッションなど当地ならではの思い出も数多い。

最後に会期を通じて大変お世話になった八嶋・小野先生、阿部・浅野氏に感謝を表します。

文献紹介

小孔径および大孔径モルデナイトの修飾に関する研究—(第2報) 熱処理アンモニウム型のイオン交換特性

Study of Small-pore and Large-pore Mordeinite Modifications. Part 2.—Ion-exchange Properties of Thermally Treated Ammonium Forms.

F. Raatz, E. Freund and C. Marcilly, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1985, 81, 299–310.

H-モルデナイトについて、① $2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、② $\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+$ の二つのイオン交換反応が検討された。 NH_4^+ 型に比して H^+ 型のイオン交換容量は酸性側pH域で急激に減少した。これは(i)骨格の脱アルミによる交換サイトの減少、及び(ii)この脱アルミで発生した6配位Alによる交換サイトの占有、が原因と考えられる。実際の Al^{IV} の物性は脱アルミを起こす焼成温度と関係し、高温では中性のヒドロキシアルミ錯体が形成される。高pH域ではみかけの交換容量の低下は極くわずかである。純粋なイオン交換以外の反応、例えば焼成操作の後にチャネルに存在する6配位Alからのアルミン酸ソーダの形成反応についても検討された。(竹林)

Y型ゼオライトへの気相吸着によるキシレンの分離
Separation of Xylene on Y Zeolites in the Vapor Phase. Part 1–3.

E. Santacesaria et al., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 1985, 24, 78–92.

m-およびp-キシレンの K^+-Y による気相吸着を平衡パラメータと速度論の両方を測定することにより検討した。用いた手法は破過流通法、パルスクロマトグラフィー、熱天秤およびDSCである。平衡関係はFowler式がLangmuir式より良好な一致を示すがプラントデザインにはLangmuir式を適用した方が簡便で精度が高い。種々の原料組成について流通破過法(ステップ)とパルス法による実験データを得、数学モデルと対比した。更にm-とp-の中間的吸着選択性を有するイソプロピルベンゼンを脱着剤とする脱着試験を実施し、m-およびp-の破過曲線を得た。m-或いはp-キシレンの単成分濃縮にはトルエン又はイソプロピルベンゼンが特に有効であることが示唆された。(竹林)

ゼオライトの同形置換：触媒反応における重要性

Isomorphic Substitution in Zeolites: Its Potential Catalytic Implications.

M. Tielen, M. Geelen, P. A. Jacobs, Proc. Intern. Symp. Zeolite Catal., Siofok 1985, p. 1.

ゼオライトの同形置換についてのレビューである。高シリカゼオライトについて、同形置換の可能性のある原子群について考察し、さらに、同形置換がゼオライトの固体酸性に及ぼす影響について論じている。また、B, Fe, Be, Alで同形置換した高シリカゼオライトによるn-デカンの反応を行ない、活性、水素化分解、異性化の選択性、生成物分布から、同形置換がゼオライトの安定性、形状選択性に及ぼす効果について考察している。(小野)

シーター-1、一次元の中間的な大きさの細孔を持つ
最初の高シリカゼオライトの合成および特性

The synthesis and properties of theta-1, the first unidimensional medium pore high silica zeolite.

A. G. Ashton, S. A. I. Barri, J. Dwyer, Proc. Intern. Symp. Zeolite Catal., Siofok 1985, p. 25.

新規な高シリカゼオライトであるシータ(θ)-1を、 $\text{HX}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Y}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{ZH}$ (X, Y, Zは酸素またはNH基)をテンプレート剤として合成した。このゼオライトの特性を、粉末X線回折、電子顕微鏡、吸着により測定した。細孔構造は、主細孔は一次元の孔路であり、入口は酸素10員環で構成されていて、ZSM-5のような細孔同志が交差してできる大きな空間を持たない(S. A. I. Barri, G. W. Smith, D. White, D. Young, Nature, 312, 533(1984)参照)。トルエンのメタノールによるアルキル化に触媒として用いると、形状選択性を示し、ZSM-5と比較して、活性は低いが、パラ選択性にすぐれている。この原因として、結晶の骨格構造の相違と、遷移状態規制の増大をあげている。(八嶋)

最近の特許から

- 59-195522: 選択的多種イオン導入法および選択的多種イオン導入結晶性アルミノシリケートゼオライト (新燃料油開発技術研究組合)
ゼオライト結晶子の表層部と内層部に異種のイオンを導入する方法。
- 59-196744: 合成ガスを炭化水素に転化するための触媒組成物 (ザ・ブリティッシュ・ペトロリウム)
- 59-196745: 鉄含有ゼオライト組成物 (重質油対策技術研究組合)
- 59-199524: 結晶質ジンクシリケート (ザ・ブリティッシュ・ペトロリウム)
- 59-199639: スチーム処理したゼオライト触媒を用いるアルコール/エーテルのオレフィンへの転化方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 59-205334: 低ナトリウム含量のカリウム/セシウム変性ゼオライト触媒組成物を使うスチレン形成のためのメタノールによるトルエンのアルキル化法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-206050: 変性ゼオライト触媒組成物およびスチレン形成のためのメタノールによるトルエンのアルキル化法 (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング)
- 59-207831: ゼオライトYの経済的製造方法 (ローヌーペーラン・スペシアリテ・シミック)
- 59-207833: ZSM-12 ゼオライトの合成 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 59-207834: 改良された ZSM-23ゼオライトの合成法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 59-217619: 結晶性アルミノフォスフォシリケート多孔体およびその製法 (三菱化成工業)
- 59-219386: 炭化水素の製造方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 59-219388: 中間留出油の製造方法 (シエル・インターナショナル・リサーチ)
- 59-223219: 結晶化工程に於て遷移金属錯体を使用する ZSM-5 又はモルデナイトの製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 59-213614: マグネシウムアルミノシリケートの製造法 (日本化学工業)
- 59-213615: 膜状合成ゼオライト及びその製造方法 (東亜燃料工業)
- 59-213616: 非晶質アルミノ珪酸塩及びその製法 (日本化学工業)
- 59-213788: 蓄熱材 (日立製作所)
- 59-214763: アルゴンガス分析装置 (島津製作所)
- 59-216635: 炭化水素転化用結晶性触媒組成物およびその製法 (重質油対策技術研究組合)
- 59-216835: 1, 4-ジアルキルベンゼンの選択的脱アルキル化方法 (住友化学工業)
- 59-216851: 芳香族ニトロ化合物の製造方法 (日本合成ゴム)
- 59-217660: 珪酸アルカリ用硬化剤 (日本化学工業)
- 59-219241: 芳香族化合物のオキシウ素化法 (旭化成工業)
- 59-219387: 炭化水素を製造する方法 (新燃料油開発技術研究組合)
- 59-221392: 無リン洗剤組成物 (ライオン)
- 59-221395: 無リン洗浄剤組成物 (ライオン)
- 59-222431: オレフィンの水和方法 (東亜燃料工業)
- 59-222432: オレフィンの水和方法 (東亜燃料工業)
- 59-223203: アルゴンガスの精製方法 (東洋曹達工業)
- 59-223220: 天然のゼオライトを改質して酸素ならびに窒素ガスの精製、濃縮に適した吸着物質または成型体を得る方法 (新東北化学工業・萩原善次)
- 59-223799: 洗剤用アルミノ珪酸塩水性懸濁体 (花王石鹼)
- 59-224071: 非水電解液電池の製造方法 (富士電気化学)
- 59-225130: 芳香族炭化水素の製造法 (日揮)
- 59-225133: オレフィンの直接水和方法 (東亜燃料工業)
- 59-225790: 廃水からアンモニウムイオンを除去する方法 (昭和鋼機)
- 59-190393: 浄化フィルタ (日本電子材料)
- 59-227701: 水素ガスの選択的濃縮および分離精製法 (日本電子材料・萩原善次)
- 59-227830: イソブテンの低重合法 (東亜燃料工業)
- 59-227841: ジメチルアミンの選択的製造法 (日東化学工業)

- 59-227880: トリオキサンの精製方法 (日本合成ゴム)
- 59-227976: メタノールまたはジメチルエーテルまたはそれら両者のオレフィン類への転化方法 (モービル・オイル)
- 59-228154: ゼオライトセンサ (日新電機)
- 59-228163: ガスクロマトグラフィー用分離カラム (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハッピー・ベージュ)
- 59-228164: 炭化水素試料の分析法とその装置 (シエル・インターナショナル・リサーチ・マートスハッピー・ベージュ)
- 59-228904: 吸着装置 (栗田工業)
- 59-230089: 重質油の水素化分解方法 (ゼオライト触媒利用) (重質油対策技術研究組合)
- 59-230096: 食用油再生処理用クレー配合物 (手塚熙・大村悌治郎)
- 59-230689: 豚尿排水の処理法 (ジエム工業)
- 59-231027: 固体酸触媒を用いる有機反応方法 (オルガノ)
- 59-232169: 炭化水素へのメタノールの変換 (ユニオン・カーバイド)
- 59-232171: シリカライト触媒を用いてオレフィン類をそれより高分子量の炭化水素類に転化させる方法 (コスデン・テクノロジー・インコーポレーテッド)
- 60-818: 直列吸着装置 (東洋紡績)
- 60-819: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガス中の二酸化炭素を分離除去する方法 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-827: 空気浄化剤の製造方法 (日本化学工業)
- 60-1108: 固体形体の沃素剤からなる有害生物防除剤 (日本ハロゲン化学・日本鉱業)
- 60-1137: 低級オレフィンの製造方法 (工業技術院長・工業技術院化学技術研究所長)
- 60-1141: キシレンの製造方法 (出光興産)
- 60-1210: 重合体により被覆された固体物質 (三井東圧化学)
- 60-5012: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガスより一酸化炭素を精製する方法 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-5019: ゼオライトペレットおよびその製法 (ノートン・カンパニー)
- 60-6793: 固体材料用洗淨剤 (ヘンケル・コマンディートゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン)
- 60-6800: 粒状洗剤組成物の製造方法 (ライオン)
- 60-7918: モレキュラ・シーブ型ガス分離装置 (ノーマレアーギャレット (ホールディングス) リミテッド)
- 60-7919: 吸着法を使用して一酸化炭素を含む混合ガス中の二酸化炭素を分離除去する方法 (川崎製鉄・大阪酸素工業)
- 60-7920: 混合ガスの分離方法および装置 (日立製作所)
- 60-7943: シリカ変性触媒及び p-ジアルキル置換されたベンゼン類の選択的製造のための使用 (モービル・オイル)
- 60-8212: 固体農薬組成物 (昭和電工)
- 60-8400: 粒状洗剤用添加剤 (ライオン)
- 59-227714: ゼオライトの合成 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 59-227715: 高シリカフォージャサイト型ゼオライトの製造法 (東洋曹達工業)
- 59-227716: 硬水中から回収された無機成分を出発原料とするゼオライト (工業技術院長)
- 59-230642: 選択的還元脱硝触媒及びそれを使用するガスの脱硝法 (東洋曹達工業)
- 59-232903: チタン含有モレキュラーシーブ (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 59-232912: 新規結晶性アルミノシリケートゼオライト及びその製造法 (帝人油化)
- 60-4592: 接触脱ロウ方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-11221: ゼオライトの合成法 (三菱化成工業)
- 60-11222: 分子篩ゼオライトおよびその製法 (ノートン・カンパニー)
- 本質的に珪素, チタンおよび酸素からなり, 2~20%がチタニアであることを特徴とする分子篩ゼオライト。
- 60-16812: 結晶状ガロシリケート, その製造法及びそれを含む触媒 (ザ・ブリティッシュ・ペトロリウム)
- 60-19040: 触媒組成物 (シエル・インターナショナル・リサーチ)
- 60-27612: 高度珪質多孔性結晶性ゼオライトの製造方法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-33211: ZSM-12の製法 (モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-22918: 混合ガスの成分分離方法及びその装置 (ダイワエンジニアリング)

- 60-22919: 3塔式圧カスイング法における吸着塔の昇圧(新日本製鉄)
- 60-22989: 脱リン方法(栗田工業)
- 60-23339: 金属石鹼の製造方法(日東化成工業・耕正)
- 60-25526: 回転式除湿機(アーリン・バーナー)
- 60-25940: プロパンを芳香族化合物に転化する亜鉛-ガリウムゼオライトの製法及び触媒組成物(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-25941: ジエチルベンゼン異性体の分離方法(東レ)
- 60-27606: プレッシャースイング吸着法による窒素製造方法(日本酸素)
- 60-27607: プレッシャースイング吸着法による窒素製造方法(日本酸素)
- 60-33206: リン-ゼオライト複合体, その製造法および難燃剤(日本化学工業)
- 60-33211: ゼオライト ZSM-12 の製法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-33275: ゼオライトを骨材とした軽量材の製造方法
- 60-40958: 血液型物質感作ゼオライト粒子(製鉄化学工業)
- 60-40959: 血液型抗原担持粒子の製法(製鉄化学工業)
- 60-41427: 家庭用水耕園芸における栽培方法(池部幸子)
- 60-41428: 家庭用水耕園芸栽培容器(池部幸子)
- 60-41632: カルボン酸の分離方法(ザ・ブリティッシュベトロレアムカンパニー・ピー・エル・シー)
- 60-42219: フッ化アンモニウムに依るゼオライト類の変性(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42220: ゼオライト処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42221: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42222: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42223: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42224: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42225: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42226: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42227: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42228: ゼオライト類の処理法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-42229: ゼオライト構造を有するアルミノケイ酸塩の製造方法(ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト)
- 60-46916: ゼオライトの改質方法(触媒化成工業)
- 60-46917: 水熱に安定なゼオライトの製造法(触媒化成工業)
- 60-48115: 圧力変動吸着分離法(東洋エンジニアリング)
- 60-34738: 酸化硫黄を除去するための組成物(シェブロン・リサーチ・カンパニー)
- 60-34739: 水素化分解触媒及び水素化分解方法(ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 60-34740: 接触分解用触媒及び方法(ユニオン・カーバイド・コーポレーション)
- 60-38494: 高品質潤滑基油の製法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-40194: 低級アルコール/エーテルを炭化水素に変換する改良方法(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-54732: 炭化水素転化触媒(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-60921: ゼオライト物質(インペリアル・ケミカル・インダストリーズ)
特定のX-線パターンをもち, Nu-27と呼ぶゼオライト物質。
- 60-61034: コークス含有触媒の製造方法及び該触媒を使用するトルエンの選択的不均化反応(モービル・オイル・コーポレーション)
- 60-65714: 鉄-チタン-各種金属含有ゼオライトおよびそれを活性成分として含む触媒(工業技術院長)
このゼオライトはZSM-5ゼオライトと実質的に同一のX-線回折パターンを示し, フィッシャー・トロプシュ合成用触媒として利用した場合, 生成物中のオレフィンの割合が大きくなる特徴を有する。
- 60-68055: 二元機能クラッキング触媒(DFCC)組成物(ガルフ・リサーチ・エンド・デベロップメント)

60-69196: 接触分解触媒及び方法 (ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

60-71517: 結晶性アルミノシリケートゼオライトの製造方法 (千代田化工建設)

結晶成長促進剤として、安価で取扱い易い第3級脂肪族アミンと沃化アルキルを用いたZSM-5型ゼオライトの製造方法。

60-71518: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)

60-71519: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)

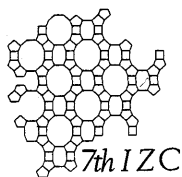
60-71520: 結晶性アルミノシリケート (千代田化工建設)

60-77121: シリカ多形体の製造方法 (イー・アイ・デュポン)

60-77123: 結晶性アルミノシリケートの製造方法 (千代田化工建設)

60-77124: ZSM-11の酸強度の調整製造 (モービル・オイル・コーポレーション)

60-77125: ZSM-12の酸強度の調整製造 (モービル・オイル・コーポレーション)



第7回国際ゼオライト会議だより

1986年8月17日(日)～8月22日(金)

第7回国際ゼオライト会議の講演申込、参加登録方法などの内容の詳細をお知らせする2nd Circularが発行されました。御入用の方は、葉書にて下記までお申し込み下さい。講演申込用アブストラクトの見本、参加登録用紙とともに送致致します。

〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

東京大学工学部合成化学科富永研究室気付

第7回国際ゼオライト会議組織委員会

(03-812-2111 内線 7256)

SEVENTH INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE

Tokyo, Japan

August 17-22, 1986

Second Circular

GENERAL

INVITATION

The Organizing Committee extends a cordial invitation to participate in the 7th INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE which will be held at KEIO PLAZA HOTEL, Shinjuku, New Metropolitan Center, Tokyo, Sunday, August 17 through Friday August 22, 1986.

The conference will focus on the recent progress of various branches of zeolite science and technology and provide an opportunity for scientists and engineers to present papers and meet their colleagues from around the world.

The conference will be organized under the auspices of International Zeolite Association and International Union of Pure and Applied Chemistry (under request), in cooperation with The Chemical Society of Japan, The Association of Synthetic Mineral Science and Technology, Catalysis Society of Japan, The Ceramic Society of Japan, The Clay Science Society of Japan, The Japan Oil Chemists' Society, The Japan Petroleum Institute, The Mineralogical Society of Japan and The Society of Chemical Engineers, Japan.

PROGRAM

The Conference will be conducted as in the past, with three parallel sessions held during the four days and a full day excursion on Wednesday.

A post-conference field trip and catalysis symposium are being planned as described elsewhere. Organizational meetings and ad-hoc scientific meetings will be held upon request.

All conference sessions will be in ENGLISH.

Social events including welcome party and banquet, as well as daytime programs of general interest for accompanying persons registered are being organized.

Main Events

	Morning	Afternoon	Evening
Sunday, Aug. 17	—	—	Welcome party
Monday, Aug. 18	Opening Ceremony	Scientific Program (LP-1, 6)	
Tuesday, Aug. 19	Scientific Program (LP-5)	Scientific Program (LP-2) (LP-6)	
Wednesday, Aug. 20	Full Day Excursion to Hakone		
Thursday, Aug. 21	Scientific Program (LP-5)	Scientific Program (LP-4) (LP-6)	Banquet
Friday, Aug. 22	Scientific Program (LP-5)	Scientific Program (LP-6)	—

LP: Ladies Program

Post - Conference Events

Field Trip to Tohoku Saturday, Aug. 23 - Monday, Aug. 25
Catalysis Symposium (Kyoto) Sunday, Aug. 24 - Tuesday, Aug. 26

SCIENTIFIC PROGRAM

The scientific program consists of plenary, invited and contributed papers to be presented in either oral or poster sessions. The topics cover all fields of science and technology related to natural and synthetic zeolites. The following eight sessions will be organized:

Synthesis	Catalysis
Adsorption and Diffusion	Application
Structure	Geology
Ion Exchange and Modification	Mineralogy

The official language for all papers is English. All contributed papers should be original, while poster papers are not citable as references.

CONFERENCE PROCEDURE

Two plenary lectures will be presented in a session on the opening morning. Invited and submitted papers will be presented in parallel sessions every four days excluding Wednesday. Authors of submitted papers will be allowed 25 minutes for presentation and discussion of their papers. Poster papers will be presented in a poster room adjacent to the lecture rooms for 90 minutes.

PUBLICATION OF PROCEEDINGS

The plenary lectures, invited and submitted papers will be included in the Proceedings published by Kodansha Ltd., Tokyo. The Proceedings will be available to all registered participants at the Conference. About 100 papers will be accommodated in the volume. The questions and answers during the Conference will be published as a supplement to the Proceedings after the Conference, provided they are delivered in written form. The supplement will be mailed to all registered participants. A volume of abstracts of poster papers will be available to all registered participants at the Conference.

POST-CONFERENCE FIELD TRIP (OPTIONAL)

August 23–25, 1986

An optional field trip is planned to follow the conference, organized by the Japan Association of Zeolite. Participants will spend three days visiting a variety of natural zeolite deposits in the Tohoku District (Northeast Honshu) of Japan. Details are given in TRAVEL INFORMATION.

Duration: Start in the early morning of August 23rd and return to Tokyo in the evening of August 25th.

Registration fee: ¥ 28,000 including transportation (air-conditioned bus), lodging (double occupancy basis), 2 meals (supper on Aug. 23 and breakfast on Aug. 24), refreshments and a field guidebook.

Participants: 40 persons.

Leaders: A. Iijima, M. Utada, S. Honda and K. Torii.

POST-CONFERENCE CATALYSIS SYMPOSIUM (OPTIONAL)

August 24–26, 1986, in Kyoto

The symposium will be held at the Kyoto Hotel which is located in central Kyoto. The Symposium will be informal, emphasizing discussions, stimulated by a series of lectures and short communications. This meeting shall serve as an opportunity to discuss specific news in the field of catalysis concerned with zeolites gathered at the 7th IZC in Tokyo and to exchange ideas in zeolite chemistry.

Welcome Meeting and Registration Desk (Sunday, August 24, 18:30 to 21:00)

Technical Meetings (Monday and Tuesday, August 25 and 26, 9:00 to 12:30) Three lectures and three short communications for each day will be organized.

Afternoon Tour I (Nara) (Monday, August 25, 13:00 to 18:00 plus lunch), **Afternoon Tour II** (Kyoto) (Tuesday, August 26, 14:00 to 18:00)

Fees: Registration	General	¥ 10,000
	Accomp.	¥ 4,000
	Student	¥ 5,000
Afternoon Tour I		¥ 6,000 (incl. box lunch)
Afternoon Tour II		¥ 4,000

Accompanying persons are welcome to participate in the Welcome Meeting on Sunday evening and the Afternoon Tours on Monday and Tuesday. In addition, city tours in Kyoto on Monday morning and Tuesday morning can be organized if desired.

Accommodation: Accommodation in Kyoto will be organized by the Japan Travel Bureau Kyoto Office.

Catalyst Symposium Package Tour: Refer to TRAVEL INFORMATION.

Participants: 80 persons.

Coordinator: Professor T. Inui, Kyoto University.

CALL FOR PAPERS

ITINERARY

October 15, 1985 Extended Abstract for Oral Sessions

Four copies of an extended abstract for oral sessions should be submitted by the above deadline. The abstract should be type-written on white paper 21cm×30cm in size (two pages, 1.5 spaced, 38 lines, including tables and figures) in accordance with the instructions enclosed. It should include title, author(s) (speaker's name should be underlined), session and full mailing address of institutional affiliations. Five key words are requested.

March 15, 1986 Full Manuscript

Invited authors must have detailed instructions mailed for preparation of the manuscript by October 15, 1985. The full manuscript including tables and figures should be limited to 8 pages. The above deadline is for submission of the full manuscript. All submitted papers will be subjected to peer review and authors will be notified of final acceptance by April 30, 1986.

May 31, 1986 Final Revised Manuscript

The complete manuscript will be accepted by the above deadline.

February 28, 1986 Extended Abstract for Poster Sessions

Four copies of extended abstract for poster sessions should be submitted in camera-ready form by the above deadline. The instructions for the extended abstract of oral papers should also be strictly observed for poster papers since the latter are offset printed.

Papers both for oral and poster sessions can not be accepted for "in absentia" presentation. At least one of the authors must attend the Conference for presentation and discussion.

All abstracts and manuscripts should be sent to:

Professor Hiro-o Tominaga (7 IZC),
Department of Synthetic Chemistry,
Faculty of Engineering,
The University of Tokyo,
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, JAPAN
TELEX: 2722111 FEUT J

FINANCIAL AID

The Organizing Committee is prepared to grant subsidies to the authors, in particular to juniors who were born in 1946 and later, for papers presented at 7th IZC. Those wish to be subsidized are requested to contact the Secretary, Prof. H. Tominaga by October 15, 1985. The letter of application should include the title of papers to be presented as well as curriculum vitae, list of publications, requested subsidy, etc.

CALLS FOR REGISTRATION & RESERVATION

CONFERENCE REGISTRATION

Application for registration should be made by completing the Registration Form (Form-A) and sending it to the Registration Office not later than **June 30, 1986**. All applications should be accompanied by full payment of registration fees, in Japanese Yen.

REGISTRATION FEES (Fees in parenthesis are applied after June 30)

Qualification	Conference	Catalysis Symposium
General Participant	¥ 40,000 (¥ 50,000)	¥ 10,000 (¥ 12,000)
Accompanying Person*	¥ 5,000 (¥ 6,000)	¥ 4,000 (¥ 5,000)
Student	¥ 10,000 (¥ 12,000)	¥ 5,000 (¥ 6,000)

*Limited to family member of registered participant.

Registration Fee includes:

Qualification	Conference	Catalysis Symposium
General Participant	All Scientific Programs	
	Welcome Party (Aug. 17)	Welcome Meeting (Aug. 24)
	Excursion (Aug. 20) A Copy of the Proceedings	
Accompanying Person	Welcome Party Excursion	Welcome Meeting
Student	All excluding Excursion	

Note: Registration Fee does not include the charge for the Banquet (¥10,000) on Thursday, Aug. 21 evening. Participants who wish to attend the banquet should indicate their intention on FORM-A attached.

HOTEL and TRAVEL RESERVATIONS

OFFICIAL TRAVEL AGENT

Japan Travel Bureau, Inc. (JTB) has been appointed official travel agent for this Symposium and will handle all travel arrangements in Japan, including hotel accommodation and tours. Inquiries regarding hotel accommodations and tours should be addressed to:

Japan Travel Bureau, Inc. PHONE: 03 (276) 7885
Foreign Tourist Division TELEX: J24418 TOURIST
Convention Center CABLE: TOURIST, Tokyo
(Ref. CD8-7101-86)
1-13-1, Nihombashi, Chuo-ku
Tokyo 103, Japan

HOTEL ACCOMMODATIONS

Participants wishing to reserve hotel rooms should indicate the name of hotel, type and number of rooms, and the duration of stay in Reservation Form-B.

A deposit of ¥20,000 per room is required to secure a hotel reservation. No reservation will be confirmed without a deposit. Room charges (without meals) are shown below.

7th IZC Conference in Tokyo (Aug. 17-22)

Hotel	Twin	Single
Keio Plaza (Deluxe) (Standard)	¥ 24,000 ¥ 20,500	¥ 21,500 ¥ 18,000
Sun Route Tokyo	¥ 16,000	¥ 8,000
Shinjuku Washington	¥ 12,000	¥ 7,500
New City	¥ 13,000	¥ 8,000

Catalysis Symposium in Kyoto (Aug. 25-26)

Hotel	Twin	Single
Kyoto Hotel	¥ 15,000	¥ 10,000
Hotel Alpha	¥ 10,000	¥ 5,900

Above room charges may increase 5-10% in 1986.

A 10% tax and 10% service charge will be added to the bill when checking out.

TRAVEL INFORMATION

EXCURSION TO HAKONE: Aug. 20, (Wed.) 8:30 a.m. - 7:00 p.m.
Free of Charge

Full-day excursion to Hakone, 90 km west of Tokyo and one of Japan's most famous vacation areas. Visits to Oowakudani Volcano and Lake Hakone.

LADIES PROGRAM

LP-1 TEA CEREMONY AND FLOWER ARRANGEMENT
Aug. 18, (Mon.) 1:30 p.m. - 4:30 p.m.
¥ 12,000/person

LP-2 SIGHTSEEING IN TOKYO AND KIMONO SCHOOL
Aug. 19, (Tue.) 9:00 a.m. - 4:00 p.m.
¥ 14,500/person

LP-3 SHOPPING TOUR
Aug. 21, (Thu.) 1:00 p.m. - 5:00 p.m.
¥ 5,000/person

LP-4 TOKYO DISNEYLAND TOUR

Aug. 21, (Thu.) 9:00 a.m. —5:00 p.m.

¥ 9,000/person

LP-5 TOKYO MORNING TOUR

Daily 9:00 a.m. —1:00 p.m.

¥ 4,500/person

LP-6 TOKYO AFTERNOON TOUR

Daily 1:50 p.m. —5:30 p.m.

¥ 4,500/person

FIELD TRIP: Aug. 23, (Sat.) — Aug. 25, (Mon.)

Tour Fare: ¥ 28,000 (double), ¥ 30,000 (single)

Aug. 23 (Sat.) TOKYO — IIZAKA

Visits: Clinoptilolite and Mordenite (Ohya, Tochigi)

Wairakite and Laumontite (Kawaji, Tochigi)

Accommodations at Iizaka Spa (Japanese style inn)

Aug. 24 (Sun.) IIZAKA — SENDAI

Visits: Clinoptilolite (Itaya, Yamagata)

Accommodations in Sendai (Western style hotel)

Aug. 25 (Mon.) SENDAI — TOKYO

Visits: Mordenite (Itaoroshi-toge, Miyagi)

Mt. Zao

Tour disbands upon arrival in Tokyo.

NOTES: 1) Only double occupancy is available at Iizaka Spa.

Please enter the name of your roommate in the application form when applying. If you do not, the Committee will decide your roommate.

2) A large number of respondents have indicated a desire to participate in the field trip. However, only 40 persons can be accommodated on a "first come" basis.

3) Leaders: A. Iijima, M. Utada, S. Honda and K. Torii

CATALYSIS SYMPOSIUM PACKAGE TOUR

A convenient and economical package tour will be planned for easy access to Kyoto from Tokyo. By joining the tour, individual participants need not buy train tickets and lug heavy suitcases.

Tour Fare: ¥ 74,000 (double) ¥ 94,000 (single)

Itinerary:

Aug. 23, (Sat.) TOKYO — NAGOYA — TOBA (Lunch included)

Morning transfer from Tokyo to Nagoya by a "Bullet" train.

Proceed to Toba by limited express. Delightful cruise on picturesque Toba Bay.

Accommodations in Toba.

Aug. 24, (Sun.) TOBA — ISE — KYOTO (Lunch included)

Visits to Pearl Island and Ise-Jingu Shrine.

Accommodations in Kyoto for 3 nights.

Aug. 25, (Mon.) to Aug. 27, (Wed.) CATALYSIS SYMPOSIUM

Tour disbands the morning of Aug. 27.

Leaders: H. Tominaga and T. Tatsumi

Tour Fare includes: Hotel accommodations on half-twin or single basis; lunches indicated in the itinerary; transportation of

baggage not exceeding 2 pieces per person; transfer and sightseeing by motorcoach; tourist class reserved tickets on Bullet train (monoclass on other trains) and an English-speaking guide during sightseeing.

OPTIONAL TOURS*

OP-1 Nara Afternoon Tour: August 25, (Mon.) 1:00—6:00 p.m.

¥ 6,000/person

Visits to Giant Buddha, Deer Park and Kasuga Shrine.

OP-2 Kyoto Afternoon Tour: August 26, (Tue.) 2:00—6:00 p.m.

¥ 4,000/person

Visits to Gold Pavilion, Heian Shrine and Kiyomizu Temple.

*These tours are optional only for participants in the Catalysis Symposium.

APPLICATION and REMITTANCE

Please complete the Forms-A & B and return them to reach the Registration Office of 7th IZC not later than June 30, 1986. Mail to:

c/o International Congress Service, Inc.

Kasho Bldg. 2-14-9, Nihombashi

Chuo-ku, Tokyo 103

Japan

Application should be accompanied by a remittance covering the hotel deposit and/or the total tour fare. No reservation will be confirmed when application is received without an accompanying payment.

Payment of the fees including hotel deposit and tour fares should be made in Japanese Yen in either of the following ways:

1) Bank Transfer

Account Name: 7th International Zeolite Conference,
c/o International Congress Service, Inc.

A/C No.: 0645478 (Ref. CS08-7002-61)

Address: The Bank of Tokyo, Ltd., Marunouchi Office
1-4-2, Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100,
JAPAN

2) Bank Check payable to the 7th International Zeolite Conference, c/o International Congress Service, Inc.

Personal checks or credit cards will not be accepted.

CONFIRMATION and RECEIPT

1. Registration

To each registrant whose payment has been duly received, a confirmation & receipt will be sent by the Registration Office. This confirmation card must be presented at the Registration Desk at the Conference.

2. Hotel and Tour

Upon receiving your application form for hotel and tour, and confirming your remittance of the appropriate fees through the Registration Office, JTB will send you a confirmation letter.

CANCELLATION and REFUND

In the event of cancellation, written notification should be sent to the Registration Office, and the following cancellation charges will be deducted before refunding.

1. Registration

On or before July 31, 1986:

The registration fee will be refunded after subtracting the handling charges necessary for the bank transaction.

After July 31, 1986: NO REFUND of the registration fee will be made for any reason.

2. Hotel Accommodations:

9 or more days before the first night of stay.....¥1,000

2 — 8 days before.....20% of room charge

Fewer than 2 days before

or failure to show.....100% of room charge

3. Tours:

9 or more days before the tour date ¥1,000

2 — 8 days before... 10% of the tour fare (minimum ¥1,000)

Fewer than 2 days before or

failure to show..... 20% of the tour fare (minimum ¥1,000)

CALL FOR D.W. BRECK AWARD CANDIDATE

The Donald W. Breck Award for the most significant contribution to molecular sieve zeolite science and technology made between January 1983 and December 1985 will be given at the Tokyo conference. Nominations with appropriate supporting documentation are solicited. They should be received before February 17, 1986 by D. Barthomeuf, Laboratoire de Reactivite de Surface et Structure, Universite Paris VI, 75230 Paris Cedex 05, France.

KEY DATES

Extended Abstract for Submitted Papers:

not later than October 15, 1985

Notice of Acceptance of Submitted Papers:

not later than December 15, 1985

Full Text of Submitted Papers:

not later than March 15, 1986

Abstract for Poster Papers:

not later than February 28, 1986

Notice of Acceptance of Poster Papers:

not later than March 31, 1986

3rd Circular with Finalized Program:

May, 1986

Pre - registration:

not later than June 30, 1986

Conference:

August 17 — 22, 1986

お知らせ**第1回ゼオライト研究発表会**

ゼオライト研究会は設立2年目を迎えました。また、第7回国際ゼオライト会議の東京開催は来夏に迫っています。一方、我が国でのゼオライトに関する研究は、益々盛んになってきています。しかし、研究発表は各々の学会で分散して行なわれているのが現状です。そこで、多くの会員の要望もあることから、下記の要領で「第1回ゼオライト研究発表会」を開催することにしました。ゼオライトに関心を持つ多数の研究者、技術者が参集し、ゼオライトに関連する総ての分野の研究発表と討論を行なうことにより、研究発表会を意義有るものにしたいと思っています。奮って御参加下さい。

主 催 ゼオライト研究会

共 催 触媒学会、石油学会、日本化学会関東支部、日本鉱物学会、日本粘土学会、油化学協会（予定、五十音順）

日 時 11月25日(月)、26日(火)

会 場 上智大学図書館9階L-921（東京都千代田区紀尾井町7-1、国電中央線および地下鉄丸ノ内線四ツ谷駅前）

テーマ 広い意味でゼオライトに関連した研究の基礎から応用まで。

講演の種類 1) 特別講演(2件予定)、2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめたものであればよい)、3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分程度)

講演申込締切 9月5日(木)

講演申し込み：1) 講演題目、2) 発表者氏名(講演者に○)、3) 所属機関、4) 講演の種類(総合研究発表か一般研究発表かの別)、5) 研究分野(プログラム編成参考用に、次の分野のうち一つを選んで下さい。鉱物学、地質学、構造、合成、イオン交換、修飾、吸着、触媒、応用(農業、洗剤など)、その他)、6) 連絡先(郵便番号、住所、氏名、電話番号)を任意の用紙に記入し、下記宛てにご郵送願います。

申込先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学工学部化学工学科 小野研究室
ゼオライト研究会 研究発表係

登録費 会員(団体会員の法人に所属する者を含む) 3,000円、学生 1,000円、非会員 5,000円(予稿集代を含む。当日申し受けます。)

講演予稿原稿締切 10月31日(木) 9月末日までに所定の原稿用紙を送ります。

懇親会 11月25日(月) 講演終了後上智大学内で。会費 3,000円の予定。

問合先 〒113 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学総合研究資料館 歌田 実(電話 03-812-2111 内線2830)、又は、〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学理学部化学科 難波征太郎(電話 03-726-1111 内線2236)

第29回粘土科学討論会

主 催 日本粘土学会

共 催 日本地質学会、日本鉱物学会、日本鉱山地質学会、日本鉱業会、窯業協会、窯業協会原料部会、日本化学会、日本土壤肥料学会、日本熱測定学会、農業土木学会、ゼオライト研究会、日本岩石鉱物鉱床学会、窯業協会中国四国支部(順不同、依頼中)

I. 討論会

日 時：昭和60年10月28日(月)～11月1日(金)

会 場：岡山理科大学 理大会館(岡山市理大町1-1, 電話 0862-52-3161)

日 程：

	9:30	12:30	13:30	14:00	17:00	18:00
10月28日(月)	シンポジウム(I)				ポスターセッション	評議員会
10月29日(火)	特別講演・会長講演	総会			ポスターセッション*	懇親会
10月30日(水)	シンポジウム(II)				ポスターセッション	
10月31日(木)	エクスカージョン・動燃人形峠事業所見学					
11月1日(金)	エクスカージョン・蒜山地域珪藻土・火山灰見学					

*発表数が少ない場合にはミニ・エクスカージョンに変更することがある。

II. 講演・ポスターセッション

(1) ポスターセッション

前回と同様に、一般発表は個人講演でなく、すべてポスターセッションで行います。なお、ポスター掲示面積は縦90cm×横180cmといたします。但し、発表内容を参加者に周知して戴くためにポスターハイライト講演(スライド3枚以内、5分以内)を併せて行います。発表内容は要旨集に掲載いたします。

(2) シンポジウム

次の二題を予定しております。

○シンポジウム(I) 「天然ゼオライト」

- 1) 天然ゼオライトの産業 (東大・理) 飯島 東
- 2) 変質鉱物としての沸石・一方沸石、ワイラカイトの相関係一 (神戸大・教育) 中島 和一
- 3) 天然ゼオライトの結晶成長―表面マイクロトポグラフィの観察― (宮城教育大) 青木 守弘
- 4) 天然ゼオライトの結晶構造―結晶構造と光学特性― (東北大・理) 秋月 瑞彦

○シンポジウム(II) 「粘土の新しい利用」

今回新しい試みとして講演を公募します。上記の題の内容としては、「粘土を利用した反応」「粘土を利用した新しい物質のキャラクタリゼーション」「粘土の新しいキャラクタリゼーション法」などを考えております。奮ってご応募下さい。なお、応募内容によっては、一般発表(ポスターセッション)にまわって戴く場合がありますのであらかじめご了承下さい。また、講演時間は25分程度を予定しております。

(3) 特別講演

- 1) 土器の誕生について (岡山理大・理) 鎌木 義昌
- 2) 備前焼と私 (備前焼作家) 藤原 雄

(4) 会長講演

土壤粘土鉱物学のすすめ (九大・農) 和田 光史

III. エクスカージョン

バスを利用した次のコースを予定しております。

日 時：10月31日～11月1日、1泊2日

コース：1日目 岡山駅(8時出発)―津山―大崎瓦(株)見学―動燃・人形峠事業所見学―蒜山―岡山理科大学蒜山学舎(泊)

2日目 岡山理科大学蒜山学舎(8時出発)―塩釜(火山灰層見学)―昭和化学(株)岡山工場見学(珪藻土)―岡山駅(17時 解散予定)

費 用：10,000円程度

募集人数：30名

IV. 懇親会

期 日：昭和60年10月29日(火) 18時より

会 場：岡山市内

費 用：5,000 円程度

V. 講演申込み

締 切：昭和60年7月15日(月)(必着)

VI. 討論会参加申込み

第29回粘土科学討論会への参加申込みは、官製はがきに講演会・ポスターセッション、懇親会、およびエクスカージョン別に参加・不参加を記してお申込み下さい。なお、参加申込みは、各人はがき1枚を使用して下さい。

申込先：〒700 岡山市理大町1-1 岡山理科大学理学部地学教室 坂本尚史

(電話 0862-52-3161, 内線 746)

「ゼオライト」編集委員

小 野 嘉 夫 (東工大工)	歌 田 実 (東大理)
竹 林 忠 夫 (東洋曹達)	鳥 居 一 雄 (東北工試)
吉 田 新 一 (触媒化成)	八 嶋 建 明 (東工大理)

ゼオライト Vol.2 No.3 昭和60年8月10日発行

発 行 ゼオライト研究会

〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学工学部化学工学科小野研究室内
(電話 (03)726-1111 内線2123)

印 刷 技研プリント株式会社

〒170 東京都豊島区北大塚1-16-6 大塚ビル内
(電話 (03)918-7348)