

《解説》

洗剤用ゼオライトについて

水沢化学工業(株)

技術部長 小川 政 英

1. 合成洗剤の無リン化指向について

1960年代に米国五大湖地方や欧州ライン河の富栄養化による水質汚濁の問題が提起された。

わが国においても、赤潮発生による養殖はまちの大量死滅や、水の着臭などによる閉鎖水域での水質汚濁が社会問題となった。

富栄養化による水質汚濁の原因の一つとして、衣料用合成洗剤に含まれるリンが指摘され、洗剤の低リンまたは無リン化が社会的ニーズとなった。

洗剤用ビルダーとしては、トリポリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, STP) が洗浄力やサラサラ性の保持など多くの優れた機能を有している。従って、洗剤を低リンまたは無リン化するためには、性能は勿論、安全性や価格の面でもSTPに匹敵する代替品が必要であり、世界各国でその探求が行われた。その結果、ニトリロトリ酸ナトリウム ($\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_3$, NTA), クエン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7$, CA), イミドビス硫酸ナトリウム ($\text{Na}\cdot\text{N}\cdot(\text{SO}_3\text{Na})_2$) などが候補として浮上はしたが、各々、催奇性の問題、コストの問題、洗浄性能の問題などを有しており、代替ビルダーとして使われるまでには至らなかった。

1973年に、Henkel社¹⁾(西独)および Procter & Gamble社²⁾(米)は、リン酸塩の一部をゼオライトに置き替えた洗剤に関する特許出願を行い、1975年初めには、数多くのリン代替物質の中でゼオライトが最も有効である旨の発表³⁾をした。また、1976年後半に、両社は欧州各国および米国諸州のリン規制に対応して、ゼオライトを用いた洗剤の発売を開始した。

一方、わが国でも日本石鹼洗剤工業会が昭和50年以後、洗剤中に含まれるリンの自主規制を実施し、 P_2O_5 として15%、12%、10%と逐次削減した。リン代替ビルダーとしてNaA型合成ゼオライトが有効であること⁴⁾が次第に明らかとなり、低リンまたは無リン洗剤用のビルダーとして本格的に使われる方向になった。

当社は昭和23~29年にかけて、油脂不足に対処

するために、酸性白土 (Montmollironite) を原料にして、石鹼に配合して用いる組成 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1\sim 2\text{SiO}_2$ なるゼオライトを合成⁵⁾し販売した経験がある。当社は、これを大中改良しビルダーに適したゼオライトを開発し^{6), 7), 8)}、昭和51年より製造を再開している。昭和54年にはHenkel社のゼオライトスラリーに関する技術を導入し、無リン化に伴う洗剤への大量配合を可能にした。

昭和58年末には衣料用合成洗剤の約9割が無リン化されたが、これに使われた洗剤用ゼオライトは約7.5万トンに達した。

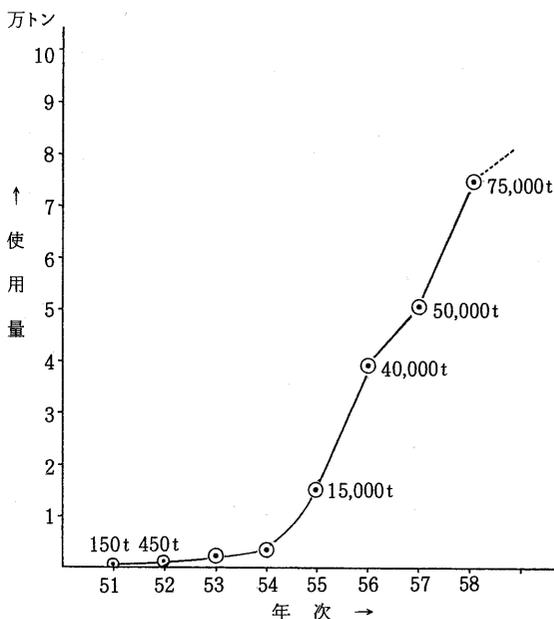


図1 洗剤用ゼオライトの使用推移

2. ゼオライトについて

ゼオライトはテクトケイ酸塩に属する鉱物の一種で、天然にも広く豊富に存在する。

一般に、 $\text{M}_{\text{X}/n}\cdot[(\text{AlO}_2)_{\text{X}}\cdot(\text{SiO}_2)_{\text{Y}}\cdot\text{ZH}_2\text{O}]$ (M; 原子価 n の金属陽イオン, $\text{X}+\text{Y}$; 単位格子当

りの四面体数, X/Y ; $0 < X/Y \leq 1.1$, Z ; 水分子のモル数)なる組成で, 三次元的に発達した規則正しい骨格構造を有しており, 加熱で容易に脱離する結晶水をもつ。一定の大きさの細孔径を有しており, 特異な吸着性能を示すため, 脱水および乾燥剤, 分子篩, 触媒として用いられる。

$M_{x/n}$ なる金属陽イオンは, 水中で容易に他の陽イオンと交換するため, 硬水の軟化などイオン交換剤としても用いられる。

3. 洗剤用としてのゼオライトの問題点

ゼオライトはアルミノケイ酸塩の一種であり, 粘土鉱物と同様に生物に対する安全性は何ら問題ないと予想される。Henkel社は西独政府と共同して膨大な試験を行い, その安全性を証明した⁹⁾。

ゼオライトは水に不溶性なので, 洗剤として用いた場合に, 洗濯布に付着しないか, 洗濯機をいためるのではないか, 排水管をつまらせるのではないか, 河川や海に入って白いヘドロになるのではないか, などと心配された。

筆者らは, ゼオライトの結晶化度, 結晶の形状, 粒度などを改善した。一方, 洗剤メーカーはゼオライトの使用法や洗剤組成を研究し, 双方の努力が実って, 上記の問題点を克服した。その結果, 性能, 価格において無リン洗剤が従来の有リン洗剤に遜色ないと多くの主婦に認知され, 琵琶湖条例制定を機にゼオライトによる合成洗剤の無リン化が急速に進行した。

4. ゼオライトのビルダーとしての効果について

4.1 ビルダーについて

洗剤は汚れ成分の洗浄, 乳化, 浸透, 分散を促進する界面活性剤と, 界面活性剤の洗浄力を向上させるためのビルダーとから成る¹⁰⁾。ビルダーには硬水を軟化する効果, アルカリを付与する効果, 布から離脱した汚れ成分が布に再付着するのを防ぐ効果のほか, 洗剤自体を, ケーキングしないサラサラした流動性の良い状態に保持する効果などの性能を要求される。

4.2 洗浄力について

洗剤の洗浄力は, 配合するビルダーの種類によって異なるといわれる。一般に, ビルダーのもつ陽イオン交換容量の大きいものほど優れており, 特に Ca^{2+} 交換容量にはほぼ比例すること¹¹⁾が知られている。

ゼオライトでは, 数多い種類のうち最大のイオン交換容量を有するものはNaA型(天然には存在しない)である。これは, ゼオライトの構造がその基本構造であるSi-Oの四面体の一部を, Al-Oの四面体で置き替えた形になっていることに由来している。すなわち, Si^{4+} を Al^{3+} で置き替えることにより, +1価の電荷が不足するから, これを補うためにNaなどの交換性陽イオンが, その構造中に動き易い形で入ってくる。従って, Al^{3+} 1個に対し Na^{+} 1個入ることになり, ゼオライトの陽イオン交換容量はSiに対するAlの原子比の大きいものほど大であることになる(表1参照)。

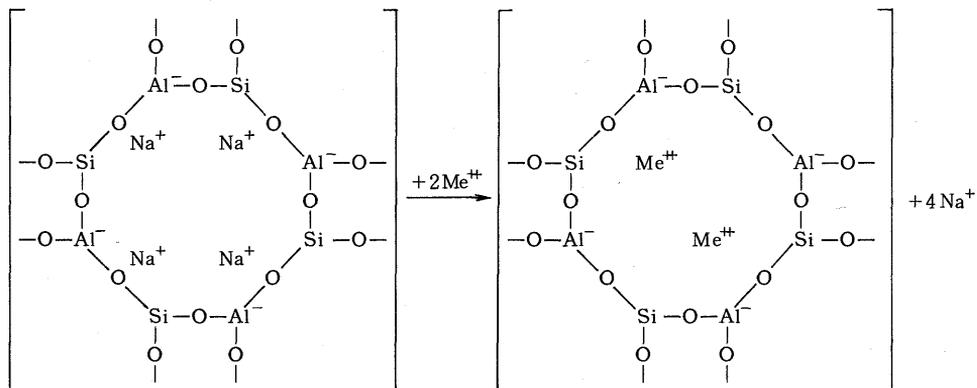


図2 ゼオライトのイオン交換反応

表 1 各種ゼオライトの性状¹²⁾

| ゼオライトの種類 | 組成式 単位格子組成式 | 結晶系 | 密度 単位胞容積 | 細孔径 Å | Si/Al モル比 | イオン交換能 | | meq/g (CaO mg/g) |
|----------------|---|---|-------------|--------------------------------------|------------------|----------------|----|---------------------|
| | | | | | | 無水 | 有水 | |
| 菱沸石 | $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ | Rhombohedral 菱面体斜方六方体 $a = 9.42 \text{ \AA}$ $2.05 \sim 2.1 \text{ g/cc}$ $= 94^\circ 28'$ 822 \AA^3 | | 3.7×4.2 | 2 | 5 | | 3.9 |
| Chabazite | $\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| エリオナイト | $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Hexagonal 六方(斜方) $a = 13.26 \text{ \AA}$ 2.02 g/cc $c = 15.12 \text{ \AA}$ 2300 \AA^3 | | 3.6×5.2 | 3 | 3.8 (106) | | 3.1 (86.8) |
| Erionite | $(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2, \text{K}_2)_{4.5}[(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | | | | 5 | 2.6 (72.5) | | 2.3 (64.4) |
| モルデン沸石 | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Orthorhombic 斜方 $a = 18.13 \text{ \AA}$ 2.13 g/cc $b = 20.49 \text{ \AA}$ 2494 \AA^3 $c = 7.52 \text{ \AA}$ | | 6.7×7.0 2.9×5.7 | | | | |
| Mordenite | $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| 斜プロテロール沸石 | $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Monoclinic 単斜 $a = 7.41 \text{ \AA}$ 2.16 g/cc $b = 17.89 \text{ \AA}$ 2100 \AA^3 $c = 15.85 \text{ \AA}$ $= 91^\circ 29'$ | | ? | 4.5 | 2.6 (72.8) | | 2.2 (61.6) |
| Clinoptilolite | $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ | | | | | | | |
| 合成ゼオライト A型 | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ | Cubic 等軸(立方) $a = 12.32 \text{ \AA}$ 1.99 g/cc 1870 \AA^3 | | 4.2 | 1 | 7.0 (196) | | 5.5 (154) |
| 合成ゼオライト X型 | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$ | Cubic 等軸(立方) $a = 25.02 \text{ \AA}$ 1.93 g/cc $15362 \sim 15670 \text{ \AA}^3$ | | 7.2 | 1.25 (1~1.5) | 6.4 (179.2) | | 4.7 (131.6) |
| 合成ゼオライト Y型 | $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4.8\text{SiO}_2 \cdot 8.9\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ | Cubic 等軸(立方) $a = 24.85 \text{ \AA}$ 1.92 g/cc $14901 \sim 15347 \text{ \AA}^3$ | | 7.4 | 2.0 (1.5~3.0) | 5.0 (140) | | 3.7 (103.6) |
| 合成ゼオライト T型 | $0.3\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.7\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6.9\text{SiO}_2 \cdot 7.2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_{1.2}\text{K}_{2.8}[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_{14}] \cdot 14.4\text{H}_2\text{O}$ | Hexagonal 六方 $a = 13.21 \text{ \AA}$ 2.12 g/cc $c = 7.58 \text{ \AA}$ 1145 \AA^3 | | 3.6×4.8 | 3.5 | 3.4 (95.2) | | 2.8 (78.4) |

Donald W. Breck; Zeolite Molecular Sieves より引用

また、実際に洗濯するときは、限られた時間の中で行うので、ビルダーが速やかに硬度成分を捕捉すること、すなわちイオン交換速度が速いことが必要となる。交換容量が大きく、かつ交換速度の速いゼオライトは、結晶が微細で分散性が良いNaA型ということになる。

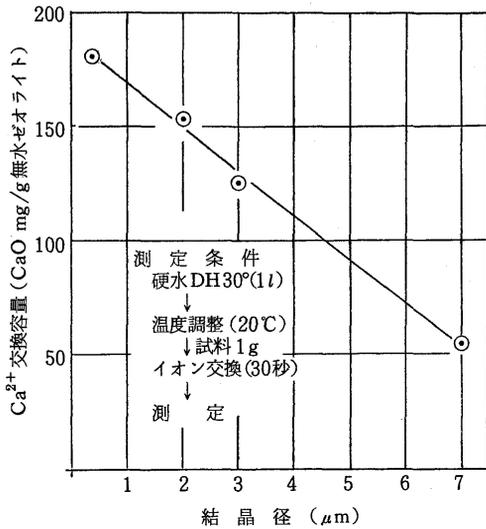


図3 ゼオライト結晶径と硬水接触30秒後のCa²⁺交換容量の関係

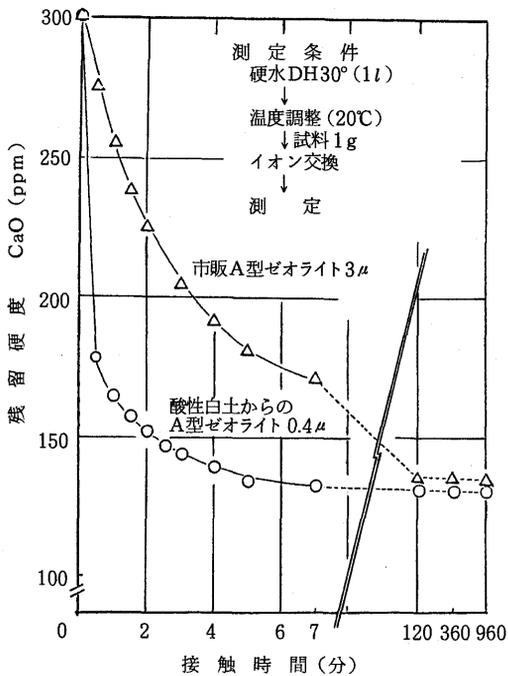


図4 硬水に対する接触時間と残留硬度の関係

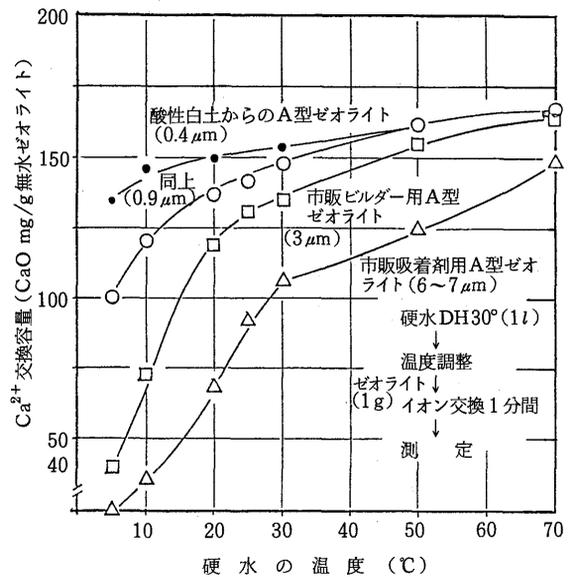


図5 硬水の温度とCa²⁺交換容量の関係

図3から、所定の条件下で硬水に接触させた場合に、結晶径が小さいゼオライトがCa²⁺交換容量が大きいことがわかる。

図4から、平衡時のイオン交換容量が同じでも、短時間の接触では、結晶径の小さいゼオライトがCa²⁺をずっと多く吸着することがわかる。

図5から、水温が低いときにも結晶径の小さいゼオライトが大きなCa²⁺交換容量を示すことがわかる。

わが国では、欧米諸国のように洗濯に熱水や温水を用いる習慣がなく、常温の水で洗濯する場合が多いので、とくにゼオライトの結晶径が小さいことが必要となる。

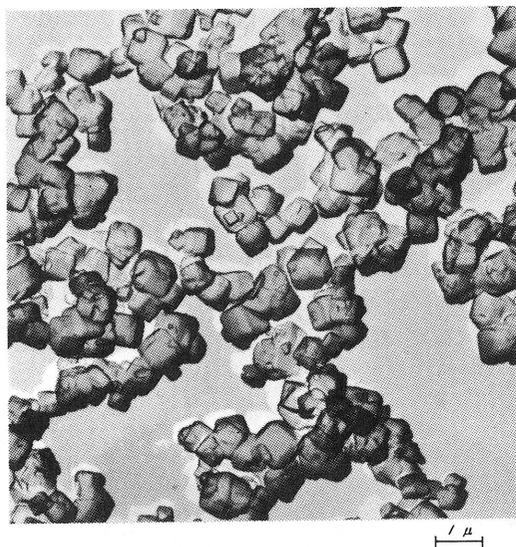
尚、天然のゼオライトを洗剤用として使用できないのは、純白でないことにもよるが、微粒子のものが得にくいこと、イオン交換容量が小さく、合成品に比べ洗浄力が著しく劣るからである。

4.3 粉落ちについて

ゼオライトは水に不溶性なので、洗濯の際に布の織り目やポケットの部分に付着し、干したあとに白い粉がついたり、叩くとほこりがたったりする心配がある。この現象を粉落ちと称する。

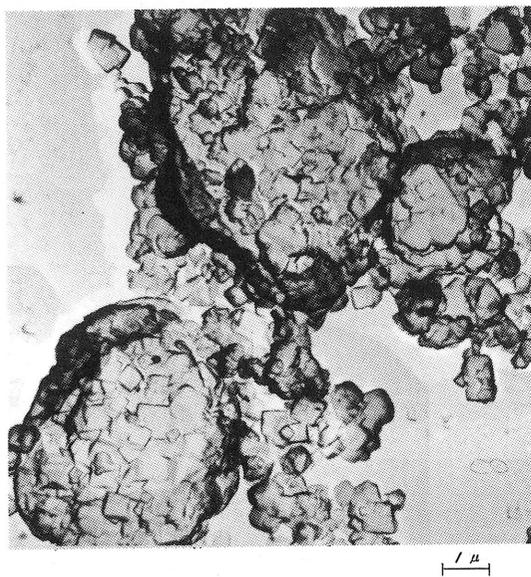
数多くの実験から、粉落ち防止にはゼオライト結晶径が小さいこと、凝集していないこと、分散が良いことなどが必要であることがわかった。結晶径としては、0.5~2μmが良く、1μmより小さいものが

が最適である。また、結晶が大きすぎると洗浄力が劣るだけでなく、粉落ち現象を伴いやすい。ことに、数 $10\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子が存在すると、粉落ちが際だって目立つようになる。



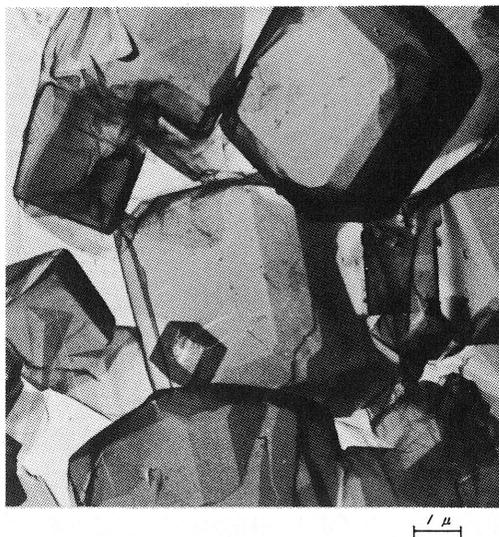
結晶径が小さく且よく分散しているゼオライト
(洗浄力もよく、粉落ちしない)

写真1



結晶径は小さいが2次凝集しているゼオライト
(粉落ちする)

写真2



従来から市販されている触媒用ゼオライト
(結晶径が大きいため、洗浄力、粉落ち摩耗性、
沈殿の状態のいずれの点からも洗浄用としては
不適である)

写真3

ゼオライトの二次的な凝集は、その製造条件によって生じる。また、分散の良いゼオライトを用いて、洗剤をつくる場合でも、洗剤の配合組成あるいは製造条件によって、ゼオライトが凝集することがあり注意が肝要である。

4.4 アルカリを付与する効果について

布に付着している汚れ成分中には、どろ、ほこり等に含まれる硬水成分のほかに、汗など分泌物や、それらが発酵分解して生じる酸性物質など、種々の成分が含まれている。洗濯に際し、これらの成分は洗濯液の硬度を上昇させるだけでなく、pHを低下させ界面活性剤の性能を阻害する。従って、洗濯液の硬度を下げるると同時に、pHの低下を抑えるためのアルカリ分を補給し中和することが必要となる。然しながら、pHが高すぎると洗濯物を痛める恐れがあるので、適度のpHを保ちながら必要とするアルカリを放出するものが多く、いわゆる緩衝作用効果が必要である。

図6にゼオライトの1%懸濁液(温度 20°C)に0.4規定塩酸溶液を5~10分間で添加した場合に対応するpH変化の状態を示した。この図から、結晶の微細なゼオライトは結晶の大きなゼオライトに比較し、消費する酸量が多く、緩衝作用についても優れた効果を有することがわかる。

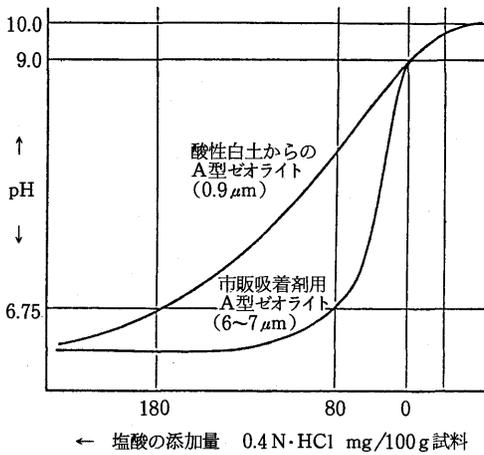


図6 ゼオライト1%懸濁液に0.4N HClを添加した時のpH変化

4.5 サラサラ性について

洗剤は油状の界面活性剤を主体としてつくられており、べとつきやすい性質を有している。一般に、洗剤は噴霧乾燥により顆粒状に仕上げてあるが、元来のべとつきと湿気による影響を受けて、洗剤製造時にホッパー内でケーキングをおこしたり、カルトンボックス内でダマを生じたりする。

STPは洗剤組成中で遊離の水分を結晶水(Na₂P₃O₁₀・6H₂O)にかえて保持するため、洗剤自体を乾燥状態に保ち、サラサラ性を良好にするという効果がある。

ゼオライトの場合は、結晶粉末を洗剤顆粒表面にまぶすことによって、元來洗剤のもつべとつきと、洗剤顆粒相互の固結を防止する効果をもっており、サラサラ性の優れた洗剤を製造できる¹³⁾。

4.6 摩耗性について

洗濯液中に懸濁しているゼオライトが、洗濯機のプラスチック部分や回転翼部分などを摩耗し損傷を与えては困る訳である。筆者らは、直径60mmのパーセーター様の試験片を各種材料で作り、家庭用ミキサーの回転羽根部分に取り付け、ゼオライト、粘土、ケイ砂などの懸濁液中で各々高速回転させ、試験片の重量減少から摩耗性の測定をした。

表2にその結果を示す。この結果から、粘土や砂に比較して、ゼオライトは摩耗性が小さいこと、同じゼオライトでも結晶の小さいものが摩耗性もより小さいことがわかった。

4.7 ゼオライトの水中之での状態変化について

ゼオライト結晶は、その形状や粒度にもよるが、一般に水中で沈降したときに、堅く締った状態の沈殿となる。もし、ゼオライトがこの状態でパイプや溝に堆積すれば詰ってしまうのは至極当然である。

筆者らは、モデル流路をつくり、ゼオライトの流水中での現象を知るために、種々の実験を行って観察した¹⁴⁾。

その結果、界面活性剤により乾燥処理を経て表面コーティングされたゼオライトは水中でフワフワした沈殿になりゆるい流速でも流出する(単に活性剤に浸しただけではこの現象はおきない)。

また、NaA型ゼオライトが、結晶の状態を保ち、イオン交換性を保持しているのはアルカリ性の領域だけである。pHが低下して酸性領域に達すると結晶が崩壊しゼオライトとしての機能を失う¹⁵⁾。このことは、天然にNaA型ゼオライトが存在しないことから想像できることではある。洗濯に使用後のゼオライトが大量の流水に洗われ、大気中の炭酸ガス等の酸性成分の影響により、pHが中性ないし酸性

表2 ゼオライト、粘土、ケイ砂の摩耗性

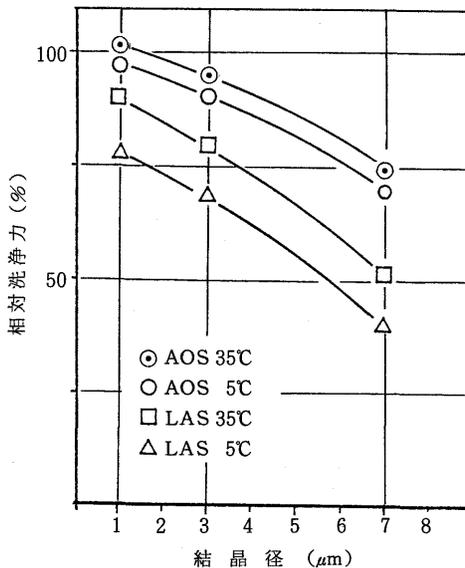
| 摩耗対象材質 | | ステンレススチール | 軟鉄 | メチルメタクリレート | | | |
|--------------------------|------------|-----------|-------|------------|------|-------|-------|
| 試験条件 | スラリー濃度 (%) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 1 |
| | 回転数 (rpm) | 2500 | 10000 | 2500 | 2500 | 10000 | 10000 |
| | 時間 (分) | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 | 30 |
| 摩 耗 量 (mg) | | | | | | | |
| ゼオライト結晶径 0.6 μ | | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| ゼオライト結晶径 2.0 μ | | 0.1 | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 1.0 | 0.2 |
| 市販吸着剤用ゼオライト結晶径 7.0 μ | | 0.5 | 1.5 | 0.7 | 20.6 | 36.8 | 1.4 |
| 酸性白土 | | 15.6 | 20.2 | 23.0 | 1.5 | 1.0 | 2.7 |
| ケイ砂微粉砕品 | | 32.3 | 47.2 | 0.1 | 22.5 | 33.7 | 1.1 |

になってくると、ゼオライト中のアルカリ成分の大半が溶出し、結晶は非晶質に変化し、アルミナシリカだけが残る。とくに、酸性領域ではこの変化が短時間で進行する。洗濯に用いたのち排水管に出たゼオライトは、間もなく性質も組成も通常のドロとかわりないものになってしまうことが分った。

この点で、中性付近でマスクング能を有し、沈殿している有害な重金属成分を再溶解させるおそれがあるといわれているNTAとは根本的に異なる¹⁶⁾。

4. 1~7に説明した如く、洗剤ビルダー用ゼオライトはNaA型で、結晶径が数 μm 以下、好適には1 μm 以下で、分散が良好であることが必要である。吸着剤や触媒として以前から使われているゼオライトは結晶径が大きく、洗剤用としては不適であることがわかる。

参考までに、ゼオライトを配合した洗剤についての洗濯試験結果を図7に示した。この試験は、結晶径の異なるゼオライトを配合した洗剤組成物をつくり、洗濯温度を5 $^{\circ}\text{C}$ および35 $^{\circ}\text{C}$ に設定し、人工汚垢布を用いて行った。なお洗浄力は、トリポリリン酸ナトリウムを配合した洗剤組成を100にしたときの



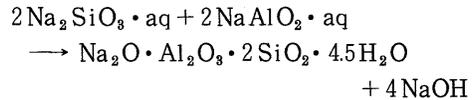
洗剤の調製 界面活性剤 (AOS or LAS) 30部
ビルダー (STP or ゼオライト) 17部
ケイ酸ナトリウム 10部
炭酸ナトリウム 3部
CMC 1部
硫酸ナトリウム 50部
で作成し
固型分換算 40gを30lの水に溶かして洗濯試験に供した。

図7 ゼオライト結晶径と洗浄力との関係

相対洗浄力で示した。

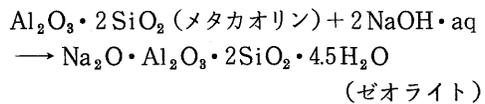
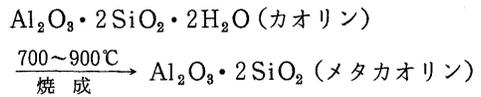
5. 洗剤用ゼオライトの製法とコスト

洗浄用NaA型ゼオライトの一般的な製法としては、ケイ酸ナトリウム溶液とアルミン酸ナトリウム溶液を混合し、アルミノケイ酸アルカリゲルをつくり、加熱熟成して結晶を生成させる方法が知られている。



Henkel社(西独), Degussa社(西独), Philadelphia Quartz社(米)等はこの方法で製造している。この製法は、NaOHを大量に副生するため、大規模な回収設備を必要とする。図8にHuber社(米)の発表したプロセスを示す。

粘土鉱物を直接原料とする方法もあり、カオリンを焼成して、易反応性のメタカオリンにしたのち、NaOHを加えて反応させる方法が知られている。

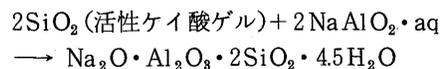


この方法は、不純物の少ない原料カオリンを確保できればコスト的に有利となる。

但し、カオリンに鉄分や重金属の不純物を含有する場合には、その除去にコストがかかる。Ethyl社(米)はこの方法で製造しているといわれる。

水沢化学(株)は、酸性白土を出発原料とする洗剤用ゼオライトの工業的製法を確立した。

酸性白土は、Si-O-Alからなる層状含水ケイ酸で、第3紀中新世(約1500万年前)の火山活動による溶岩や火山灰等が、海水や温泉等の作用により変性して粘土化したものといわれ、日本海沿岸地域に豊富に存在する。この粘土を鉱酸で処理すると、純度が高く、易反応性の活性ケイ酸ゲルを得ることができ、これにアルミン酸ナトリウム溶液を反応させてゼオライトを合成する。



この方法の特徴は、酸性白土の酸処理工程を必要とするが、NaOHの回収が不要であるところにある。図9に水沢化学(株)が実施している酸性白土からのゼオライトの製造プロセスを示す。

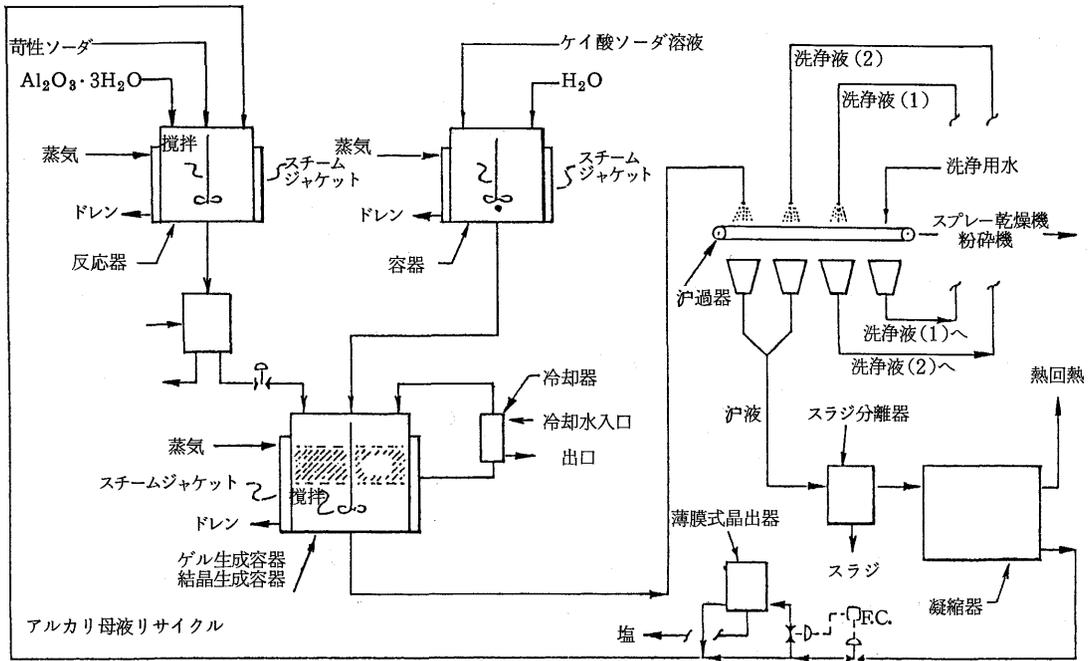


図8 J. M. Huber 社のゼオライト製造プロセス
 (Process development by L. E. Williams, et al.,
 U.S. Patent, 4,041,135)

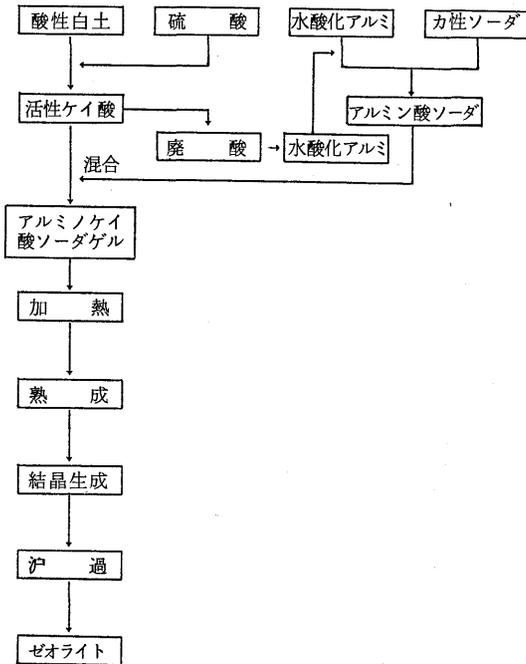


図9 酸性白土からのゼオライト製造プロセス

我が国の洗剤用ゼオライトの需要量は、無リン洗剤に含まれるゼオライト含量を15%とすると、年間8~9万tであるが、国内のゼオライトメーカー各社は供給を満すに十分な製造能力を保有している。

6. おわりに

洗剤ビルダーとしてのゼオライトは生体や環境への安全性が優れていること、経済性が優れていること、アルファオレフィンスルホネート(AOS)やリニアアルキルベンゼンスルホネート(LAS)など界面活性剤との相性が良く洗浄力が優れていること等の面から、社会的ニーズに応える形でSTPに代わり一躍ビルダーの主座になった。

純白で微細なゼオライトが大量に安価に生産されるようになったのであるから、今後は洗剤以外の分野への応用を積極的に進めてゆきたい。

なお、この総説は主として昭和57年7月に、日本家政学会被服整理学研究会の主催で行われた被服整理学夏季セミナー(洗剤ビルダー用ゼオライトについて; 筆者講演), および同年11月, 日本油化学協会創立30周年の中沢忠久の記念講演(洗剤用ゼオライ

トの開発について)¹⁷⁾を参考にまとめたものである。

参 考 文 献

- 1) Henkel KGaA, Austria Pat., A3277, A8003, A9449 (1973)
- 2) Procter & Gamble Comp., U.S. Pat., 359293 (1973)
- 3) P. Berth et al., *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **2**, 94 (1975)
- 4) 通産省, 衣料用合成洗剤洗浄力委員会報告書 (1980)
- 5) 桑田, 菅原, 特公昭 26-1119
- 6) 水沢化学(株), 特公昭 55-18277
- 7) 水沢化学(株), 特公昭 57-14798
- 8) 水沢化学(株), 特公昭 55-18749
- 9) P. Krings, 油化学, **29**, 699 (1980)
- 10) 中沢, 小川, 化学と工業, **31**, 109 (1978)
- 11) 村田, 荒井, 油化学, **24**, 281 (1975)
- 12) D. Breck, "Zeolite Molecular Sieves", John Wiley & Sons, (1974)
- 13) ライオン油脂, 特開昭 53-16713
- 14) 小川, 中沢, 洗浄設計, **14**, 49~59 (1982)
- 15) International Joint Commission Health Implications on Non-NTA Detergents Builders Aluminosilicates (1980)
- 16) 化学と工業, **34**, 727 (1981)
- 17) 中沢忠久, 油化学, **32**, 202 (1983)

《ニュース》

デグッサが洗剤用ゼオライトの生産規模を拡大

Degussa (西独)は洗剤用ゼオライトHAB A 40 (Na-A型)の生産能力を 50,000 T/Y から 75,000 T/Yへ増設中である。1984年末に移動予定である。

現在, DegussaはHAB A 40を①49%スラリー, ②結晶粉, ③硫酸ソーダとの混合, ④NTAとの混合, ⑤顆粒などの形で供給している。

1984年1月1日より, 西独では洗剤中のトリポリリン酸ソーダ含量は20%以下に規制され, またイタリアでも3月1日より同様の規制が始まる。オーストリア, ノルウェーでもリン酸含量を制限する計画が進んでおり, Degussaの増設はこれに伴うゼオライトへの代替を睨んだもの。(Eur. Chem. News, Dec. 19/26, 1983)

ゼオライト脱臭剤

群馬県貿易センターはゼオライト粉末を原料とする脱臭剤「ナチュラルスメル」を発売した。脱臭能力は活性炭の16倍で家庭用のほか塗装工場, 畜産農家などの業務用および東南アジアの水道水処理用として拡販を計画している。

原料のゼオライト粉末は福島県産のクリノプロライトで群馬県森林組合が採掘権を保有している。(日経産業新聞, 昭和58年12月2日)

ゼオライトを使った空調システム

工業技術院の名古屋工業技術試験所はゼオライトを利用した新しい空調システムを開発, 試作装置による運転実験を進めている。水, 空気, ゼオライトからなる簡単なシステムで一台で蓄熱, 冷暖房, 除湿ができる。

システムの中心はゼオライト吸着塔でここに室内空気を送り込み, 発生する吸着熱を暖房用に, また得られる乾燥空気を除湿用或いは冷房用に利用するもの。

吸着熱による温度上昇は50~60℃に達するのでこの昇温空気を加温冷却し暖房空気とする。一方乾燥空気は一たん冷却したのち, 水を噴霧すると蒸発潜熱による冷却がおこり, 15℃前後の冷気を得られる。

乾燥剤はゼオライトF-9が用いられ, 2塔で, 250 kg充填されている。一定時間毎に切替えて再生するが, 熱源には工場廃熱, 太陽熱が考えられ, 小電力で運転できる。(日経産業新聞, 昭和58年11月17日)