

## 《解説》

## 火山灰シラスを原料とするゼオライトの合成

九州工業技術試験所資源化学課 吉田 章

## 1. はじめに

天然鉱物を原料とするゼオライトの合成には大きく分けて二つの流れがある。一つは天然ゼオライトやウルトラマリン等の鉱物が自然界でどのような条件下で生成したかという地質学的、鉱物学的観点からの試みで、古くは1845年から行なわれており、1937年までの研究については、G. Moreyら<sup>1)</sup>によって概括されている。この間にLevinite, Analcime, Chabazite, K-Faujasite等10種類のゼオライトの合成が報告されているが、X線回折法が普及する以前の研究であるために無機塩類をゼオライトと誤認した例もある。1958年には、須藤ら<sup>2)</sup>が凝灰岩(火山ガラス)にNaClとNaOH溶液を加えて、ウルトラマリンの生成を試み、はじめて火山ガラスからのホージャサイト型ゼオライトの生成を認めた。その後、F. Aielloら<sup>3)</sup>によってhalloisiteからanalcimeが、U. Wirshing<sup>4)</sup>によって流紋岩からmordeniteが合成された。また、その生成が困難であるとされていたnatrolite<sup>5)</sup>やclinoptilolite<sup>6)</sup>も、1970年代には長石やnephelineおよび流紋岩から合成されるに到った。その他のゼオライト種の天然鉱物からの生成についてはG. GottardiとE. Galli<sup>7)</sup>の成書に詳しい。

一方、1948年にR. M. Barrer<sup>8)</sup>によってmordeniteが、また1956年にはR. M. Milton<sup>9)</sup>によって天然には存在しないA型ゼオライトが合成され、R. M. Milton, D. W. Breck, E. M. Franigeneらによって、X型ゼオライト<sup>10)</sup>、Y型ゼオライト<sup>11)</sup>、L型ゼオライト<sup>12)</sup>等の工業的に有用なゼオライト種が合成されるようになると、原料コストの安いカオリン系粘土<sup>13~15)</sup>、酸性白土<sup>16)</sup>、火山ガラス<sup>17,18)</sup>を用いてこれらのゼオライトを合成しようとする試みがさかんに行なわれるようになった。南九州地方に広く分布する火山灰シラスを用いるゼオライトの合成研究も鹿児島大学<sup>19,20)</sup>、宮崎県工試<sup>21,22)</sup>、企業では出光興産(株)<sup>23)</sup>や共立窯業原料(株)<sup>24,25)</sup>によって行なわれた。九工試でも昭和51年度から経常

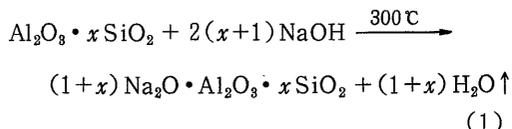
研究で、また、昭和54年度から57年度まで特別研究としてシラスを原料とするゼオライトの合成と利用の研究が行なわれたので、その結果について報告します。

## 2. ホージャサイト型ゼオライトの合成

シラスは軽石凝灰角礫岩、降下軽石およびその二次堆積層で第3紀から第4紀にかけて始良、阿多火山などから噴出したもので、現在も桜島からの噴出が続いている。富田ら<sup>26,27)</sup>はシラスを用いてchabaziteを合成する過程でX型ゼオライトが共存することを認めた。また、隈元ら<sup>19,20)</sup>は溶融混合物結晶化法により、X型ゼオライトが単一相として合成できる領域を明確にし、溶融物に塩酸を加えてY型ゼオライトを合成した。溶融混合物結晶化法は反応性の劣る非カオリン系鉱物(主として火山ガラス等)にあらかじめアルカリを加えて焼成した後、水熱処理によってゼオライトを得る方法で、古くは1911年のU. S. Patent<sup>28)</sup>にその記載があるが、本格的な検討が行なわれたのは、D. W. BreckらLinde groupがA, X, Y等の工業的規模での合成に成功した後、恐らくは特許防衛の意味もあって、同じLinde groupのピーター、アダム、ハウアルら<sup>17)</sup>によって非カオリン系鉱物をゼオライト原料として用いる時の活性化法として採用されたのが、その初めであるように思われる。

シラスを用いる溶融混合物結晶化法を検討していくうちに、いくつかの問題点が明らかになった。まず、ピーター、アダム、ハウエルら<sup>17)</sup>の水酸化ナトリウム溶液を加えて蒸発乾固していく湿式法では、アルカリ量が $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ モル比で0.6~1.2の範囲ではシラスに含まれるアルミナ分の大半がhydroxisodaliteに変化し、これを有効にゼオライト合成に活用するには800℃以上の高温で再焼成してカーネガイイトにかえる必要があった<sup>29)</sup>。また、固体の水酸化ナトリウムを用いる隈元ら<sup>19)</sup>の方法では、水酸化ナトリウムの融点(328℃)よりも低い280℃で

反応が開始することがわかったが、その反応は  $\text{Na}_2\text{O}$  と  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  との等モル結合であり、(1)式で示されるように2分子の  $\text{NaOH}$  から1分子の  $\text{H}_2\text{O}$  が除去される反応であった<sup>80)</sup>。



この乾式焼成物では反応生成物が未反応シラスと水酸化ナトリウムの間で介在し、反応の進行をさまたげる傾向にあり、シラスを完全にアルカリ塩にかえるには  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  モル比で1.4以上の水酸化ナトリウムを必要とした。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  モル比が1.2以上の湿式焼成物<sup>81)</sup> および乾式焼成物<sup>80)</sup> では、シラスはメタケイ酸ナトリウムと結晶構造不詳の水溶性のアルミノケイ酸ナトリウムA、BおよびCになっていた。これらの結晶質は930℃以上で加熱しないとガラス化せず、焼成物およびガラス化した溶融物を水熱処理して得られるホージャサイト型ゼオライトはいずれも  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比が2.2~3.8の範囲で、結晶含有率も70%程度であった。(1)式からも推察できるように、溶融混合物結晶化法の欠点はその大きなアルカリ消費量にあり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比の大きなY型ゼオライトを生成するためには焼成物に含まれる過剰な  $\text{Na}_2\text{O}$  を酸で中和しなければならない<sup>20, 82)</sup>。図1<sup>82)</sup>は乾式焼成物を塩酸で完全に中和して得られるヒドロゲルに水酸化ナトリウム溶液を加えて水熱処理した場合に生成するゼオライト種で、図2<sup>82)</sup>は同じ条件で種晶を生成物重量の大略2%添加した場合の結果である。種晶は東洋曹達工業(株)のX型ゼオライトF-9(粉末)をボールミルで湿式粉碎して使用した。種晶の添加は種晶の結晶構造と同じ構造を持つゼオライト種の生成を促進し、異なる構造を持つゼオライト種の生成を抑制するが、その場合に微視的構造の類似したゼオライトがより強くその生成を抑制された。

シラスに含まれる火山ガラスは風ひ等の手段で容易に結晶質と分離できるので、これを微粉碎したものをを用いてY型ゼオライトを合成した<sup>83)</sup>。図3<sup>83)</sup>は粉碎条件の異なる火山ガラスから生成するホージャサイト型ゼオライトの生成率で、用いる火山ガラスの比表面積が増加すると生成速度が速くなり最大生成率も増加するが、同時にP型ゼオライト、Phillipsite, および analcime の生成も早くなり、ホージャサイト型ゼオライトの最大生成率は45%程度で

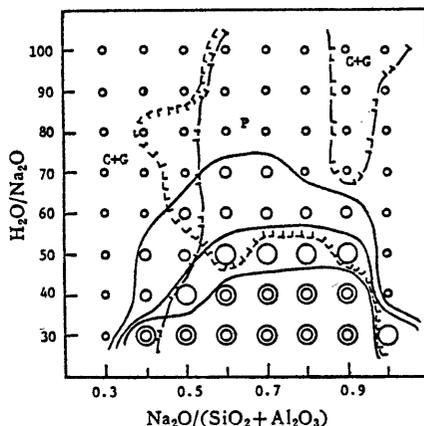


図1 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲルを用いるゼオライトの合成(種晶添加せず)

水熱処理=90℃, 20時間  
 ホージャサイト型ゼオライトの生成率  
 ○; 0~20%, ○; 20~40%, ○; 40~60%  
 ⊙; 60~80%, [P] = P型ゼオライト > 20%  
 [C+G] = リョウブツ石+グメリナイト > 20%

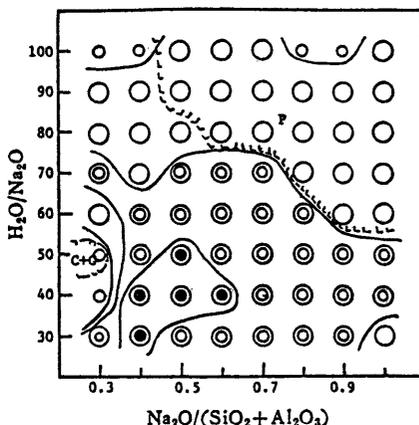


図2 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲルを用いるゼオライトの合成(種晶2%添加系)

実験条件および生成率記号は図1に同じ  
 ●; ホージャサイト型ゼオライトの生成率 > 80%

あった。また、図4<sup>84)</sup>は種晶を添加し、結晶化時間を20時間に短縮した場合の結果で、やはり、最大生成率は40%台であった。これは、ボールミルによる粉碎には限界があり、シラスが10~0.5μmの粒径になるとそれ以上小さくならず、逆にボールミル壁を摩耗させるため、水酸化ナトリウム溶液と混合

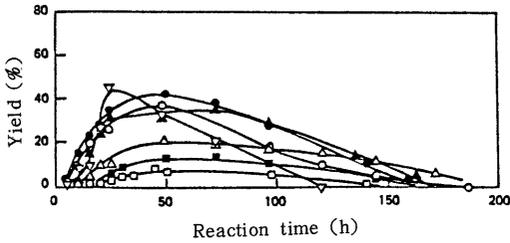


図3 微粉碎火山ガラスを用いるホージャサイト型ゼオライトの合成

熟成 30℃, 24時間, 結晶化 90℃  
火山ガラスの BET 比表面積 (m<sup>2</sup>/g);  
□(熟成せず), ■=2.81, △=3.21, ▲=3.57  
●=6.38, ○=8.40, ▽=10.5

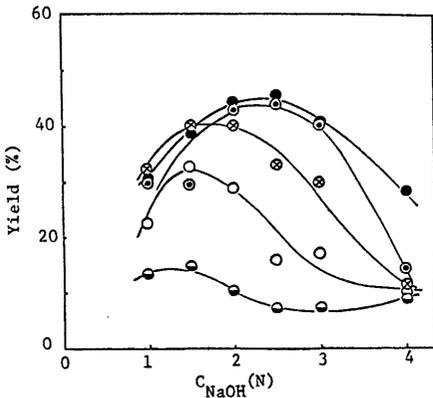


図4 微粉碎火山ガラスを用いるホージャサイト型ゼオライトの合成 (種晶添加系)

Na<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>; ●=0.5, ○=1.0, ⊗=1.5,  
⊙=2.0, ●=2.5  
結晶化条件; 90℃, 20時間

して水熱処理をすると, (1)混合物が上澄液相と沈殿層に分離し, 沈殿層中の反応組成物の濃度がその深さ方向で大幅に変化する。(2)火山ガラスに含まれる K<sub>2</sub>O が溶出し, その小さな有効半径<sup>86)</sup>のために, ホージャサイト型ゼオライトの生成に必要な比較的に大きな水分子のクラスターの生成が妨げられる。(3)中間生成物である非晶質固体が時間の経過とともにより安定な三次元構造を有する非晶質へと変化していくためと考えられる。

シラスの火山ガラス部分は水酸化ナトリウム溶液で加熱するとそのシリカ分は常圧で容易に反応してメタケイ酸ナトリウム類似の水ガラスとなる<sup>86,87)</sup>。伊藤ら<sup>27)</sup>はこの水ガラス溶液を用いて A 型ゼオライ

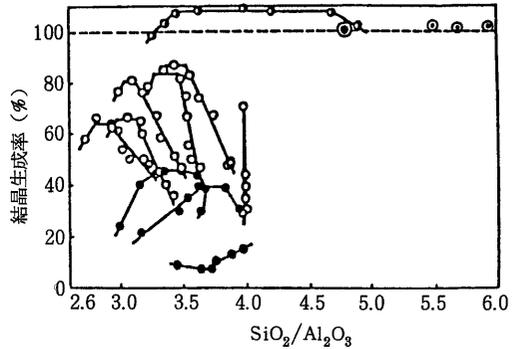


図5 シラスから合成したホージャサイト型ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比

●; 微粉碎シラス  
○; 乾式焼成物の塩酸中和ヒドロゲル  
⊙; シラス水ガラスの塩酸中和ヒドロゲル  
⊗; UCC社 SK-40  
⊙; シリカゾル, ホワイトカーボン

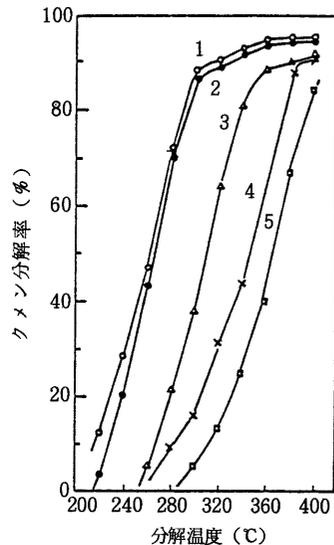


図6 クメン初期分解活性

1. 触媒化成 Y (5.01), 2. シラス Y (5.06),  
3. シラス Y (4.01), 4. シラス Y (3.47),  
5. シラス Y (3.28) ( )内は SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比

トおよびホージャサイト型ゼオライトを合成している。我々はシラスから溶出した水ガラスを塩酸で中和して得たヒドロゲルを用いて Y 型ゼオライトを合成した<sup>88)</sup>。シラスから種々の方法で合成したホージャサイト型ゼオライトの SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比と生成率の関係を図 5 に示した。市販の FCC 触媒に含まれる Y 型ゼオライトと同等な生成率と SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> モル比を持つ Y 型ゼオライトを得るには, 一度水ガ

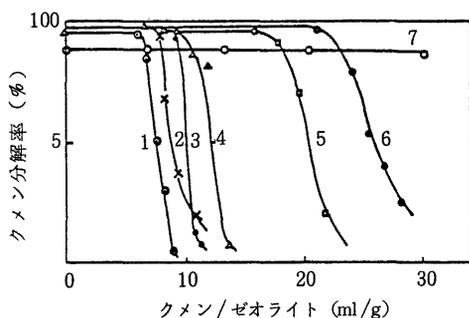


図7 クメン分解活性(400℃)

- 1; SK-40(5.01), 2; WT-2(5.32),  
 3; 触媒化成(5.01), 4; シラスY(4.72),  
 5; シラスY(4.01), 6; シラスY(4.21),  
 7; シラスY(3.28) ( )内は  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比

ラスにした後に中和して得たヒドロゲルにする必要があるのがわかる。こうして得たY型ゼオライトには $\text{NH}_4$ 型で0.092~0.122%の鉄が含まれており、市販品の2~2.5倍の鉄含有率であった。図6にこれらの $\text{NH}_4$ -Yを400℃でヘリウムガス流通下でH型にしたもののパルス法によるクメンの初期分解活性を示した。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が5.06、Na型での格子定数が24.67Åのものが、市販品とほとんど同じ分解活性を示した。図7はクメンをくりかえし注入した場合のコーキングによる失活曲線で、鉄の含有率よりもY型ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の影響が大きかった。

### 3. A型ゼオライトの合成

天然鉱物を原料とする洗剤ビルダー用A型ゼオライトの合成では既に水沢化学工業(株)によってスメクタイト系粘土を原料とするSilton-B<sup>16)</sup>が市販されている。シラスを原料とするA型ゼオライトの合成については、中島<sup>22)</sup>はシラスに水酸化ナトリウム溶液とアルミン酸ナトリウムを加えて種々の条件で熟成し、A型ゼオライトが生成する条件を明らかにした。また、隈元ら<sup>39)</sup>はシラスからP型ゼオライトを合成した廃液(メタケイ酸ナトリウム類似の水ガラス溶液)を用いて、鉄を含まないA型ゼオライトの合成を報告している。ケイ酸塩鉱物をアルカリ溶液で処理して得た溶液を出発原料にするゼオライトの合成法(二段階処理法)は前述した伊藤ら<sup>25)</sup>の例がその最初ではないかと思われるが、同様な研究はH. Sunらのclinoptilolite<sup>40)</sup>およびheulandite<sup>41)</sup>を原料とする例、および、N.Burriesci, N.Giordano

ら<sup>42,43)</sup>のLipari産軽石を用いる例、国内では宮本<sup>44)</sup>の能登産ケイソウ土を原料とする例等が次々に報告されており、再検討のきざしがある。ビルダー用A型ゼオライトは三リン酸ナトリウムの代替品として登場したためにその製造コストは三リン酸ナトリウムの価格を越えることが許されない。隈元らが指摘するように、シラスを原料とする二段階処理法による合成には(1)シラスに含まれるアルミナ分を有効に利用できない。(2)シリカ源としては他に高純度のものが求めうる。(3)鉄等の不純物の混入。(4)シラスを工業原料として精選する方法が確立していない。等の問題点があり、更に、シラスから抽出される水ガラスはメタケイ酸ナトリウム類似の組成を持つことから、小川<sup>45)</sup>が指摘するようにNaOHの回収に費用が嵩むという欠点をもっており、その前途は決して楽観を許さない。しかし、陣内ら<sup>46)</sup>、および井上ら<sup>47,48)</sup>によって詳細に報告されているようにシラス火山ガラスの物理的<sup>46)</sup>、化学的脱鉄<sup>47,48)</sup>には限界があり、前処理を必要としない点、洗剤用ビルダーがほとんど恒久的に必要とされる点等を考えるとシラスを原料とする二段階処理法について検討しておく必要があるように思われる。

前述したようにビルダー用A型ゼオライトの市場価格は150~200円/kgと極めて低いのので、シラスから抽出する水ガラスは容器効率の点から見ても可及的に濃い方がよい。しかし、図8に示すようにアルカリ濃度の上昇は水ガラスに混入する鉄含有率の上昇をもたらす。ゼオライト合成過程での鉄の除去法には還元剤を用いる方法<sup>49)</sup>、トリエタノールアミンを用いる方法<sup>50)</sup>、ゼオライトスラリーをアルカリ溶液で洗浄する方法<sup>51)</sup>等が知られているが、いずれもコスト高になるようにおもわれるので、我々は二つの方法について検討した。一つは、4.5~5Nの水酸化ナトリウム溶液でシラスから水ガラスを抽出し、その鉄混入率を対シリカ重量比で0.0016 g/g  $\text{SiO}_2$ 以下にし、濃厚なアルミン酸ナトリウム溶液と反応させる方法。今一つは、8~18N、好ましくは9.3~10Nの水酸化ナトリウム溶液でシラスから水ガラスを抽出し、室温に冷却してメタケイ酸ナトリウム9水塩の結晶とした後、遠心分離法でその7~8割を比較的純粋な結晶として回収する方法<sup>37)</sup>である。図9<sup>37)</sup>にメタケイ酸ナトリウム9水塩の収率と鉄の混入率の関係を示した。0.001~0.002 g/gの割合いで鉄分を含むこれらのシリカ源に、工業用の水酸化アルミニウムを工業用の水酸化ナトリウム溶液およ

び固体の水酸化ナトリウムを用いて溶解して得たアルミン酸ナトリウムを加えてA型ゼオライトを合成する際の鉄の挙動を固相の白色度(色差)から考察した。色差 $\Delta E$ はScofield-Judd-Hunterの $L, a, b$ 値と次式の関係にある。

$$\Delta E = \sqrt{(100-L)^2 + a^2 + b^2}$$

$\Delta E=0$ で純白となり、 $\Delta E$ が大きいほど着色していることになる。前述のアルミン酸ナトリウム溶液も有機系不純物によって淡黄色を呈すが、試薬のメタケイ酸ナトリウムをシリカ源としてA型ゼオライトを合成すると、結晶化過程における固相の $\Delta E$ はほとんど変化せず、0.73~0.79の値であり、Silton-Bの $\Delta E$ 値は2.05~2.20である。シラスから抽出した水ガラスを用いるA型ゼオライトの合成は、90~100℃で30~60分間で結晶化が完了する。バッチ組成の $H_2O/R_2O$  ( $R_2O$ は $Na_2O + K_2O$ )は15.1~28.2で、この範囲では $R_2O/H_2O$ が小さい程、結晶化が速く、そのかわり最大生成率が94%から75%まで低下する。図10に結晶化過程での $\Delta E$ の変化

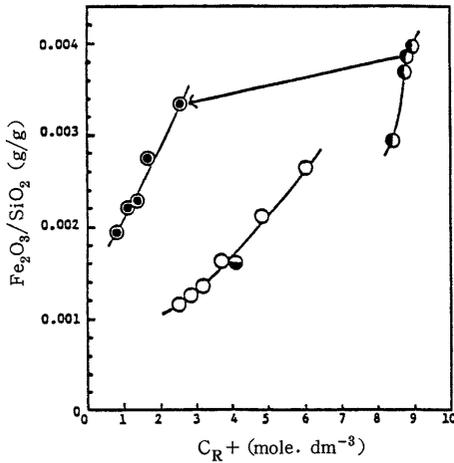


図8 シラスから抽出される水ガラスの鉄含有率

- : 残渣ケーキを遠心分離して回収した場合
  - : 残渣ケーキを洗浄し加圧ろ過した場合
  - ◐: 一次抽出液のみ
  - ◑: 一次抽出液を稀釈して沈殿をろ過した場合
- $R^+ = K^+ + Na^+$   
 抽出条件 ○, ● = 100℃, 4時間, ◐, ◑ = 100℃, 2時間  
 $Na_2O / (SiO_2 + Al_2O_3) = 0.6$

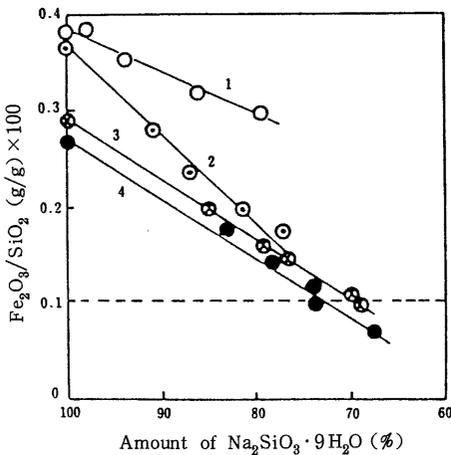


図9 遠心分離法で得られるメタケイ酸ナトリウム9水塩

- 抽出条件  $Na_2O / (SiO_2 + Al_2O_3) = 0.6, 100^\circ C, 2$ 時間  
 NaOH濃度 1=9.97 N, 2=9.84 N, 3=9.58 N, 4=9.33 N

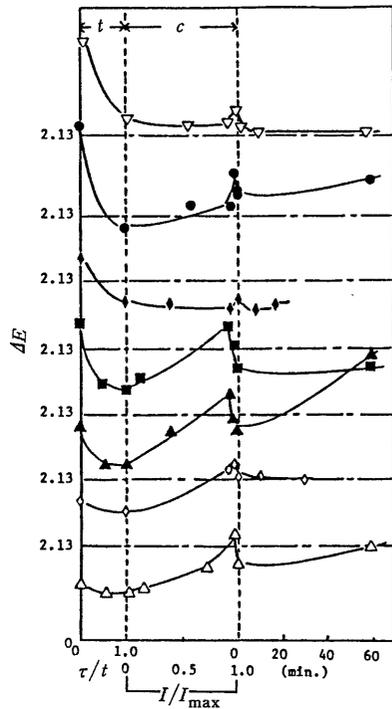


図10 A型ゼオライトの結晶化過程における色差 $\Delta E$ の変化

結晶化条件; 80~90℃, Si/Al=1.0

| $R_2O/SiO_2$ | $H_2O/R_2O$ | $Fe_2O_3/SiO_2$ (g/g) |
|--------------|-------------|-----------------------|
| △ = 2.1      | 28.2        | 0.00117               |
| ◇ = 1.86     | 27.2        | 0.00125               |
| ▲ = 2.0      | 23.7        | 0.00124               |
| ■ = 2.0      | 19.1        | 0.00163               |
| ◆ = 1.84     | 17.4        | 0.00125               |
| ● = 2.0      | 17.4        | 0.00236               |
| ▽ = 1.77     | 15.1        | 0.00213               |

$t$ : 誘導期間,  $c$ : 結晶化領域

を示した。純粋なシリカ源を用いた時の結果からみて、この  $\Delta E$  の変化は固相に含まれる鉄の挙動を示していると考えられる。 $\Delta E$  は結晶化初期の段階で一様に減少する。その割合は鉄含有率が大きなもの程大きい。次に結晶化が進行しはじめると再び

着色が顕著になる。結晶化過程での  $\Delta E$  の増加は  $H_2O/R_2O$  が大きい程、大きい。結晶化終了直前にかんりの系で  $\Delta E$  が最大値となり、結晶化が完了するとやや白くなる。そのまま鉄を含む母液中に放置すると再着色する場合がある。 $\Delta E$  と色相  $b/a$  の逆数の関係を図 11 に、また、化学分析の結果を図 12 に示した。結局、 $\Delta E$  の変化は鉄の含有率の変化ではなく、主として固相中での含有形態に依存しているものと考えられる。鉄は水ガラス抽出の時点での 90% 近くが 3 価であり、組成分析等を経て結晶化に供される時点では 100% 3 価のアコイオンになっている。従って、色相が Initial gel の淡黄色から Si/Al モル比が 1 に近い direct precursor<sup>52)</sup> の淡緑色へ変化する過程は沈殿生成の過程で粒子表面近くに共沈した鉄が、溶解再析出過程を経て direct precursor になる時に生成する粒子内部にとりこめられると考えられる。次に結晶子がゲル粒子の内部で生長しはじめると、鉄は規則だった構造から排除されるために結晶とゲル相との間、もしくは結晶粒界に濃縮され、結晶の成長とともにその一部は粒子表面へ移動する ( $\Delta E$  の増加)。粒子表面へ押し出される鉄の割合は結晶化速度の遅いもの程多く、 $\Delta E$  の増加が著しくなる。図 13 に SEM 観察から得た重量平均結晶子径と光透過法による重量平均 Stokes 径の関係を示した。バッチ組成のアルカリ濃度が増加すると結晶子径は減少し、Stokes 径はわずかに減少した後、増加に転ずる。これは結晶の最大生成率の減少と一致しており、結晶粒界の増加

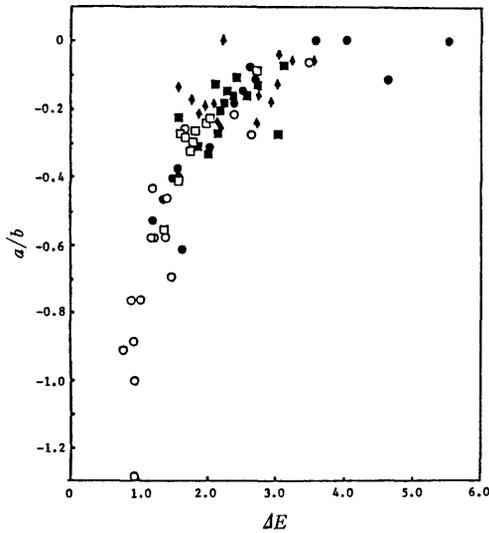


図 11  $\Delta E$  と色相の逆数の関係

- : initial gel, ○ : direct precursor (Si/Al $\cong$ 1)
- :  $\Delta E$  が最大, □ : 結晶化が完了
- ◆ : 最終生成物

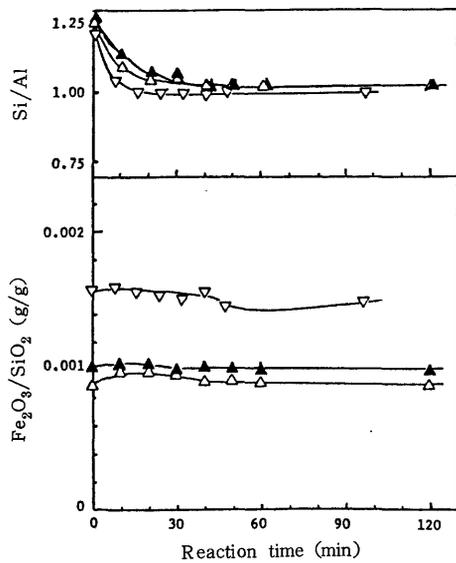


図 12 A 型ゼオライトの結晶化過程における鉄含有率および Si/Al モル比の変化  
結晶化条件、および図中の記号は図 10 に同じ

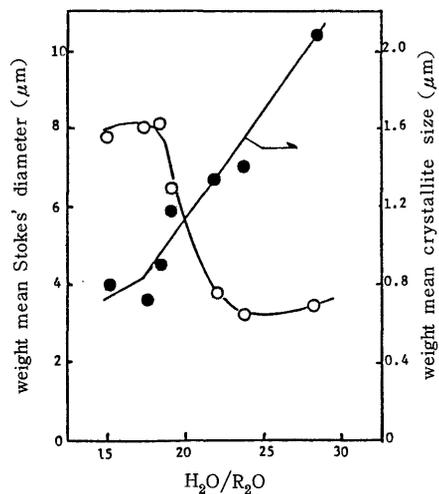


図 13 ビルダー用 A 型ゼオライトの  
ストークス径および結晶子径

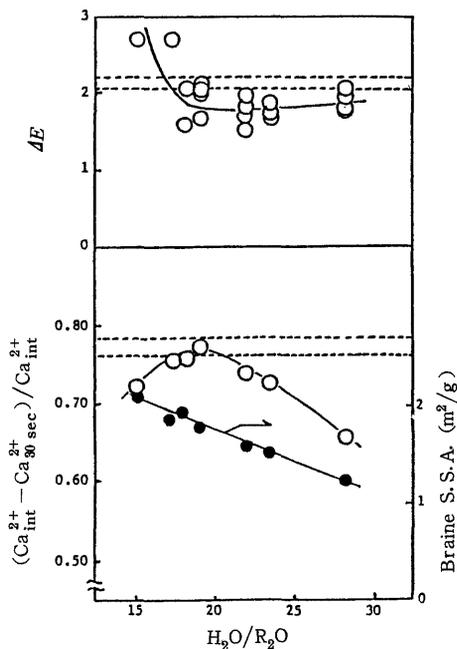


図14 ビルダ用A型ゼオライトの色差、イオン交換速度および Braine 比表面積

$Ca_{int}^{2+}$  = カルシウムイオンの初濃度 0.00961M  
 $Ca_{30sec}^{2+}$  = 30 秒後のカルシウムイオン濃度  
 固液比 = 0.1 g/250ml  
 ----- = シルトン-B の値

が  $\Delta E$  の結晶化過程での増加をおさえているものと考えられる。次にイオン交換速度をみると、図14に示す結果となった。空気透過法による Braine 比表面積は増加するにもかかわらず、 $R_2O/H_2O$  モル比が18より小さくなると、初期イオン交換量が減少する。60分後の交換量には大差がないことから、これは非晶質の増加が粒子内部でのイオンの拡散に不利にはたらいているものと考えられる。図14の結果から、シリカ源の鉄混入率を0.0016 g/g  $SiO_2$  以下にし、 $H_2O/R_2O$  モル比を18~28(好ましくは18~21)に設定すれば、Silton-Bに近い性能を有する洗剤用ビルダが合成できることがわかった。

4. 物質収支

シラスはシリカ原料としてはアルミナが多すぎ、アルミナ源としてはアルミナが少なく、また、シリカ-アルミナ源としては鉄分が多すぎるといふ欠点のために、シラスをそのまま利用するシラスパルンや教材用の粘土、建材用の骨材等以外にはあまり

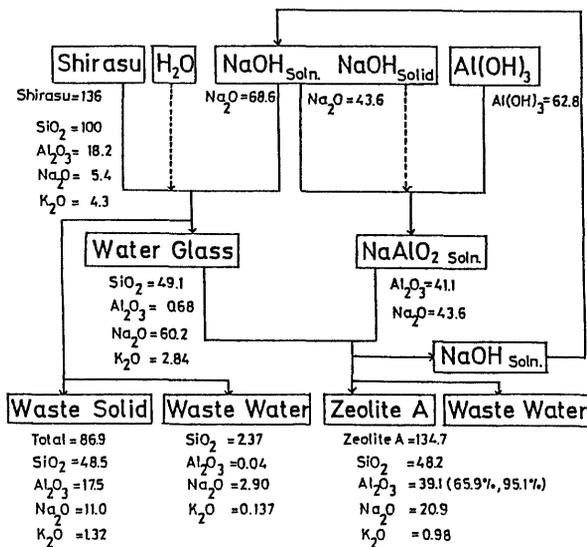


図15 物質収支

化学工業原料としての用途がひらけていないのが現状である。染川ら<sup>58)</sup>はシラスの上述した特性にふまえて、複数の最終製品を想定し、シラスを総合的に利用する方法として、P型ゼオライトとA型ゼオライトもしくはZSM-5の合成を提案している。染川らの提言に従い、ビルダ用A型ゼオライトを合成した場合の実験室規模での物質収支を調べ、その問題点および対応策について考えてみた。図15は二段階処理法でビルダ用A型ゼオライトを合成する場合の物質収支の一例である。水ガラスからA型ゼオライトを合成し、水酸化ナトリウム廃液から溶解用の水酸化ナトリウムを得るプロセスはヘンケル社のメタケイ酸ナトリウムをシリカ源とするプロセスと大差ないだろう。問題は製品1kgに対して0.8~0.9kg副生する残渣シリカと、残渣シリカにとりこまれるアルカリ量にあるように思われる。シラスに含まれる $Na_2O$ と $K_2O$ は大半が水ガラス溶液中に溶出するが、それでも使用アルカリ量の10%近くが残渣に残留する。図16は溶出する $K_2O$ も含めた水ガラス溶液としてのアルカリ回収率で、抽出濃度にかかわらず90%台となる。 $K_2O$ は結晶中に含まれるので、母液中への $K_2O$ の濃縮についてはあまり心配しなくてよいと考えられるが、残渣にとりこまれるアルカリは回収できない。残渣は大半が3~5N抽出の場合にはP型ゼオライトとゼオライト類似の非晶質で、5N以上の高濃度で抽出した場合にはヒドロキソナーダライトと非晶質になり、酸に対して易反応

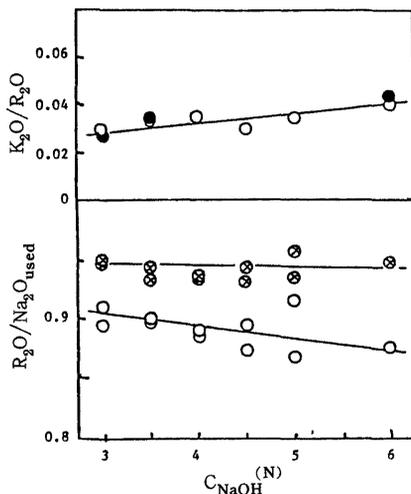


図 16 水ガラス抽出時のアルカリ効率と  $K_2O$  の含有率

- ：遠心分離により水ガラスを回収  
 ⊗：同上残渣を洗浄した場合  
 $K_2O$  の含有率  
 ○：水ガラス，●：A型ゼオライト

性物質となる。この残渣シリカを工業原料として利用できるみちが開ければ、シラスからの洗剤用ビルダーの合成も夢ではないだろう。

### 5. おわりに

資源小国日本にあって、火山ガラスはほぼ無尽蔵ともいえる埋蔵量があり、シラスに限らず、その工業原料化への夢は特に火山灰地に住む人々にとっては切実なものがあります。しかし、前述したように技術者の目から見ますと、なかなか手ごわい相手であり、今後、残渣シリカの有効利用等の地道な検討が必要のように思われます。本研究を行うにあたり、鹿児島大学故隈元実忠教授、染川賢一教授、植村寿子氏、近畿大学九州工学部坂本栄治助教授、宮崎県工業技術試験場中島忠夫氏に御指導をたまわりました。記してお礼といたします。

### 文 献

- 1) G. W. Morey, E. Ingerson, *Econ. Geol.*, **32**, 607 (1937).
- 2) 須藤俊男, 松岡正近, 鉱物学雑誌, **3**(6), 514 (1958).
- 3) F. Aiello, *Rend Soc. Ital. Miner. Petrol.*, **24**, 251 (1968).
- 4) U. Wirsching, *Contrib. Miner. Petrol.*, **49**, 117 (1975).
- 5) E. E. Senderov, N. I. Khitarov, *ACS*, **101**, 149 (1971).
- 6) D. B. Hawtins, R. A. Sheppard, A. J. Gude, 3rd, "Natural Zeolites", Pergamon, Oxford, (1978), p337.
- 7) G. Gottardi, E. Galli, "Natural Zeolites", Springer-Verlag, (1985).
- 8) R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, 1948, 2158.
- 9) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959).
- 10) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,244 (1959).
- 11) D. W. Breck, U.S. Patent 3,130,007 (1964).
- 12) D. W. Breck, E. M. Franigen, "Molecular Sieves", *Soc. Chem. Ind. London*, (1968), p47.
- 13) 高橋 浩, 西村陽一, 日化, **88**, 528 (1967).
- 14) M. G. Howden, *CSIR Rep.*, 210 (1977).
- 15) ピーター, アダム, ハウアル, ナンシー. アン. アカラ, マイレス. カヴァナフ. タウン. ジュニア, 特公昭 38-5806 (1963).
- 16) 菅原勇次郎, 特開昭 52-62314 (1977).
- 17) ピーター. アダム. ハウアル, 特公昭 38-5807 (1963).
- 18) R. Aiello, C. Colella, R. Sersale, *ACS* **101**, (1971) p51.
- 19) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島大学工学部研究報告, **16**, 59 (1974).
- 20) 植村寿子, 染川賢一, 隈元実忠, 鹿児島大学工学部研究報告, **22**, 157 (1980).
- 21) 中島忠夫, 宮崎県工業試験場研究報告, **21**, 19 (1976).
- 22) 中島忠夫, 宮崎県工業試験場研究報告, **21**, 23 (1976).
- 23) 隈元実忠, 外, 特開昭 48-55899 (1973).
- 24) 伊藤明男, 外, 特開昭 49-110599 (1974).
- 25) 伊藤明男, 外, 特開昭 50-91597 (1975).
- 26) 富田克利, 外, 岩石鉱物鉱床学会誌, **62**, 80 (1969).
- 27) 大庭 昇, 露木利貞, 富田克利, 山本温彦, 鹿児島県未開発資源企業化対策協議会調査研究報告, **7**, 42 (1971).
- 28) Robert Gans, U.S. Patent 1,131,503 (1911).
- 29) 吉田 章, 松田応作, 日化, 1975, 2089.
- 30) 吉田 章, 井上耕三, 日化, 1982, 1466.
- 31) 吉田 章, 松田応作, 日化, 1976, 1692.
- 32) 吉田 章, 井上耕三, 川村圭一, 日化, 1985, 14.
- 33) A. Yoshida, K. Inoue, *Zeolites*, **1986**, 467.
- 34) 川村圭一, 福岡大学工学部, 化学工学科, 昭和 52 年度卒業論文 (1977).
- 35) K. Makashima, N. Takeyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **55**, 1021 (1986).
- 36) 吉田 章, 井上耕三, 原 尚道, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, **31**, 2049 (1983).

- 37) 吉田 章, 井上耕三, 原 尚道, 諫山幸男, 九州工業技術試験所報告, **31**, 2053 (1983).
- 38) 諫山幸男, 原 尚道, 吉田 章, 井上耕三, 通商産業省工業技術院特別研究報告集, 昭和58年度版, p.129 (1983).
- 39) 隈元実忠, 植村寿子, 染川賢一, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, **19**, 11 (1982).
- 40) H. Sun, U.S. Patent 4,401,633 (1983).
- 41) H. Sun, U.S. Patent 4,401,634 (1983).
- 42) N. Giordano, N. Burriesci, R. Ottana, S. Cavallaro, C. Zipelli, Eur. Pat. Appl. EP 103,799. (1984).
- 43) N. Burriesci, M. Crisafulli, N. Giordano, P. L. Antonucci, *Zeolites*, **1986**, 119.
- 44) 宮本正規, 石川県工業試験場研究報告, **32**, 49 (1984).
- 45) 小川政英, *ゼオライト*, **1**, 9 (1984).
- 46) 陣内和彦, 木村邦夫, 諫山幸男, 古賀義明, 九州工業技術試験所報告, **9**, 519 (1973).
- 47) 井上耕三, 吉田 章, 窯業協会誌, **92**, 520 (1984).
- 48) 井上耕三, 吉田 章, 九州工業技術試験所報告, **37**, 2321 (1986).
- 49) R. Endres, H. Drave, M. Mansman, L. Puppe, Ger. Offen. 2,852,674 (1980).
- 50) E. Cherdron, H. J. Förster, E. Urmann, Ger. Offen. 2,746,844 (1979).
- 51) 中込敬祐, 二階堂清志, 特公昭46-31130 (1971).
- 52) G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, E. Lippmaa, *Zeolites*, **1985**, 49.
- 53) 染川賢一, 植村寿子, 下茂徹郎, 鹿児島県資源開発協議会調査研究報告, **22**, 11 (1985).