

## 《 解 説 》

我が国における天然ゼオライト生産、  
利用、開発の現状

新東北化学工業株式会社代表取締役社長 佐藤 徹 雄

天然ゼオライトは、今から約 230 年前の 1756 年にスウェーデンの鉱物学者 Baron-Croustedt によって発見された。当初は玄武岩とか安山岩等アルカリ-中性岩石の晶洞とか空隙に少量発見され、あくまでも科学者の研究対象の域を出なかった。その後、分析機器、分析技術が発達することにより、堆積岩中に多量に産することが判り、日本においても昭和 30 年代に入り、北海道の長万部地方、秋田の二ツ井地方、宮城の仙台近郊、白石地方、山形の板谷地方、福島の天栄地方、能登地方、知多半島地方、島根の石見大田地方、九州の鹿児島地方等日本全土にわたり多量に堆積岩中から発見されるようになった。それと同時に新聞紙上で宝の山と騒がれたり、株式市場での投機材料に目されたり、科学者からは安くて多量に産する資源だ等とも言われ、ゼオライトのまわりは華々しく喧伝されたものである。一方、ゼオライトの特異な機能に着目し、ゼオライト開発の為努力してきたメーカー関係者の実体は零細企業そのものであった。長年辛酸をなめ試行錯誤を繰り返しながら、ここにきてようやく産業資源として認知され、ゼオライトメーカーの集まりがもたれるようになったのもそういう名も無き関係者の血のにじむような努力の結実だと思う。そういう前置きのもと、天然ゼオライトの産状、利用販売状況、新しい用途開発等を記してみたい。

## 1. 天然ゼオライトの産状

我国で産業資源として採掘されている天然ゼオライトは、モルデナイトゼオライトとクリノプチロライトゼオライトの二種類である。モルデナイトゼオライトの典型は、仙台の板嵐鉱山であり、クリノプチロライトゼオライトの典型は秋田のサンゼオライト等に見られ、モルデナイトとクリノプチロライトの混在は、山形板谷のジークライト等に見られる。現在、天然ゼオライトを採掘操作している会社は、

- ① 北海道地方(クリノプチロライト)
  - ・近藤鉱業(株) (長万部)
  - ・日本ゼオライト化学工業(株) ( " )
  - ・中央カオリン(株) (十勝上士幌)
- ② 秋田地方(クリノプチロライト)
  - ・サンゼオライト工業(株) (二ツ井)
  - ・沸石化鉱(株) ( " )
  - ・日本ゼオライト(株) ( " )
  - ・秋田ライト工業(株) ( " )
  - ・秋田ゼオライト工業所 ( " )
  - ・ソフトシリカ(株) (八沢木)
- ③ 宮城地方(モルデナイト)
  - ・新東北化学工業(株) (仙 台)
  - ・日東粉化工業(株) (白 石)
- ④ 山形地方(クリノプチロライト)
  - ・ジークライト(株) (板 谷)
- ⑤ 福島地方(モルデナイト)
  - ・日東粉化工業(株) (桑 折)
  - ・親和興業(株) (飯 坂)
  - ・朝日化成工業(株) (天 栄)
- ⑥ 島根地方(クリノプチロライト)
  - ・石見鉱山(株) (石見大田)
  - ・出雲化学 (出 雲)

生産量は少ないところで約 200 t/年、多いところで約 15,000 t/年と各々で、総生産量では約 65,000 t/年が採掘されている。

## 2. 天然ゼオライトの利用と販売の状況

## a) ゴルフ場等の土壌改良資材用

年間約 25,000 t 生産販売されている。ゼオライトは、当初から農業用即ち土壌改良資材として使用されてきた。昭和 59 年 9 月地力増進法が施行され、現在ではパーライト、ベントナイト等土壌改良資材 9 品目の 1 つに指定されている。ゼオライトに保肥力があると認定されたわけで、これはゼオライトのイオン交換、吸着能を利用したもので、植物に必要

な肥料N, P, K, Mn, Fe等を施肥し, その肥料成分が雨等で流れるのを防ぐ力がある。例えば, ゴルフ場のグリーンを造成する時, 水はけを良くするため山砂を床に使いその上に芝を張って施行するが, その時, 芝の下が砂だとせっかくの肥料成分が雨などで流されてしまい, 肥料効果が非常に悪く, 結果として芝のグリーンの色が出ないことになってしまう。そこで使われだしたのが保肥力のあるゼオライトなわけです。土壤改良資材で保肥力を持つのはゼオライトに優るものは無く, 現在, ゴルフ場のグリーン造成の材料設計に計上され, 今後需要が期待されます。他に, ハウス等施設農営, 施設園芸等において肥料成分の塩類濃度が高いところに混ぜて薄める等にも使われております。

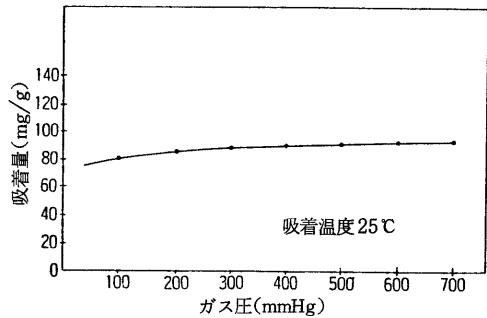
#### b) ペットサンド用

白色度, 吸水量の多いモルデナイトを中心に年間約18,000t生産販売されております。最初は吸着力のあるアタパルジャイトで作ったキャットサンドがアメリカから輸入されていた。それを昭和54年頃T社が国内に産するゼオライトに切り替えたのがはじまりであった。ゼオライトは40~60%の水を吸うが, 吸水しても形がくずれたり, 溶けたり等変形することなく, 又, アンモニア等刺激臭のある臭いを物理的に吸着脱臭する特性を持っております。猫の尿はアンモニア臭等, 強烈な悪臭で飼育管理が大変である。猫は砂地に尿をする習性をもっているため, ゼオライトを砂状に整粒し, キャットサンドとして使用し猫の尿をそのままゼオライトに吸水脱臭させてしまう利用法がある。

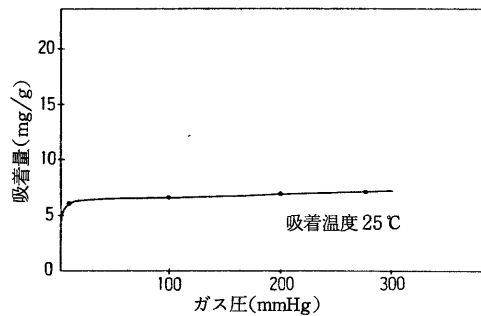
吸水率	吸水率	吸水率
A社ゼオライト	44.7%	
B社ゼオライト	45.9%	
C社ゼオライト	49.2%	
D社ゼオライト	51.3%	
E社ゼオライト	62.1%	

#### 吸水率( $\beta$ )

- ① 試料粒度を10 mesh以上に調整
- ② 試料をシャーレに入れて145~150℃, 1hr乾燥し, 冷却後の試料重量をD(g)とした。
- ③ 次に, この試料を20hr水中浸漬した。
- ④ この試料をプラスチック製の網上(目の開き約1.5mm)で1.5hr水切りし, この状態を表乾状態の試料E(g)とした。
- ⑤ 別にシャーレ内に残留した微粉試料を60℃で



アンモニアガス(NH<sub>3</sub>)吸着等温線



硫化水素ガス(H<sub>2</sub>S)吸着等温線

乾燥した重量をF(g)とした。

- ⑥ 次式により吸水率を求めた。

$$\beta = \frac{(E+F)-D}{D} \times 100\%$$

最近ではゼオライト以外に粘土系のベントナイト, 紙を丸めたペーパーサンド, 輸入もののアタパルジャイト, スプレー式の消臭剤等種々な商品が参入されている。

#### c) 鶏糞処理等水分調整材用

焼成ゼオライトを中心に年間約15,000t生産販売されている。この用途も乾燥脱臭というゼオライトの特性を利用したもので, 古くから続いている利用法であり最近はその発酵がプラスされた。従来は鶏糞の乾燥を助けるのにゼオライトを混ぜるということだったが, 現在はゼオライトと鶏糞を機械的に強制攪拌混合することにより, 鶏糞中の水分がゼオライトに吸いとられて調整され, 鶏糞に含まれている微生物が活性化し悪臭を分解しながら発酵発熱する。その熱で鶏糞が乾燥すると同時に有害菌も死滅し, 悪臭のない発酵鶏糞ができる。この種の施設が北海道等で稼働しており, 鶏糞や汚泥スラッジを大量処理しコンポスト化している。この用途は今後急増するであろう都市汚泥スラッジの農地還元用にも利用

展開されるものと思われる。

d) 工業用吸着剤

脱酸素剤, 使い捨てカイロ, 農薬キャリア, 乾燥剤, 水処理剤, 吸着分離剤, 触媒等に約 1,600 t/年 生産販売されている。

• 脱酸素剤・カイロ用

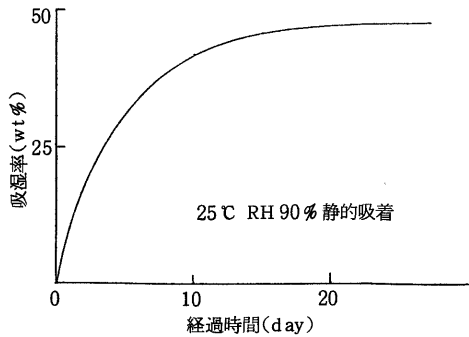
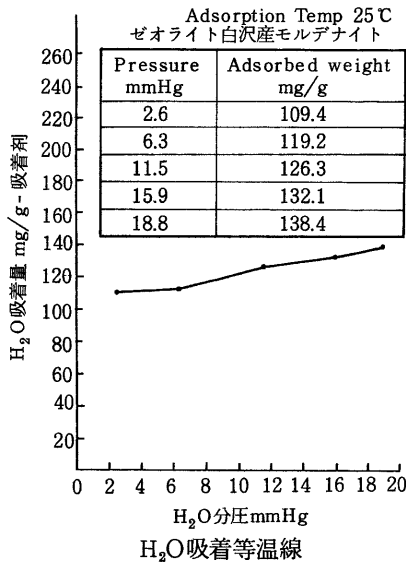
鉄が空気中の酸素と反応する時, 反応を促進させる保水剤に使用されている。各社シビアな品質基準を設定してゼオライトを使用している。年々増えている。

• 農薬キャリア

ゼオライトは吸着力が強いため, 農薬キャリア全般には使用されず, 特殊な微粒剤に使用されている。

• 乾燥剤

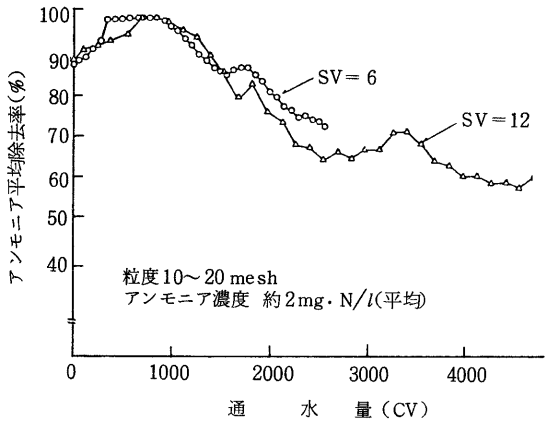
耐酸性であること, 低湿度中での脱湿力が高いことの特性を生かし酸性排ガス中からの脱湿に使用されたり, 家庭用の防虫乾燥剤や一般乾燥剤に使用されている。



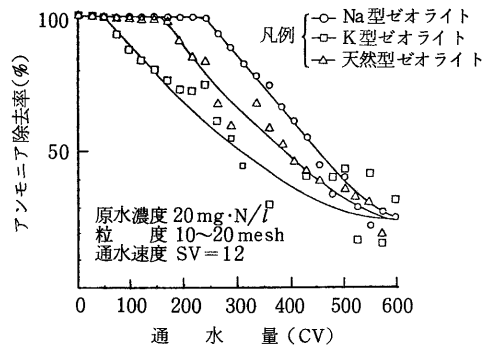
複合天然モルデナイト乾燥剤

• 水処理用

湖沼法が制定されて工場排水が規制されることになり, 窒素除去処理に使用されるようになった。処理も維持もシンプルな濾過式で窒素を吸着除去できる。しかし, ゼオライトを再生する再生液に窒素が最大1,000 ppm 位濃縮され, その窒素処理が経済的に解決されず, 隘路になり大きなマーケットになっていない。再生液中の窒素処理が経済的に解決すれば, 大きなマーケットが期待できる。



低濃度時における長時間通水時の除去率  
窒素の除去に関する調査報告書(2), 建設省土木研究所



Na型, K型ゼオライトの除去能力

窒素の除去に関する調査報告書(2), 建設省土木研究所

• 吸着分離用

空気中の酸素(空気中に酸素 21%含有)と窒素を分離し, 濃度の高い酸素を発生させる。N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の吸着比が大きくなるように天然モルデナイトを改質処理することにより, 合成ゼオライト以上の吸着剤が製造され, 現在使用稼動中である。発生酸素は, 排水処理の活性汚泥法における酸素ばっ気, 平電炉での液体酸素に変わる酸素, 熱分解方式の焼却炉バ

PSA サイクル(真空再生)				製品ガス (O <sub>2</sub> )		
排気 (Torr)	原料空気加圧 (kg/cm <sup>2</sup> ・G)	吸着 (kg/cm <sup>2</sup> ・G)	減圧 (kg/cm <sup>2</sup> ・G)	製品酸素ガスの平均純度(%)	収率 (%)	収量 (Nl O <sub>2</sub> /kg-吸着剤)
100	3	3	0	90.0	23.3	1.08
100	1.5	1.5	0	86.5	38.5	1.45

	N <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> 吸着比 760mmHg 25℃	比表面積 m <sup>2</sup> /g
天然モルデナイト改質品 (宮城県白沢産)	3.19	365
天然モルデナイト (宮城県白沢産)	2.76	349

ナー等に利用されている。又、製鉄所等から副生するガスには多量のCOが含まれている(他にCO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>等)。この副生ガス中からのCO分離に、天然モルデナイトを改質したゼオライトが使用されている。

・触媒

天然モルデナイトゼオライトを化学処理し、固体酸触媒としてトルエンの不均化反応、キシレンの異性化反応に優れた性能を示すことが判明している。

e) エビ・ウナギ・コイ等の養殖場用

輸出を含めて約1,000 t/年生産販売されている。養殖する時、食べ残し飼料やフン等により、アンモニア態窒素が水質を悪化させる。ゼオライトを散布したり、ゼオライトで濾過することにより水質の悪化を防ぐ。特に水質悪化にエビは敏感なようだ。

f) 飼料添加用

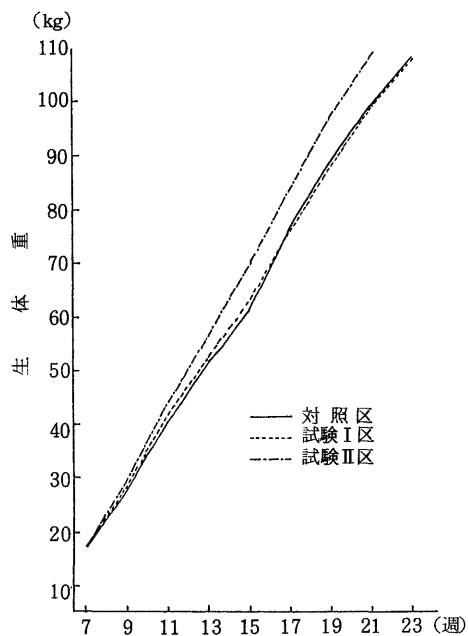
年間約1,000 t位生産販売されている。豚・牛・にわとり・魚等の飼料に3~5%添加することにより、罹病率の低下、飼料代の節約、糞尿の除臭効果など

試験区の設定

区	区内容	供試豚			
		品種	性	頭数	計
対照区	ゼオフィル無添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	2	
		L×L	雄	1	
試験Ⅰ区	ゼオフィル2%添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	1	
		L×L	雄	2	
試験Ⅱ区	ゼオフィル5%添加	L×H	雌	1	4
		L×L	雌	2	
		L×L	雄	1	

新鮮ふんの pH および臭気官能試験の評点

項目	試験期間	対照区	試験Ⅰ区	試験Ⅱ区
pH	ゼオフィル	-	6.60	6.60
	ピグエースB	6.30	6.27	6.26
	ピグエースC	6.25	6.22	6.18
	75A			
子豚育成期	肉豚肥育期	6.68±0.14	6.65±0.12	6.64±0.12
	全期	6.64±0.13	6.60±0.18	6.57±0.10
	全期	6.65±0.14	6.62±0.17	6.60±0.11
評点	子豚育成期	3.32±0.34	1.54±0.13	3.50±1.09
	肉豚肥育期	2.97±1.25	2.40±0.83	2.35±0.66
	全期	3.12±1.06	2.11±0.79	2.81±1.01



発育曲線

がわかっているが、現配合飼料法のもとでの配合肥料への混合は、種々なる複雑な問題点があり、非常に難しい。かといって現場の作業員が現場で3~5%混ぜて給餌する状態では、量的な拡大は望めない。但し、ブロイラー関係においては、鶏舎に撒くことによりアンモニア臭が吸着され、環境改善されて、出荷日数が短縮される等の効果がみられる。

## 飼料の経済性(1頭当)

区	項 目	子豚育成期	肉豚肥育期	全 期
対 照 区	飼料摂取量(kg)	69.20	214.47	283.67
	ゼオフィル添加量(kg)	-	-	-
	飼料費(円)	5,847	16,193	22,040
	ゼオフィル代(円)	-	-	-
	飼料費合計(円)	5,847 (198.8)	16,193 (289.6)	22,040 (258.3)
試 験 I 区	飼料摂取量(kg)	73.70	207.57	281.27
	ゼオフィル添加量(kg)	1,525	4,225	5,750
	飼料費(円)	6,227	15,671	21,899
	ゼオフィル代(円)	106	295	401
	飼料費合計(円)	6,333 (211.1)	15,967 (289.8)	22,300 (262.0)
試 験 II 区	飼料摂取量(kg)	77.05	180.60	257.65
	ゼオフィル添加量(kg)	4,050	9,500	13,550
	飼料費(円)	6,510	13,635	20,146
	ゼオフィル代(円)	286	665	950
	飼料費合計(円)	6,796 (204.6)	14,300 (272.9)	21,096 (246.4)

- (注) 1. 供試飼料の価格は子豚育成期用 84.5 円/kg, 肉豚肥育期用 75.5 円/kg, ゼオフィル 70 円/kg と設定した。  
2. 飼料費下段( )の数字は, 1kg 増体に要した飼料費

## 枝肉格付と屠体率および融点

区	供試豚	性	格付	枝肉重量(kg)	屠体率(%)	背脂肪(cm)	融点(℃)	備 考	(参考価格)
								価格(円)/kg	1頭当りの平均価格
対 照 区	1	雌	等外	83.5	69.5	3.9	36.5	¥434/kg	平均 ¥39,246/頭
	5	雌	中	70.0	66.0	1.9	38.0	¥628/kg	
	12	雄	並	78.0	69.0	2.9	37.8	¥498/kg	
	8	雌	中	61.0	65.3	1.8	40.5	¥622/kg	
	平均			73.1±8.48	67.5±1.82	2.6±0.82	38.20±1.44	¥545±82.7	
試 験 I 区	2	雌	並	67.0	65.3	2.2	36.3	¥586/kg	平均 ¥41,243/頭
	6	雌	中	67.0	67.5	2.0	37.5	¥624/kg	
	10	雄	並	81.5	68.3	2.5	37.6	¥534/kg	
	18	雄	並	74.5	67.2	2.8	38.2	¥542/kg	
	平均			72.5±6.03	67.0±1.10	2.4±0.30	37.40±0.68	571.5±36.2	
試 験 II 区	3	雌	中	77.0	67.1	2.3	36.8	¥660/kg	平均 ¥46,067/頭
	4	雌	中	67.0	62.8	2.4	38.5	¥640/kg	
	9	雌	中	72.5	66.0	2.5	41.0	¥654/kg	
	11	雄	中	68.5	64.3	2.3	37.2	¥630/kg	
	平均			71.3±3.88	65.1±1.63	2.4±0.08	38.37±1.64	647.5±13.7	

- (注) 1. 出荷: 試験II区 21 週令, 対照区・試験I区は 23 週令で行い, 市場価格も変動している。  
2. 屠殺: " 出荷翌日, " 出荷当日行った。

## 3. 我国以外の天然ゼオライト産出国

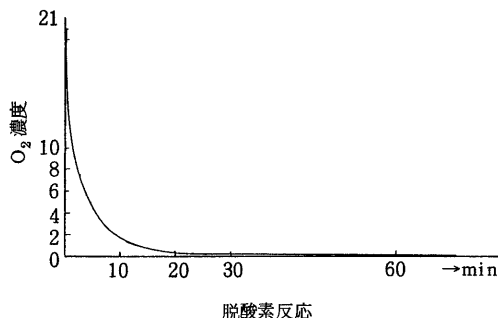
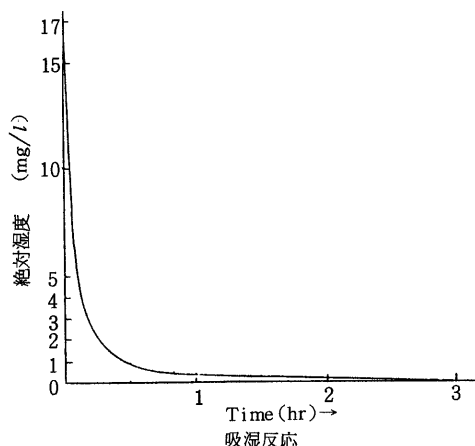
我国以外にも中国, 韓国, 米国(アリゾナ, ユタ, カリフォルニア, ネバダ地方), チェコ, ブルガリア, キューバ等にも産するが, 天然ゼオライトの利用については日本が一番進んでいる。

## 4. 新しい開発の兆し

天然ゼオライトメーカーには, 天然ゼオライトの特性を生かした新しい産業資源の開発を試みている会社もある。2~3の例を見てみたい。

## • 半導体関連ガス吸着剤の開発

耐酸耐熱性であること, 粉碎して成型すると合成ゼオライトより強度のある成型体ができること, 成



脱酸素脱湿同時反応(宮城県白沢産モルデナイト)

型体が中性であること、改質技術によって天然ゼオライト中の不純物を完全に除去できること、低分圧での吸湿力が強力であること、他物質との複合が可能であること等から特殊な用途には合成ゼオライト以上の吸着剤が開発されている。例えば半導体用で使用される  $N_2$  ガスの残存酸素を 5 ppb までに低下させることができる吸着剤や、 $H_2$  ガス中の微量水分を 1 ppb までに低下させる吸着剤、又脱酸素と脱湿が同時に反応進行する吸着剤が開発されている。

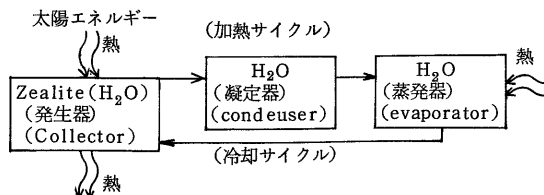
・建材への応用

ゼオライトは湿度が高いと吸湿し、湿度が下がると放出する(温度も関係する)。即ち呼吸性を持っている。この呼吸性を建材に生かすことにより結露防止、防カビ、断熱、遮音に有効な建材になり得るものと考えられる(木材に似る)。凍害においても、独立孔でないゼオライトはその影響は少ない。収縮、膨張の変化も少ない。又、火災時でも不燃材であり且

試料 No.	調 合(重量比)			4 週強度(kg/cm <sup>2</sup> )		
	ZeO	PC	P	比重	曲げ強度	圧縮強度
1	100	30	/	1.04	10.3	16.2
2	100	30	0.5	1.01	11.5	17.3
3	100	30	1	1.01	21.4	32.6
4	100	30	7	0.92	32.0	54.4
5	100	30	15	1.00	56.1	112.6
6	100	30	30	1.03	67.7	158.6
7	100	50	30	1.09	80.5	189.1

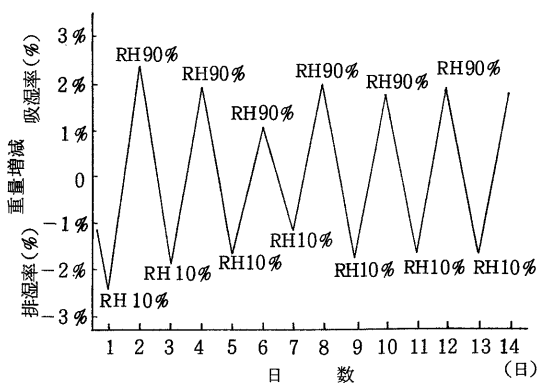
つ放水することによりゼオライトが水を吸い、水の壁になる等建材には最適な特性を備えている。問題点としては、曲げ強度が弱いことだが、これも他の物質との複合により解決策が見出されている。

・天然モルデナイトゼオライトを吸着材にして太陽エネルギーを効率よく利用し、経済的且つシンプルな冷凍冷房システムの基礎研究も終り、パイロットプラントによる実験も進められている。



・放射性廃ガス、放射性廃液の吸着材

アメリカで、スリーマイルド原子力発電所事故の際Cs, Srの除去に天然ゼオライトが大量に使用されたが日本ではまだ使用されていない。今後期待されるものと考えられる。



RH 90% RH 10%各デシケーター中に交互に放置し重量の増減を測定した。

## 参 考

日本土壌改良資材協議会ゼオライト部会会員企業

- 石見鉱山株式会社 (TEL 08548-7-0131)  
島根県大田市五十猛町 440
- 宇部興産株式会社 (TEL 03-505-9371)  
東京都港区赤坂 1-12-32(アーク森ビル)
- クミネ工業株式会社 (TEL 03-864-5611)  
東京都千代田区岩本町 1-10-5(TMMビル)
- 近藤鉱業株式会社 (TEL 0144-82-5151)  
北海道白老郡白老町字森野 22
- 株式会社サン・ゼオライト (TEL 03-254-0941)  
東京都千代田区神田須田町 1-6(弓矢四国ビル)
- ジークライト商事株式会社 (TEL 03-252-6536)  
東京都千代田区内神田 2-3-2(米山ビル)
- 新東北化学工業株式会社 (TEL 022-225-2724)  
宮城県仙台市上杉 1-7-1(山谷ビル)
- ソフトシリカ株式会社 (TEL 03-353-3651)  
東京都新宿区四谷 2-1(四谷ビル)

- 中央カオリン株式会社 (TEL 03-541-7182)  
東京都中央区銀座 4-9-8(神崎ビル)
- 日東粉化商事株式会社 (TEL 03-833-7841)  
東京都台東区台東 4-19-18(岩本ビル)
- 日本ゼオライト化学工業株式会社  
札幌市白石区栄町通 7 丁目 (TEL 011-852-7757)
- 沸石化礦株式会社 (TEL 03-813-9732)  
東京都文京区湯島 2-5-13
- 株式会社マキタ産業 (TEL 01646-2-2171)  
北海道苫前郡羽幌町緑町 6
- ヤマホ工業株式会社 (TEL 0738-53-0321)  
和歌山県日高郡川辺町江川 280-1

(50音順)

## 謝 辞

飼料への応用に関する図表は宮城県農業短期大学  
齋藤孝夫教授によるものであります。ここに同教授  
に感謝の意を表します。