

シラスゼオライトの合成とその利用 (第3報)

シラスゼオライトによる金属イオン吸着

植村寿子・染川賢一・隈元実忠

(受理 昭和57年5月31日)

SYNTHESSES OF SHIRASU-ZEOLITES AND THEIR UTILIZATIONS (Reports 3)

Adsorption of Metal Ions by SHIRASU-Zeolites

Hisako UEMURA, Kenichi SOMEKAWA and Sanetada KUMAMOTO

Using Na-A, Na-X and Na-P type zeolites obtained from SHIRASU, the adsorptions of several divalent metal cations were investigated. It is an interesting point that the products from the short crystallization times had high adsorptional abilities in comparison with the zeolite — contents measured by the X-ray method. The adsorption quantities (meq/g) and orders by each zeolites were as follows;

Na-A; $\text{Cu}^{2+}(3.8) > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}(1.4)$

Na-X; $\text{Cu}^{2+}(2.3) > \text{Cd}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+}(1.5)$

Na-P; $\text{Pb}^{2+}(4.4) > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ni}^{2+}(1.0)$

The Na-A ordinarily had the larger capacities than others. Their adsorption isothermers were confirmed to be consisted with Langmuir's one and the adsorption abilities were considered to be mainly influenced by radius of hydrated metal ions and by the sodium contents of zeolites.

The influences of co-existing anions and metal cations and the pH conditions of the medium for the adsorptions were also examined.

1. 緒 言

ゼオライトは陽イオン交換能があり、廃水中の微量の有害重金属を除去する目的にゼオライトを応用しようとする研究が活発に行われた。しかし高純度の合成ゼオライトは高価であることから天然ゼオライトあるいはヒドロキシソーダライト (HS) のような類縁物質に簡単な処理をほどこしたものが研究対象になっている^{1), 2), 3)}。これらは一般に純度が低いため交換吸着能が一定せず余り大きくない欠点がある。

著者らは南九州に広く分布しているシラスを原料とし、広範囲の分野で利用されつつあるゼオライトを安価に、単一相として合成する研究を続けており、前報で数種のゼオライトの合成法について報告した^{4), 5)}。本報ではそれらのうち Na-A 型, Na-X 型, Na-P 型

シラスゼオライトのイオン交換吸着に関して、各種金属イオンの吸着量の測定、吸着等温線の吸着型、イオンの吸着序列の解明、イオン交換吸着に影響する因子(陰イオン、共存イオン、pH)などについて基礎的研究をおこない、さらに微量有害重金属を含む希薄溶液(初濃度、1 ppm)でのシラスゼオライトの交換吸着能を試験した。

2. 実 験

2.1 シラスゼオライトの合成

(1) アルカリ熔融法; 古江産選鉱シラスと水酸化ナトリウムをよく混和し、電気炉で 400°C, 3 時間熔融し、表1の反応物組成になるよう水、アルミン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等で組成調整する。

表1 シラスゼオライトの合成条件

ゼオライト	反応物組成 (モル比)		
	SiO ₂ Al ₂ O ₃	Na ₂ O SiO ₂	H ₂ O Na ₂ O
Na-A	2.0	1.0	35
Na-X	5.0	0.4	40
Na-P	10.0	0.75	40
HS	9.3	3.3	103

室温で12時間攪拌熟成させ、100°Cで適当な時間結晶化させた。生成物はpHが10以下になるまで水洗し、110°Cで乾燥した。得られたシラスゼオライトは粉末X線回折法で同定し、定量した。

(2) 常圧水熱反応; 図1の実験に使用したNa-P型だけはシラス10gに3規定の水酸化ナトリウム溶液76mlを加え、1時間静置後、140°C(浴温)で24時間結晶化させた。

ゼオライトの生成率(純度)は粉末X線回折法により、それぞれ市販標準品(UCC製、モレキュラーシープ4Aおよび13X)を基準として4強線(A型; 7.3, 24.2, 27.3, 30.2度, X型; 6.2, 23.6, 27.0, 31.5度, P型; 12.5, 21.6, 28.6, 33.5度)の加算回折強度比を百分率で表わした。ただしP型は市販標準品がないのでX型標準品を基準として算出した。

2.2 金属イオンの吸着

ゼオライトは使用直前に110°Cで3時間乾燥したものをを用い、バッチ法でおこなった。また実験に使用した水は蒸留水をイオン交換法純水装置を通し、さらに再蒸留して用いた(pH=5~5.5, Mg²⁺<0.001 ppm, Zn²⁺=0.01 ppm, Ca²⁺=0.003 ppm, K⁺=0.003 ppm, Na⁺=0.01 ppm)。pH調整には塩酸と水酸化ナトリウムを使用し、吸着温度は室温(18°C)で実験した。

イオン交換吸着法; ゼオライト50mgを50~150ppmの濃度の異なる各種の金属イオン溶液100ml中に入れてペーモーターで攪拌する。攪拌時間は吸着が充分平衡に達していると判断される2時間とした。なお吸着量への共存イオンとpHの影響は希薄溶液でしらべたが、ゼオライト25mgをpH調整した1ppm溶液3, 4, 5, 6lに加え、攪拌時間を5時間とした。吸着実験後に遠心分離により分取した溶液は原子吸光分析法により定量し、Pb²⁺など原子吸光感度の悪いイオンや1ppm以下の希薄溶液の場合は測定可能

な濃度になるまで濃縮し、硝酸で再溶解して測定感度をあげる方法をとった。さらに各実験では空試験による補正をおこなった。また吸着量へのpHの影響は水酸化物が生成しにくい希薄溶液(1ppm)でしらべた。

2.3 耐酸性試験

使用したシラスゼオライトの種類と生成率はそれぞれNa-A(85%), Na-X型(65%), Na-P型(77%)である。Na-A型とNa-X型は各2gづつをpH調整した水溶液100ml中に加え、室温で30分間攪拌後、X線回折法でシラスゼオライトの生成率(純度)の変化をしらべた。Na-P型は前報⁴⁾で耐酸性の高いことがわかっていたので、より苛酷な条件の100°Cで1時間還流する方法で試験した。

3. 結果および考察

3.1 シラスゼオライトの金属イオン吸着

シラスより合成したNa-A型, Na-X型およびNa-P型の合成条件の差は陽イオン吸着量に影響すると思われるので、まず結晶化時間とゼオライトの生成率および陽イオン吸着量との関係をしらべ図1に示し

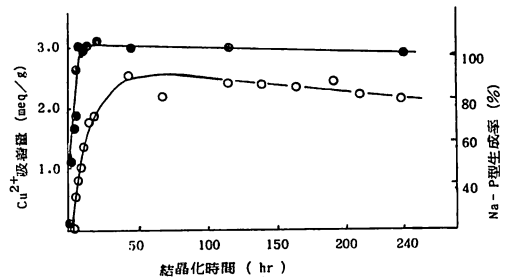


図1 Na-P型シラスゼオライトの生成率とそのイオン交換吸着量の関係

○: Na-P 生成率 ●: 吸着量

た。結晶化開始後5時間では粉末X線回折図ではまだ無定形に近いと判断されたが、Cu²⁺の吸着量はすでに1.9(meq/g)を示した。また結晶化時間の短かいものの吸着量も生成率が小さいにもかかわらず大きかった。原料シラスは金属イオンを全く吸着しない。したがってこの場合は無定形のゼオライト前駆物質が生成しており、それが吸着能を示すものと推定される。6.5時間では37%の生成率で2.7(meq/g)、そして8時間で

表2 シラスゼオライトによる2価の金属イオンの平衡吸着量

Zeolite	cation							
	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Mg ²⁺	Pb ²⁺
Na-A	3.1	3.8	2.8	2.6	2.3	1.4	2.8	—
Na-P	2.7	2.9	2.3	1.8	1.7	1.0	1.2	4.4
Na-X	2.2	2.3	2.0	1.5	1.7	2.0	2.1	--
HS	0.8	1.9	0.7	0.4	0.5	0.3	0.2	—
IR-120	3.2	3.3	3.3	3.6	3.8	3.5	4.4	—

anion=SO₄²⁻ (meq/g)

は43%, 3.1 (meq/g)と40%以上の生成率では吸着量はほぼ飽和状態になった。

またNa-A型とNa-P型についてNa⁺⇌NH₄⁺交換についても実験したが、Na-P型の生成率35%でNH₄⁺吸着量3.8 (meq/g), 50%で3.6 (meq/g)とこの傾向は同様であった。

以上の結果よりゼオライトの生成率がほぼ40%以上であれば、生成率の差は交換吸着量にほとんど影響せず、各ゼオライトの交換吸着能は平衡吸着量の比較で決められると判断した。今回合成した三種類のシラスゼオライトとHSのCu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺イオン（硫酸塩, Pb²⁺は硝酸塩）の吸着結果をIR-120（陽イオン交換樹脂）の結果と

ともに表2に示した。なお図2は一例として示したCu²⁺とMg²⁺についての吸着等温線である。

ゼオライトのイオン交換吸着に関しては多くの研究があり^{6), 7), 8)}, 一般にゼオライトによる吸着等温線はLangmuir型であると言われている⁹⁾。すなわちLangmuirの直線式は次のように表わされ

$$c/V = 1/ab + c/b$$

ここでcは平衡濃度, Vは吸着量, a, bは定数で, bは飽和吸着量である¹⁰⁾。横軸にcを, 縦軸にc/Vをとると直線になるはずである。本研究の結果は表2の一部を図3に示したように直線となり, この現象がLangmuir型のイオン交換であることを示した。この式の成立は表面均一, 単分子層吸着であることを意味する。

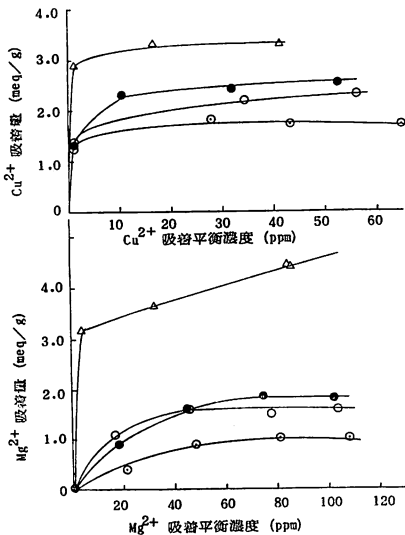


図2 Na-P型シラスゼオライトによるCu²⁺, Mg²⁺の吸着等温線

● : Na-A, ○ : Na-X, ⊙ : Na-P, △ : IR-120

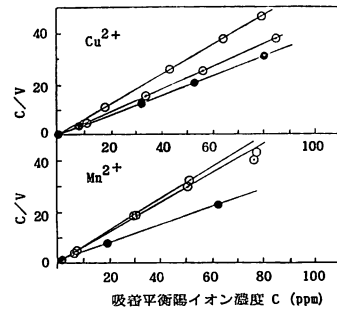


図3 Na-P型ゼオライトによるLangmuirプロット

● : Na-A, ○ : Na-P, ○ : Na-X

各種のシラスゼオライトによる金属イオンの吸着量はつぎの順序であった。

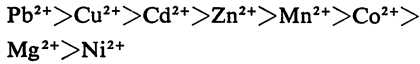
Na-A型;

Cu²⁺>Cd²⁺>Mg²⁺, Zn²⁺>Mn²⁺>Co²⁺>Ni²⁺

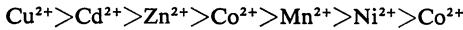
Na-X型;

Cu²⁺>Cd²⁺>Mg²⁺>Zn²⁺, Ni²⁺>Co²⁺>Mn²⁺

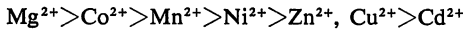
Na-P 型 ;



HS ;



IR-120 ;



ゼオライトおよび HS はそれぞれ結晶構造が異なるにもかかわらず各金属イオンの吸着のされやすさの順序はほぼ類似しており、陽イオン交換樹脂とは逆の傾向であった。陽イオン交換樹脂が Pauling のイオン半径の小さい順になっており、裸のイオンでの吸着を示唆しているのに反して、ゼオライトは水和イオンでの交換が中心であると思われる。

本研究の各金属イオンのイオン交換吸着の結果を Nightingale¹¹⁾ による水和イオン半径でまとめて図4

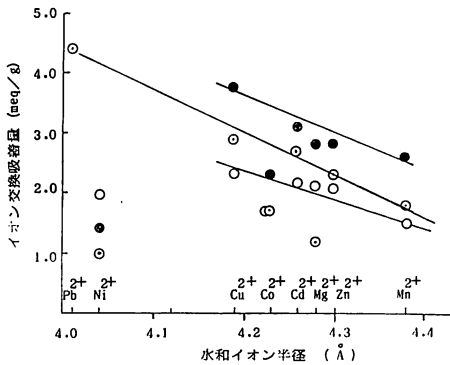
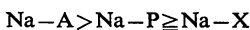


図4 金属イオンの水和イオン半径と A, P, X 型シラスゼオライトによるイオン交換吸着量

● : Na-A, ○ : Na-P, ○ : Na-X

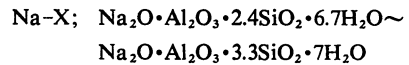
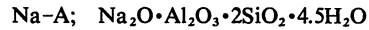
に示した。Ni²⁺, Co²⁺, Mg²⁺ 以外の金属イオン交換吸着量はその水和イオン径が小さいほど高く直線的に増大している。しかし Ni²⁺(4.04 Å), Co²⁺(4.23 Å), Mg²⁺(4.28 Å) の吸着量はそれぞれ上記の直線からずれてイオン交換吸着量が小さかった。このようにゼオライト類は陽イオン交換樹脂で交換されにくい Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ などの有害重金属を吸着する能力が高いことから、特にこれらの有害重金属を含む廃液の処理に使用できると期待される。

つぎに各ゼオライトのイオン交換吸着能はほとんど

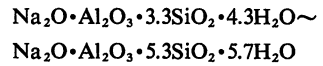


の順であった。ゼオライトは不定比組成化合物(構成

成分の比率が一定値に限定されない化合物)であるため正確に交換理論量を算出できないが理想組成は下記のように示され¹²⁾, また使用したシラスゼオライトの化学分析では Na-A (SiO₂/Al₂O₃=2.9, Na₂O/SiO₂=0.2), Na-X (SiO₂/Al₂O₃=4.9, Na₂O/SiO₂=0.1), Na-P (SiO₂/Al₂O₃=4.4, Na₂O/SiO₂=0.1) の値であり, A 型が最も Na 含有率が高かった。この Na 含有率が交換吸着量に最も影響していると判断される。



Na-P (フィリップサイト);



3.2 共存する陰イオンの影響

Zn²⁺ と Cd²⁺ のイオン交換吸着をそれぞれ硫酸塩と塩化物を用い、測定条件を同じにして測定し、結果を表3に示した。対象試験の陽イオン交換樹脂 IR-120

表3 硫酸塩と塩化物の違いによる Zn²⁺ と Cd²⁺ の吸着平衡量

	陰イオン	Na-A	Na-X	Na-P	IR-120
Zn ²⁺	SO ₄ ²⁻	2.3	1.7	1.8	3.3
	Cl ⁻	2.9	1.8	2.1	3.3
Cd ²⁺	SO ₄ ²⁻	2.6	2.0	2.3	3.2
	Cl ⁻	3.2	2.4	2.6	3.2

では SO₄²⁻ と Cl⁻ の差はみられない。しかしゼオライトは Na-A 型, Na-X 型, Na-P 型のいずれも SO₄²⁻ より Cl⁻ の方が吸着量大きい。これは陰イオンの水和イオン半径が 3.79 Å (SO₄²⁻) > 3.32 Å (Cl⁻) と SO₄²⁻ の方が大きいこと¹¹⁾ より、陰イオンもゼオライトの空孔に入込むことによる影響と考えられる。したがって以下の陽イオン吸着データは特記しないかぎり全て Cl⁻ での値である。

3.3 希薄溶液中でのイオン交換吸着

特に微量重金属イオンの水質規制が厳しくなって久しいにもかかわらず、現在でも高価なイオン交換樹脂が使われている。前述したように Na-A 型, Na-P 型シラスゼオライトは陽イオン交換樹脂で交換され難い有害重金属に有効であった。そこでシラスから最も生

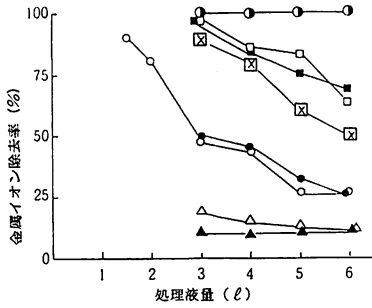


図5 Na-P型シラスゼオライトによる希薄溶液(1 ppm)中の金属イオンの吸着除去率

- : Pb²⁺ ■ : Cu²⁺ □ : Cd²⁺
- ⊠ : Zn²⁺ ○ : Mn²⁺ ● : Co²⁺
- △ : Cr³⁺ ▲ : Ni²⁺

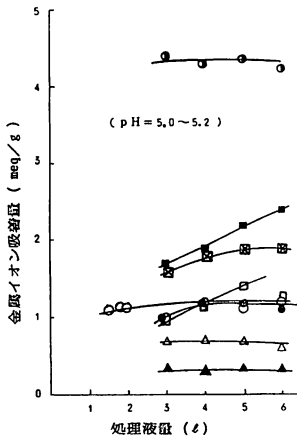


図6 Na-P型シラスゼオライトによる希薄溶液(1 ppm)中の金属イオン吸着量

- : Pb²⁺ ■ : Cu²⁺ □ : Cd²⁺
- ⊠ : Zn²⁺ ○ : Mn²⁺ ● : Co²⁺
- △ : Cr³⁺ ▲ : Ni²⁺

成し易く、しかも吸着量も大きい Na-P 型シラスゼオライトについて初濃度 1 ppm の希薄溶液中での吸着をおこない各単独の金属イオンの吸着除去率を図5に、吸着量 (meq/g) を図6に示した。なおこれらの原液の初期 pH は 5.2 付近でおこなった。吸着量は金属イオンの種類によって大きな差があり、Pb²⁺ は特に吸着量が大きく、25 mg のゼオライトで 1 ppm の原液 6 l でも 100% 吸着除去できた。そこで Pb²⁺ だけはさらに 9.3 ppm の原液で実験し、最高吸着量 1040 mg/g (10.1 meq/g) に達した。つぎに吸着量の大きいのが Cu²⁺ である。Cd²⁺ と Cu²⁺ は除去率が 100%

に達せず、まだイオンが残存するにもかかわらず吸着が増加した。これは吸着速度が遅く、5 時間では吸着平衡に達し切れなかったものと考えられる

3.4 共存する陽イオンの影響

Na-P 型シラスゼオライトを用いて種々の濃度の Na⁺ (NaCl) 共存下で、Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ の 4 種類について吸着をおこない表4に示した。Pb²⁺ の

表4 Na-P型シラスゼオライトによる Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Mg²⁺ イオン吸着に対する共存陽イオンの影響

初濃度 (ppm) 共存する Na ⁺ 濃度 (ppm)	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Mg ²⁺
0	4.2	3.0	2.9	0.4
10	4.1	2.7	2.9	0.2
50	4.2	2.3	2.2	0.2
100	4.2	1.9	1.8	0
500	3.4	0.8	0.9	0
1,000	2.8	0.5	0.5	0

(meq/g)

吸着量は 1/2, Cu²⁺ はその 1/5 の Na⁺ が共存してもほとんど影響を受けない。そして同程度の Na⁺ が共存すると Cu²⁺ の場合は 25% 吸着量が減少した。吸着量が Cu²⁺ に近い Cd²⁺ はほぼ Cu²⁺ と同程度の影響を受けている。吸着量の低い Mg²⁺ の場合はその 1/2 程度の Na⁺ が共存すると 50% に吸着量が減り、最も影響が大きかった。以上の結果より Na⁺ が共存する場合は Na⁺ の濃度によって影響が異なり、また吸着量が低く交換されにくいイオンほど受ける影響も大きいと言える。

同じく Na-P 型ゼオライトを用いて Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ と Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ (いずれも硫酸塩) の 2 つの組合わせで、それぞれ 100 ppm を共存させて吸着実験をおこなった。その結果を表5と表6にまとめた。吸着量の大きさが各金属イオン単独での吸着順序と同じになる場合 (Cu²⁺ > Zn²⁺ > Mn²⁺) と全く逆になる場合 (Zn²⁺ > Mg²⁺ > Cd²⁺) の結果が得られた。各ゼオライトの吸着能は A 型 > P 型 > X 型と変らない。そして総吸着量は表1に示した単独の吸着量より幾分低くなることがわかった。

表5 Cu²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ 共存下の吸着量

共存イオン	シラス	Na-A	Na-X	Na-P	HS	IR-120
Cu ²⁺ 吸着量	0	0.9	0.7	0.9	0.8	0.9
Zn ²⁺ 吸着量	0	0.6	0.6	0.6	0.2	1.0
Mn ²⁺ 吸着量	0	0.6	0.5	0.3	0.1	1.3
計	0	2.1	1.8	1.8	1.1	3.2

(meq/g)

表6 Mg²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 共存下の吸着量

共存イオン	シラス	Na-A	Na-X	Na-P	HS	IR-120
Mg ²⁺ 吸着量	0	0.7	0.5	0.7	0.3	2.5
Zn ²⁺ 吸着量	0	1.2	0.8	0.7	0.4	0.9
Cd ²⁺ 吸着量	0	0.4	0.3	0.4	0.2	0.2
計	0	2.3	1.6	1.8	0.9	3.6

(meq/g)

3.5 イオン交換吸着への pH の影響

イオン交換吸着を pH を変えてしらべると表7に示したように吸着量に大きな差が認められた。特に Pb²⁺

表7 イオン交換への pH の影響

pH	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
5.0 ~ 5.2	460	75	65	79
6.0 ~ 7.0	1,040	83	81	113

(mg/g)

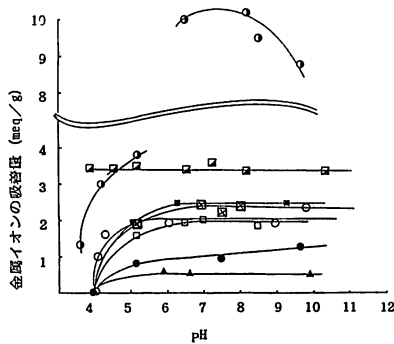


図7 pH の変化と吸着量

- : Pb²⁺ ■ : Cu²⁺ □ : Cd²⁺
- ⊠ : Zn²⁺ ○ : Mn²⁺ ● : Co²⁺
- △ : Cr³⁺ ▲ : Ni²⁺ ▣ : Ca²⁺

は pH 6~7 で処理するとゼオライトと同量の Pb²⁺ が吸着除去された。この原因は吸着されたゼオライトの分析結果から難溶性物質の 2PbCO₃・Pb(OH)₂ が生成し沈殿したためと結論できた。他の金属イオンについても Na-P 型シラスゼオライトを使用し、pH の変化と吸着量との関係をしらべ、図7に示した。pH 4 以下では吸着前後の溶液中の金属イオン濃度に差が見られず、いずれの金属イオンも殆んど吸着しなかった。pH 4~6 では pH の増大で急に吸着量が増加し、pH 6~8 では最高の吸着量を示した。Pb²⁺ と Zn²⁺ がアルカリ側で吸着量が低下しているのは PbO₂²⁻, ZnO₂²⁻ などの錯陰イオンを形成するためであろう。ゼオライトの使用は中性付近が最も効果的であることがわかった。

3.6 ゼオライトの耐酸性試験

一般にゼオライトが耐酸性の悪いことはよく知られており、これがゼオライトの欠点の1つである。本研究のシラスゼオライトについて耐酸性をしらべた結果を図8に示した。Na-A 型, Na-X 型は pH 6 以下で急激にゼオライトの生成率(純度)が低下し、pH 3 で完全に無定形化した。Na-P 型は処理条件を 100°C, 1時間と苛酷にしたにもかかわらず、pH 4 までは分解曲線が緩やかで比較的耐酸性があることがわかった。しかし pH 4 以下では分解が急に促進される。

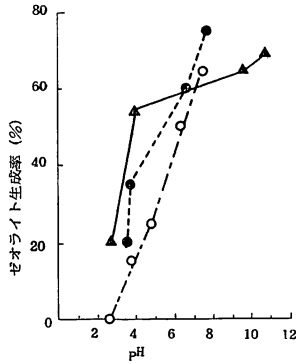


図8 シラスゼオライトの耐酸性試験

● : Na-A, ○ : Na-X, ▲ : Na-P

4. 結 語

シラスから合成したゼオライトによる二価金属イオンのイオン交換吸着について、つぎのことが結論される。

(1) ゼオライトの生成率がほぼ40%以上においてはイオン交換吸着量は一定となり、また結晶化時間が短い場合でも、生成している無定形のゼオライト前駆物質のかなり高い吸着能が認められた。

(2) 各シラスゼオライトによる金属イオンの吸着量 (meq/g) とその大きさの順序は次のようであった。

Na-A; $\text{Cu}^{2+}(3.8) > \text{Cd}^{2+}(3.1) > \text{Mg}^{2+}(2.8)$,
 $\text{Zn}^{2+}(2.8) > \text{Mn}^{2+}(2.6) > \text{Co}^{2+}(2.3)$
 $> \text{Ni}^{2+}(1.4)$

Na-X; $\text{Cu}^{2+}(2.3) > \text{Cd}^{2+}(2.2) > \text{Mg}^{2+}(2.1)$
 $> \text{Zn}^{2+}(2.0), \text{Ni}^{2+}(2.0) > \text{Co}^{2+}(1.7)$
 $> \text{Mn}^{2+}(1.5)$

Na-P; $\text{Pb}^{2+}(4.4) > \text{Cu}^{2+}(2.9) > \text{Cd}^{2+}(2.7)$
 $> \text{Zn}^{2+}(2.3) > \text{Mn}^{2+}(1.8) > \text{Co}^{2+}(1.7)$
 $> \text{Mg}^{2+}(1.2) > \text{Ni}^{2+}(1.0)$

吸着能は大部分のイオンについて、 $\text{Na-A} > \text{Na-P} \geq \text{Na-X}$ であるが選択性も見られた。また同時に行なった陽イオン交換樹脂 IR-120 では、 $\text{Mg}^{2+}(4.4) > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+}(3.2)$ と逆の性質であった。またシラスゼオライトはカドミウムなど特に

重金属イオンの吸着除去に有効である。

(3) Na-A 型, Na-X 型, Na-P 型ゼオライトのイオン交換吸着はいずれも Langmuir 型であり、重金属イオンの吸着されやすさは水和イオン径が小さい程大きい傾向にあった。

(4) Na^+ が共存する場合は、 Na^+ の濃度によって金属イオンの吸着量に影響がみられ、単独での吸着量が低く交換されにくいイオン程受ける影響も大きい。また共存陰イオンについては、その水和イオン径の小さい方が陽イオン吸着量は大きい。

(5) ゼオライトの吸着能は pH が 6~8 で最も高く、pH 4 以下ではゼオライト構造が破壊され、ほとんど吸着されない。またゼオライトの耐酸性は Na-P 型が Na-A 型, Na-X 型よりも高かった。

本実験に協力された学部卒業生宇都宮敏、中村建二郎、中井重幸氏に謝意を表する。

文 献

- 1) 三筒清治, 高橋 浩, 倉田 陽, 水処理技術, **15**, 1 (1974)
- 2) 三筒清治, 高橋 浩, 吉岡 等, 下水道協会誌, **10**, 2 (1973)
- 3) 橋本昭雄, 藤崎尚美, 水処理技術, **15**, 37 (1974)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) Richard M. Barrer, Rodney P. Townsend, J. Chem. Soc., Faraday Transaction 1, 2650 (1976)
- 7) Howard S. Sherry, J. Phy. Chem., **70**, 1158 (1966)
- 8) R. M. Barrer, B. M. Munday, J. Chem. Soc. A, 2909 (1971)
- 9) 杉本保幸, “工場操作シリーズ7”, 化学工業社 (1971), p. 105.
- 10) 斯波忠夫, 慶伊富長, 尾崎 萃, “触媒化学概論”, 共立全書 (1973), p. 36.
- 11) E. R. Nightingale, JR., J. Phy. Chem., 1381 (1959)
- 12) ゼオライトとその利用編集委員会, “ゼオライトとその利用”, 技報堂 (1967), p. 101.