

村山 憲 弘¹ 小川 和 男² 西川 泰 義³
山本 秀 樹⁴ 芝田 隼 次⁵

Reaction Mechanism of Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash

by Norihiro MURAYAMA¹, Kazuo OGAWA¹, Yasuyoshi NISHIKAWA²,
Hideki YAMAMOTO² and Junji SHIBATA²

1. R&D Department, Kimura Chemical Plants Co., Ltd., Amagasaki-shi 660-8567
2. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi 564-8680

In order to clarify the reaction mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash, zeolite was synthesized by using various alkali solutions. Alkali solutions of single and two component systems of NaOH, Na₂CO₃ and KOH were used for zeolite synthesis. The surface structure of zeolites obtained under various conditions was evaluated, and the role of alkali solution on zeolite synthesis was investigated.

In the case of single component alkali solutions, zeolite P was produced from only NaOH solution under an ordinary synthesis condition (393 K reaction temperature, 3 hrs. reaction time and 2 mol / dm³ alkali concentration). It was confirmed that chabazite was synthesized by extending of reaction time in KOH solution. In the case of two component alkali solutions, zeolite was produced at the particular mixing composition. As the results, it was found that OH⁻ ion in alkali solution contributed to the dissolution of coal fly ash, and Na⁺ ion contributed to the crystallization of zeolite. Also, it was confirmed that the important factor to fasten the reaction rate of zeolite synthesis was Na⁺ ion in alkali solution. In this study, the reaction mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash was clarified.

KEY WORDS : Coal Fly Ash, Zeolite, Alkali Hydrothermal Synthesis Reaction Mechanism, Zeolite P, Chabazite

1. 緒 言

エネルギー資源として最も可採埋蔵量の多い石炭の利用が見直されつつある中、大量に発生する石炭灰の処理問題が深刻となっている¹⁾。石炭には灰分として約 20% 程度の粘土鉱物、石英や黄鉄鉱などの鉱物質が含まれている。石炭を燃焼した後の焼却残渣である石炭灰は、シリカ・アルミナが主成分であり、高温で熔融された状態から急冷されるため、大半がガラス状態で存在している²⁾。現在、このような石炭灰や製紙スラッジ焼却灰などの焼却残渣を有効利用するリサイクリング技術の研究開発が広く行われている²⁾³⁾。その一つとして、ゼオライトへの転換が挙げられる。焼却灰中のシリカ・アルミナをゼオライトの原料として考え、付加価値化された物質として再資源化することが開発思想である。

石炭灰のゼオライト化に関する研究は数多く行われているが、ゼオライトの生成を確認した報告が大半を占めている。ゼオライトの生成過程や反応機構を取り扱った研究は、いくつか存在する⁴⁾⁶⁾ものの内容的には不十分である。特に、ゼオライトの反応

場であるアルカリ溶液の溶存状態と、段階的に起こるゼオライト生成反応とを詳細に関連づけた研究はほとんど行われていない。実際上の問題として、ゼオライト化技術の実用化の際には、供給される石炭灰の化学組成の変動は避けられない。したがって、ゼオライトの品質安定化のための制御対象となるアルカリ溶液中の種々のカチオンおよびアニオンが、ゼオライト化反応の生成過程や反応機構と本質的にどのように関わるのかを把握することは工学的に重要である。

本研究では、石炭灰からのゼオライトの生成反応を、①溶解過程、②縮合過程、③析出過程として巨視的に捉え、これらに影響を及ぼす主因子としてゼオライトの反応場であるアルカリ溶液の性質に着目した。アルカリ源であるアルカリ金属イオン、水酸化物イオンの量や種類を別の因子と見なして、それぞれを独立に変化させて、すなわち、NaOH、Na₂CO₃ および KOH の単味系および 2 成分混合系アルカリ溶液を用いて、石炭灰を原料とするゼオライト合成を行った。得られたゼオライト生成物の物性評価を行い、それらの結果を総括的に考察することによって、石炭灰からのゼオライト合成に関するアルカリ溶液の作用と反応機構を明らかにすることを試みた。

2. 試薬および実験方法

2・1 石炭灰フライアッシュの物性測定

(株) コールテック製フライアッシュを使用した。このフライアッシュは、石炭火力発電所より発生した石炭灰であり、JIS 規格の品質基準を満たしている。蛍光 X 線分析装置 (EMAX-3770, 堀場

* 1999 年 12 月 6 日受付 2000 年 2 月 9 日受理

1. 正会員 木村化工機(株)開発部

2. 木村化工機(株)開発部 次長

3. 関西大学大学院学生 工学研究科

4. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科

5. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: 石炭灰, ゼオライト, アルカリ水熱合成, 反応機構, P 型ゼオライト, シャバサイト

Table 1 Chemical composition of coal fly ash.

	Si	Al	Na	K	Ca	Fe	Ti	Mg
wt%	50.42	20.25	5.43	2.68	7.52	8.24	1.75	2.94

Table 2 Mixing ratio of various alkali solutions.

System	Constant parameter	Fluctuation parameter	* Mixing composition	Zeolite type
NaOH/Na ₂ CO ₃	Na ⁺ 2 mol / dm ³	anion CO ₃ ²⁻ , OH ⁻	OH / total anion > 0.25	zeolite P
NaOH/KOH	OH ⁻ 2 mol / dm ³	cation Na ⁺ , K ⁺	Na / total cation > 0.5	zeolite P chabazite
Na ₂ CO ₃ /KOH	total amount 2 eq / dm ³	cation and anion	Na / total cation 0.5 ~ 0.75	zeolite P chabazite

* zeolite could be produced in this region.

製作所製)にて測定したフライアッシュの化学組成を Table 1 に示す。走査型電子顕微鏡 (S-2400, 日立製作所製) を用いて、フライアッシュ粒子の SEM 写真撮影を行った。フライアッシュ中に含まれる結晶性物質の同定には、粉末 X 線回折装置 (JDX-3530S, 日本電子製) を用いた。

2・2 単味系アルカリ溶液からのゼオライト合成

アルカリ源として、2 mol / dm³ の NaOH および KOH、1 mol / dm³ の Na₂CO₃ をそれぞれ用いた。単味系のアルカリ水溶液 400 cm³ にフライアッシュ乾燥物を 100 g (固液比 1 : 4) を添加してスラリーを調製した。スラリーを容積 800 cm³ のオートクレーブに入れて、加熱攪拌下でゼオライトへのアルカリ水熱合成を行った。攪拌速度、反応温度および反応時間 (反応温度に昇温後の保持時間) は、500 rpm、393 K および 3 時間とした。

反応後のスラリーを固液分離し、ゼオライトケーキを蒸留水にて洗浄した後に、真空乾燥させてゼオライト乾燥粉末を得た。これらのゼオライト生成物に対して、2・1 と同様に物性評価 (粉末 X 線回折分析, 化学組成分析, SEM 写真撮影) を行った。また、固液分離したときのアルカリ溶液中に溶存している Si および Al の量を高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICPS-1000 III, 島津製作所製) を用いて測定した。

2・3 フライアッシュの単味系アルカリ溶液への溶解量の測定

アルカリ溶液のフライアッシュに対する溶解力を検討するために、ゼオライトが生成しない温度でのフライアッシュの溶解量を測定した。2・2 で示したフライアッシュスラリーを昇温し、所定温度 (303 ~ 353 K) に到達させてから 30 分間保持した。その後、速やかに固液分離を行い、アルカリ溶液中の Si および Al の量を上述と同じ方法で測定した。

2・4 2成分系アルカリ溶液からのゼオライト合成

アルカリ源として、NaOH、Na₂CO₃ および KOH 中の 2 成分混合系をそれぞれ用いた。アルカリ源の混合割合を Table 2 に示す。いずれの混合溶液も、総アルカリ量が 2 eq / dm³ となるように 2 種のアルカリの混合組成を変動させた。NaOH / Na₂CO₃ 系は、カチオンを一定量のナトリウムイオンとし、アニオンを水酸化物および炭酸イオンの 2 種で変化させたものである。NaOH / KOH 系は、アニオンを一定量の水酸化物イオンとし、カチオンをナトリウムおよびカリウムイオンの 2 種で変化させたものである。これらのアルカリ溶液を調製することによって、カチオンおよびアニオンの作用を個々に検討することが目的である。Na₂CO₃ / KOH 系の場合は、カチオンおよびアニオンとも 2 化学種ずつ存在している。

混合組成を変化させた 2 成分系アルカリ溶液を用いて、2・2 で示した方法にてゼオライト合成を行い、得られた生成物の物性評価を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 単味系アルカリ溶液からのゼオライト合成

フライアッシュおよび単味系アルカリ水溶液から生成したゼオライトの SEM 写真および X 線回折パターンを Fig. 1 および Fig. 2 に示す。Fig. 1 より、フライアッシュは円滑な球形粒子であるのに対して、NaOH 溶液から生成した P 型ゼオライトは、球形粒子表面に微細な結晶として析出している。KOH 溶液から生成したゼオライトの一種であるシャバサイトは、粒子表面に楕円粒状の結晶として成長している。

Fig. 2 より、アルカリ濃度および反応時間が 2 mol / dm³ および 3 時間の合成条件下においては、NaOH 溶液のみ P 型ゼオライト

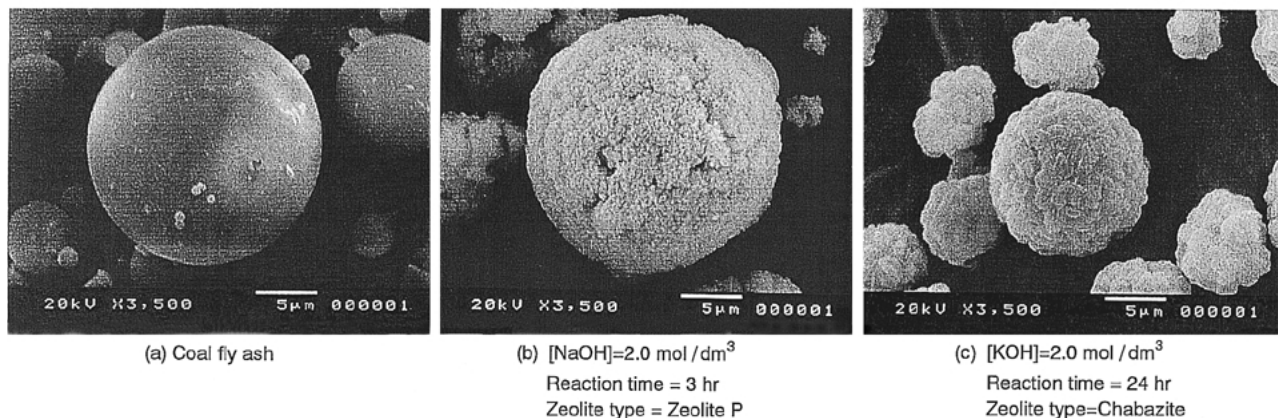


Fig.1 SEM photographs of coal fly ash and zeolites synthesized in NaOH and KOH solutions (reaction temp. = 393 K).

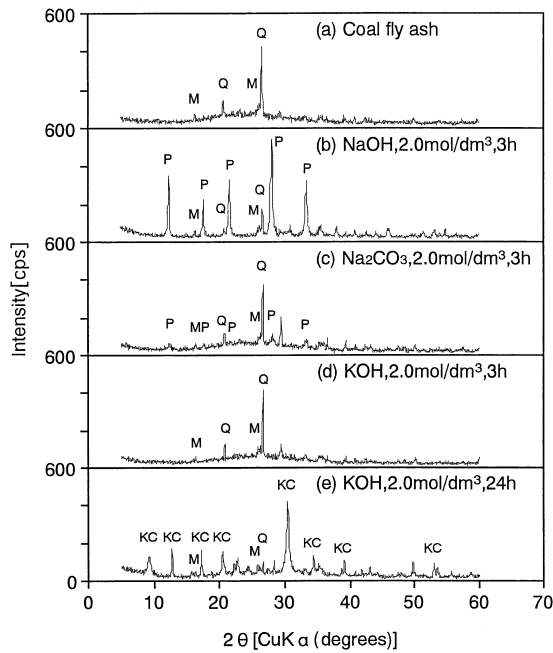


Fig.2 X-ray diffraction patterns of zeolites synthesized in various alkali solutions of single component.
Q=quartz; M=mullite; P=zeolite P; KC=potassium-chadazite

の生成が認められた。Na₂CO₃ 溶液においては、P 型ゼオライトのピークが僅かに認められるものの生成率は非常に低い。合成条件やフライアッシュの種類は異なるが、おおむね他の報告⁶⁾と一致する傾向が認められた。

KOH 溶液では、フライアッシュとの X 線回折パターンとの差異はほとんど見られなかった。しかし、固液分離後の KOH 溶液を室温まで冷却した時に、フライアッシュからの溶出による非晶質性物質 (Al および Si 成分) が、大量に析出する現象が見られた。また、Fig. 2(e) より、KOH 溶液の反応時間を 24 時間まで延長した場合、ゼオライトの一種であるシャバサイトの生成が認められた。これらのことから、KOH によってフライアッシュは十分に溶解されているが、ゼオライト結晶が生成するためには長時間を要することが考えられる。

前報⁷⁾においては、Na₂CO₃ 系でのゼオライト生成率が低い理由として、アルカリ溶液のフライアッシュに対する溶解力の低さに起因することを示唆した。一方、溶解力の十分強い KOH 溶液においては、反応時間を延ばせばシャバサイトの生成が認められたことから、KOH 溶液でゼオライト生成速度が遅い理由は、カリウムイオンに起因することが推測される。

3・2 フライアッシュのアルカリ溶液への溶解量

アルカリ溶液のフライアッシュに対する溶解力を検討した。ゼオライトが生成しない温度での単味系アルカリ溶液のフライアッシュからの Si および Al の溶解量を Fig. 3 に示す。

Fig. 3 より、フライアッシュからの Si および Al の溶解量は、一般的に NaOH 溶液 > KOH 溶液 > Na₂CO₃ 溶液の順である。NaOH 溶液および KOH 溶液は、温度上昇に対して溶解量が著しく増加し、Na₂CO₃ 溶液は温度に依存せず溶解量は低いままであった。また、アルカリ溶液中の Si / Al の比は、1 ~ 2 程度でありフライアッシュの化学組成と類似している。以上のことから、ゼオライト合成反応の昇温過程におけるアルカリ溶液の溶解力は、NaOH 溶液に次いで KOH 溶液が強く、Na₂CO₃ 溶液は非常に弱いことがわかった。

3・1 および 3・2 で得られた結果を併せて考察すると、以下の

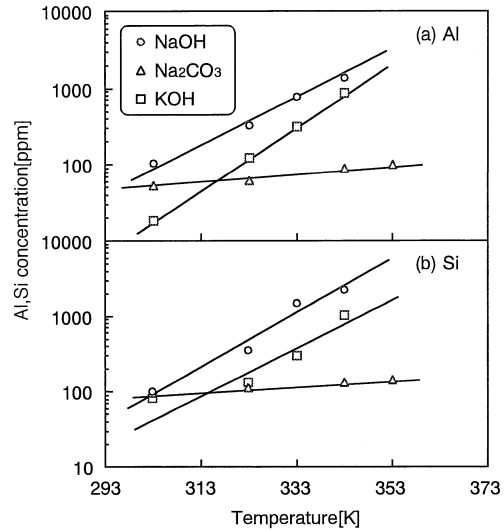


Fig.3 Dissolution amount of Si and Al from coal fly ash by NaOH, Na₂CO₃ and KOH solutions.

通りとなる。巨視的に見れば、フライアッシュからのゼオライト生成は、①アルミノシリケートの溶解、②アルカリアルミノケイ酸ゲルの生成 (縮合)、③ゼオライトの結晶化 (析出) の過程を経ると考えられる⁸⁾。フライアッシュの溶解速度および溶解量を増大するためには水酸化物イオンが必要であり、ゼオライトの生成速度を向上させるためにはナトリウムイオンが必要であると考えられる。以下にて、これらの作用を詳細かつ定量的に検討した。

3・3 ゼオライト結晶の生成挙動

アルカリ水熱反応中のゼオライトの生成挙動について検討した。アルカリ濃度および反応時間が 2 mol / dm³ および 3 時間の場合にゼオライトの生成が確認された NaOH 溶液について、ゼオライト結晶の生成挙動およびアルカリ溶液中の Si および Al 濃度の経時変化を検討した。それらの結果を Figs. 4, 5 に示す。

Fig. 4 より、フライアッシュに含まれる結晶性物質の石英は、昇温過程および反応過程においてその回折強度が減少している。一方、安定な結晶性物質のムライトはほとんど変化していない。P 型ゼオライトは、反応温度到達時にすでに結晶生成が始まっており、そこから約 2 時間経過時までは回折強度が顕著に増加することがわかる。2 時間以降は、回折強度はほぼ一定となる傾向が見られた。

Fig. 5 より、フライアッシュ中の Si 成分は、昇温過程において

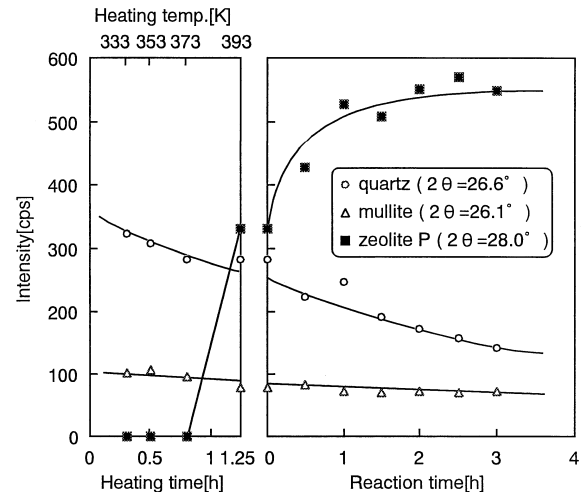


Fig.4 Change in X-ray diffraction intensities of zeolite P, quartz and mullite during zeolite synthesis reaction with NaOH.

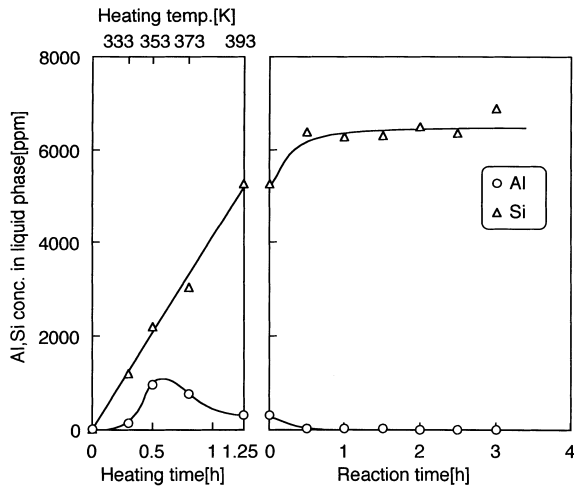


Fig.5 Change in Si and Al concentrations in liquid phase during zeolite synthesis reaction with NaOH.

直線的に溶解量が増加するのに対して、Al成分は昇温後0.5時間(353 K)以降から急激に減少する傾向が見られた。この理由として、次のことが考えられる。液相中のアルミン酸イオンは、ケイ酸イオン存在下では温度上昇に伴ってケイ酸イオンとの縮合反応が起こり、ゼオライトの前駆体であるアルカリアルミノケイ酸ゲルが生成される¹⁰⁾。この化学反応によって、アルカリ溶液相からアルミン酸イオンが消費されたためと考えられる。

ゼオライトの反応過程においては、Si成分は一定値、Al成分は0に近づく傾向が見られた。この現象とFig.4のゼオライト結晶の生成挙動を考えると、以下のことが考察される。フライアッシュからのゼオライト生成は粒子表面で進行するために、粒子表面が非晶質性物質やゼオライト結晶によって被覆されることによって、アルカリ溶液中にアルミン酸およびケイ酸イオンが供給されなくなったと考えられる。これによって、液相に残存しているアルミン酸イオンがゼオライト化に消費されると、アルカリ溶液中のSiおよびAl成分は新たに供給されることも消費されることもなく、その結果として液相中のSiおよびAl濃度が平衡状態になったものと考えられる。

3・4 2成分系アルカリ溶液からのゼオライト合成

総アルカリ量を2 eq / dm³と固定し、NaOH / Na₂CO₃系、NaOH / KOH系およびNa₂CO₃ / KOH系の2成分アルカリ混合溶液を用

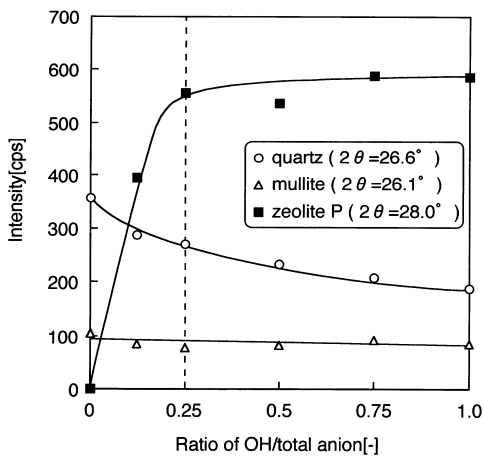


Fig.6 X-ray diffraction intensities of the products synthesized in NaOH / Na₂CO₃ solutions. Conditions : [Na]=2.0 eq / dm³, constant total anion=[OH]+[CO₃]=2.0 eq / dm³ reaction time 3 h, reaction temperature 393 K

いてゼオライト合成を行った。生成したゼオライトのX線回折強度をFigs. 6 ~ 8 (Fig. 6は既発表⁷⁾)に示す。

Fig. 6のNaOH / Na₂CO₃系は、Naが一定量の下でOH量が変動した系である。すなわち、Fig. 6中のOH / (total anion)の値が低いほどOH量が少なく溶解力が低くなることを意味している。OH / (total anion)の値が0.25以上になると、NaOH単味系とほぼ同程度のP型ゼオライトの回折強度が得られている。したがって、ナトリウムイオンが十分に存在する場合には、少量の水酸化物イオンを供給して溶解力を向上させることによって、ゼオライト反応を促進することができると考えられる。

Fig. 7のNaOH / KOH系は、OHが一定量の下でNa量が変動した系である。すなわち、Fig. 7中のNa / (total cation)の値が低いほどP型ゼオライトの生成速度が小さいことを意味している。この場合、Na / (total cation)の値の増加、すなわちナトリウムイオンの添加量の増加に対して、おおむね比例的にP型ゼオライトの回折強度が向上している。したがって、水酸化物イオンが十分に存在する場合には、ナトリウムイオンの量が比例的にゼオライト生成

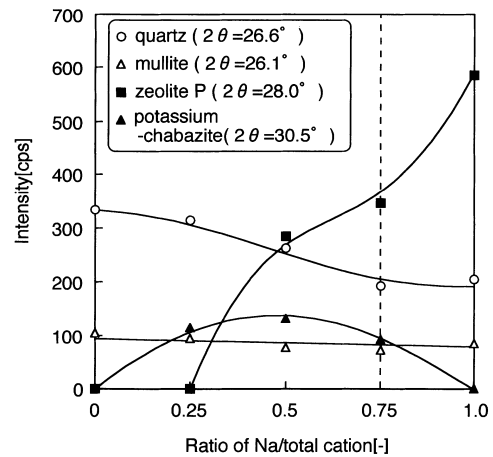


Fig.7 X-ray diffraction intensities of the products synthesized in NaOH / KOH solutions. Conditions : [OH]=2.0 eq / dm³, constant total cation=[Na]+[K]=2.0 eq / dm³ reaction time 3 h, reaction temperature 393 K

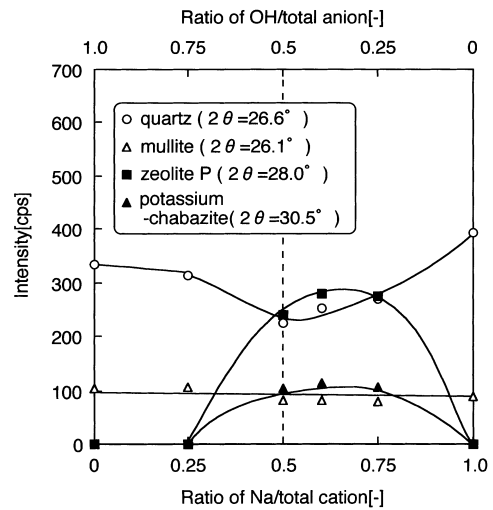


Fig.8 X-ray diffraction intensities of the products synthesized in KOH / Na₂CO₃ solutions. Conditions : total cation=[Na]+[K]=2.0 eq / dm³ total anion=[CO₃]+[OH]=2.0 eq / dm³ reaction time 3 h, reaction temperature 393 K

速度に寄与すると考えられる。また、KOH 単味系では見られなかったシャバサイトのピークが僅かに発現していることを確認した。

Fig. 8 の $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ 系は、カチオンおよびアニオンともに 2 化学種ずつ存在し、かつ両単味系ではゼオライトの生成は認められなかったものである。 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ 系の場合は、 $\text{Na}/(\text{total cation})$ の値が 0.5 ~ 0.75 の範囲で、P 型ゼオライトの生成が確認できた。NaOH 単味系と比較すると回折強度は半分程度の値であった。ゼオライトの生成領域が、 $\text{Na}/(\text{total cation})$ の横軸に対して右側に存在することから、ゼオライト生成におよぼす影響は、ナトリウムイオンの方が水酸化イオンと比較して大きいことがわかる。また、この系においてもシャバサイトのピークが僅かに発現することがわかった。

Figs. 6 ~ 8 においてゼオライトの生成が確認されたアルカリ溶液の混合組成範囲を Table 2 に、そのときの X 線回折のピークパターンを Fig. 9 にまとめた。 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ 系については、反応時間が 3 時間 (Fig. 9(c)) と 24 時間 (Fig. 9(d)) の結果を示した。このとき、P 型ゼオライトおよびシャバサイトの回折強度は僅かに増加するのみで、KOH 単味系で見られたようなシャバサイト結晶の顕著な成長は認められなかった。このことから、ナトリウムイオンに起因して生成される P 型ゼオライトは、カリウムイオンから生成するシャバサイトと比較して、結晶の生成速度が早いことが示唆される。一方、ゼオライトの陽イオン交換部に保持されているカチオンの混合組成は、アルカリ溶液のカリウムイオンとナトリウムイオンの混合組成と比較して、カリウムイオンの方が選択的に取り込まれている傾向が見られた。具体的には、アルカリ溶液中のカリウムイオンのモル分率に対するゼオライトに含まれるカリウムイオンのモル分率を選択係数として定義すると、その値は約 2.2 程度の選択性を有することを確認した。このことから、ナトリウムイオンに起因して P 型ゼオライトが生成し、その後アルカリ溶液中のカリウムイオンとの陽イオン交換反応が生じた経緯が考えられる。

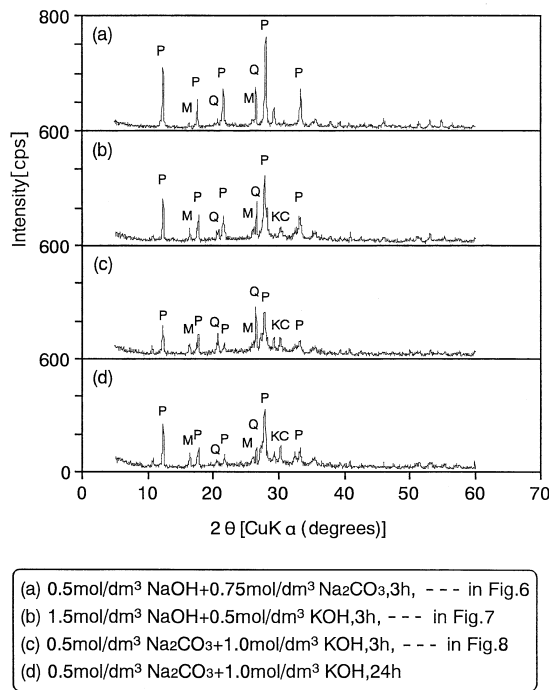


Fig.9 X-ray diffraction patterns of zeolites synthesized in various alkali solutions component.
Q=quartz; M=mullite; P=zeolite P; KC=Potassium-chadazite

以上の結果を総括すると、以下のようにまとめられる。石炭灰をゼオライト結晶から短時間で合成するためには、フライアッシュの溶解過程とゼオライトの析出過程をうまく進行させる必要がある。フライアッシュの溶解には水酸化イオンが、ゼオライトの析出にはナトリウムイオンがそれぞれ関与するが、全体的なゼオライトの生成速度を支配する最重要因子はナトリウムイオンである。一方、アルカリ溶液中にナトリウムイオンの他にカリウムイオンが存在すると、混入率に対して比例的に P 型ゼオライトの生成率が減少する。したがって、ゼオライト生成速度に及ぼすナトリウムイオンの作用の点から考えると、カリウムイオンは阻害因子として見なされる。逆に、KOH 単味系の観点から考えると、ナトリウムイオンを少量存在させることによって、カリウムイオンが取り込まれた P 型ゼオライトや、生成量は多くはないがカリウム型ゼオライトのシャバサイトを短時間で生成させることができる。

3・5 ゼオライト合成におけるアルカリ溶液の作用と反応機構

3・1 ~ 3・4 の結果に基づいて、フライアッシュからのゼオライト合成におけるアルカリの働きと反応機構を考察し、その概要を Fig. 10 にまとめた。石炭灰からのゼオライトの生成機構は、溶解過程、縮合過程および析出過程を経るものとする。

まず、フライアッシュの溶解は昇温段階で起こり、溶解速度はアルカリ溶液の水酸化イオンの量に大きく依存する。しかし、少量の水酸化イオンを添加することによって、大幅に溶解速度を向上させることができる。例えば、アルカリ濃度が $2 \text{ eq} / \text{dm}^3$ の NaOH / Na_2CO_3 系の場合、総アルカリ量に対して約 15 wt % 程度の NaOH を添加すると、ゼオライト化が飛躍的に進行する。したがって、溶解過程を首尾良く進行させるために必要とされる水酸化イオンの量は、 $2 \text{ eq} / \text{dm}^3$ のオーダよりも低いものと考えられる。

次に、ケイ酸イオンとアルミン酸イオンとの縮合反応は約 373 K 付近から始まり、これによって液相のアルミン酸イオン濃度が減少する。さらに縮合反応が進むと、分子量が大きくなりゲル状物質が生成され、これらがフライアッシュ表面で反応してゼオライト結晶として析出し始める。ゼオライト結晶は、393 K 到達時において既に生成している。このとき、ナトリウムイオンの溶存量がゼオライトの生成速度を大きく支配する因子である。

析出過程では、393 K 到達後から約 2 時間の間に顕著にゼオライト結晶化が進行する。結晶化が進むと、フライアッシュ表面が被覆されて新たに溶解される Si や Al の量が極めて少なくなり、その結果として、液相に溶解しているアルミン酸イオンが消費さ

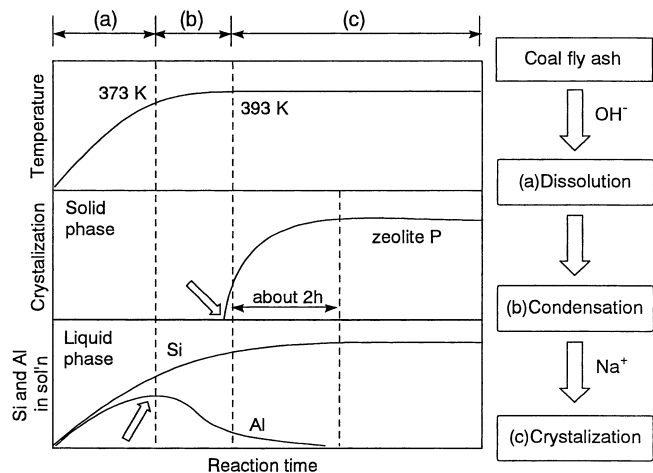


Fig.10 Reaction mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash.

れるとゼオライトの結晶化反応が緩慢になる。上記の反応経路を経て、ゼオライト化が進行するものと考えられる。

4. 結 言

アルカリ源として NaOH, Na₂CO₃ および KOH の単味系および 2 成分混合系アルカリ溶液を用いて、石炭灰フライアッシュからゼオライトを合成する実験を行い、アルカリの作用と反応機構を明らかにすることを試みた。

その結果、石炭灰フライアッシュからのゼオライト合成反応に関するアルカリ溶液の作用を把握することができた。すなわち、水酸化物イオンがフライアッシュの溶解に、ナトリウムイオンがゼオライト結晶の析出に大きく関与することがわかった。また、単味系アルカリ溶液において短い反応時間では生成されないカリウム型のゼオライト種を、2 成分系アルカリ混合溶液とすることで、特定の混合組成にて生成させることが可能であった。

引 用 文 献

- 1) 日本フライアッシュ協会・環境技術協会：石炭灰ハンドブック（第2版）p. II-1—II-12, (1995)
- 2) 逸見彰男：産業廃棄物のゼオライト転換による再資源化・有効利用技術開発，ニュー・テクノロジー&サイエンス，p. 3—166, (1994)
- 3) 村山憲弘・石本弘治・芝田隼次：資源と素材，Vol. 116, No. 1, p. 31—36, (2000)
- 4) 重本直也・白神恵子・平野晋一・林 弘：日化，No. 5, p. 484—492, (1992)
- 5) 衣川元貴・福井国博・吉田英人：粉体工学会・春期研究発表会講演論文集，BP-3, p. 11—15, (1999)
- 6) Cheng-Fang Lin and Hsing-Cheng Hsi：Environ. Sci. Technol., Vol. 29, p. 1109—1117, (1995)
- 7) 西川泰義・村山憲弘・山本秀樹・芝田隼次・小川和男：資源と素材，Vol. 115, No. 13, p. 971—976, (1999)
- 8) 村山憲弘・山川洋亮・小川和男・芝田隼次：資源と素材，Vol. 116, No. 4, p. 279—284, (2000)
- 9) 富永博夫：ゼオライトの科学と応用，講談社，p. 71—79, (1987)
- 10) 武田真一・秋山庸子・田里伊佐雄：高温高压流体技術研究会 LETTER, Vol. 4, p. 1—10, (1999)