フライアッシュと籾殻焼却灰を原料とした水熱合成法 によるフィリップサイトの選択合成

Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash and Rice Husk Ash Prepared by Hydrothermal Treatment

福井 国博, 滝口 真弓, 鷗森 将, 則安 辰典, 吉田 英人

Kunihiro Fukui, Mayumi Takiguchi, Masashi Ugumori, Tatsunori Noriyasu, Hideto Yoshida

Received 12 March 2004 ; Accepted 12 July 2004

Zeolites were synthesized from the mixture of the fly ash with a relatively low silica content and the rice husk ash by a hydrothermal treatment method. The fraction of phillipsite in the formed zeolite was increased with the fraction of rice husk ash whereas the fraction of by-product hydroxysodalite was decreased. Phillipsite can be selectively synthesized from the mixture, using new or recycled NaOH aqueous solutions. It is found that the product powder prepared from the mixture of the fly ash and the rice husk ash has almost the same ammonium ion adsorption capacity as the product from the mixture of the fly ash and pure silica powder. Phillipsite can be synthesized from the mixture of the fly ash and the rice husk ash for shorter treatment time than that from the mixture of the fly ash and pure silica powder, being independent of NaOH concentration.

Keywords : Fly ash, Rice husk ash, Zeolite, Phillipsite, Hydroxysodalite

1. 緒 言

火力発電所等から排出されるフライアッシュの発生量は2000年には1000万tを超え、今後も増加することが予測されている¹⁾。排出されるフライアッシュの約50%がセメント・コンクリート分野などで有効利用されているものの、その他は埋立処分されているのが現状である。

一方、精米工程で排出される籾殻は年間約250万t排出されており、その表面が堅い珪酸質で覆われているために腐敗しにくく、リサイクル用資源としての評価は低いものとなっている。このため、発生した籾殻のほとんどは焼却処分されている。しかし、近年、二酸化炭素の総排出量を抑制するための試みとして、籾殻を燃料とする火力発電所の建設が計画されている。

「再生資源の利用の促進に関する法律」が制定され

たことや資源枯渇・環境破壊の観点からも、これらの焼却灰を有効に再利用することは重要な課題である²⁾。

筆者らはフライアッシュの有効利用法の一つとして^{3~12)}、水熱処理によるフィリップサイトの合成法についての検討を行ってきた。すなわち、原料フライアッシュの粒径や組成がゼオライトの生成速度と結晶相に与える影響についての検討^{13, 14)}や、水熱処理に用いる水酸化ナトリウム水溶液の濃度がフライアッシュから生成されるゼオライトの結晶相に与える影響¹⁵⁾についての検討を行ってきた。さらに、シリカ成分含有率が低いフライアッシュからも添加物としてシリカ粒子を使用することで、副生成物であるヒドロキシソーダライトの生成を抑制し、フィリップサイトのみを選択的に合成できることを示してきた¹⁶⁾。しかし、純粋なシリカ粒子を添加物として使用することは、生産コストの高騰を招く原因となりうる。

そこで本研究では、廃棄物である籾殻焼却灰の主成分がシリカである点に着目し、これをシリカ粒子の代替原料として用いることが可能であるかを実験的に検討した¹⁷⁾。

粉体工学会春期研究発表会(2002年5月、京都)にて一部発表
広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻
(〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1) TEL 082-424-7853
Department of Chemical Engineering, Graduate School of
Engineering, Hiroshima University
(1-4-1 Kagamiyama, Higashi-Hiroshima 739-8527)

Table 1 Properties of tested fly ash

Component	SiO ₂ (wt %)	51.0
	Al ₂ O ₃ (wt %)	37.0
	Others (wt %)	12.0
Median diameter (μm)		2.0
Composition	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	
	Al ₂ SiO ₅	
	SiO ₂

Fig. 1 XRD peak charts for tested fly ash

2. 実験方法

原料粉体には、中国電力新小野田発電所から排出されたフライアッシュと、2種類の籾殻焼却灰を使用した。また、比較対照実験用として質量中位径 2.0 μm の非晶質シリカ粒子を使用した。**Table 1** にフライアッシュの性状を、**Fig. 1** に XRD ピークチャートを示す。原料フライアッシュのシリカ成分含有率は比較的低く、本フライアッシュのみを原料とした場合には、副生成物であるヒドロキシソーダライトがフィリップサイトと共に生成することが明らかとなっている¹⁶⁾。

Table 2 に籾殻焼却灰の性状を、**Fig. 2** に籾殻焼却灰の外観をそれぞれ示す。いずれの焼却灰も同一の籾

(a) Rice husk ash A

(b) Rice husk ash B

Fig. 2 Appearance of rice husk ash

殻を原料としており、いずれも非晶質である。籾殻焼却灰 A（以下、RHA-A と略す）は、約 1 秒の燃焼時間で充分燃焼できるように粉碎された籾殻火力発電用の籾殻を、高温、短時間で焼却して得られた焼却灰であり、未燃カーボンや水酸化ナトリウム水溶液に溶解しうる有機物の割合が低く、シリカ含有率が高くなっている。一方、籾殻焼却灰 B（以下、RHA-B と略す）は、野焼きで籾殻を焼却する場合を模した低温、長時間の焼却により得られた焼却灰である。さらに、Si、K、Ca などの無機物含有率は、RHA-A と RHA-B では異なるが、その比率は両者でほぼ等しいことが分かる。なお、無機成分の定量分析は、EDX (Shimadzu, EDX-800) で行い、未燃カーボン含有率および可溶性有機物の含有率は、灼熱減量と 373K の水酸化ナトリウム水溶液に 24 時間、籾殻焼却灰を溶解させた時の質量減量から算出した。

反応温度 373K に保たれた水酸化ナトリウム水溶液 1.0 l 中に、原料フライアッシュまたは原料フライアッシュに籾殻焼却灰を添加した混合原料を懸濁させて水熱処理を行い、ゼオライトを合成した。なお、水酸化ナトリウム水溶液の濃度は 1.5 ~ 2.5 mol/l まで変化させ、反応圧力は 1.0×10^5 Pa、攪拌装置の回転速度は 250 rpm で一定とした。反応終了後、常温まで反応器を大気放冷し、懸濁液を濾過することで得られ

Table 2 Properties of additive rice husk ash

	Rice husk ash A	Rice husk ash B
Incineration time (s)	1	420
Incineration temperature (K)	1123	773
Soluble organic component (%)	5.9	40.7
Unburned carbon (%)	0.3	12.1
Si (%)	86.5	43.6
K (%)	3.7	1.7
Ca (%)	1.3	0.7
P (%)	1.0	0.5
Others (%)	1.3	0.7

た生成粉体を蒸留水で十分に水洗した後、393Kで48時間乾燥させた。よって、生成粉体は未反応のフライアッシュ、粉殻焼却灰と新たに生成したゼオライトから構成されていることになる。

得られた生成粉体の性状は、アンモニウムイオン平衡吸着量と結晶構造から評価した。また、アンモニウムイオン濃度はイオンメーター（Horiba, F23）を用いて測定し、結晶構造はX線回折装置（Rigaku, RINT-2000）を用いて測定した。なお、実験装置の概略及びアンモニウムイオン平衡吸着量の測定法は前報を参照されたい^{15, 16)}。

3. 実験結果及び考察

粉殻焼却灰を373Kに保たれた2.0mol/l水酸化ナトリウム水溶液1.0l中へ溶解させた時の、水酸化ナトリウム水溶液中の可溶性Si種濃度の経時変化を測定した。なお、純粋なシリカ粒子と比較するために、溶解させる粉殻焼却灰の質量は、含有するシリカ成分が8.0gで一定となるように設定した。また、水酸化ナトリウム水溶液中のSi種濃度は原子吸光測定装置（Shimadzu, AAG-6400G）で測定し、この値を可溶性Si種濃度と見なした。測定結果をFig. 3に示す。いずれの粉殻焼却灰を溶解させた場合も、可溶性Si種濃度は単調に増加し、その後、ほぼ一定となっている。このように濃度が一定となるのは、原料中の可溶性Si種がすべて溶解したためである。また、溶出を完了するまでに要する時間は、両者とも30分以内であり、これまで添加物として使用してきたシリカ粒子の場合とほぼ等しくなっている。なお、溶解しなかった粉殻焼却灰残渣は、未燃カーボンのみであった。Eq. (1)を積分して得られるEq. (2)で、可溶性Si種濃度の増加傾向を示す部分のみを近似した。そ

Table 3 Dissolution rate constants of rice husk ash

	Dissolution rate constant k_{Si} (1/(kg · s))
Rice husk ash A	5.6×10^{-2}
Rice husk ash B	5.0×10^{-2}
Silica powder	4.3×10^{-2}

の結果を図中の実線及び破線で示してある。いずれの近似線も充分に実験結果を表していることが確認できる。

$$\frac{dC_{Si}}{dt} = k_{Si}m(C_{S, Si} - C_{Si}) \quad (1)$$

$$C_{Si} = C_{S, Si}(1 - e^{-k_{Si}mt}) \quad (2)$$

但し、 m は試料粉体質量、 C_{Si} は可溶性Si種濃度、 $C_{S, Si}$ は可溶性Si種飽和濃度(244mol/m³)¹⁴⁾、 k_{Si} は溶出速度定数をそれぞれ表す。

近似線から算出された溶出速度定数 k_{Si} の値をTable 3に示す。いずれの粉殻焼却灰についても、シリカ粒子の溶出速度定数よりも高い値を示しており、これは結晶性シリカ粒子の溶出速度定数¹⁴⁾よりも1オーダー以上大きな値である。このことから、粉殻焼却灰はフィリップサイトを合成する際のシリカ源として充分に使用できる可能性が伺える。

フライアッシュ32.0gにRHA-A 8.4g、RHA-B 16.9g、シリカ粒子8.0gをそれぞれ添加し、シリカ成分の添加量が8.0gで一定とした混合原料を2.0mol/l水酸化ナトリウム水溶液で12時間水熱処理することで得られた生成粉体のXRDピークチャートをFig. 4

Fig. 3 Change in silicate ion concentration with dissolution time (2.0mol/l NaOH aq. 1.0l, 373K)

Fig. 4 XRD peak charts for products synthesized from the mixtures of fly ash with various silica components (Treatment time = 12h, NaOH aq. = 2.0mol/l)

Fig. 5 XRD peak intensity as a function of the additive rice husk ash and silica powder mass
(Treatment time = 12h, NaOHaq. = 2.0mol/l, Open symbols : Hydroxysodalite [110], Closed symbols : Phillipsite [020])

に示す。いずれの粉殻焼却灰を添加した場合もフィリップサイト ($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 13.5\text{H}_2\text{O}$) のピークと原料中に含まれているフライアッシュのピークのみが確認できる。また、RHA-A を添加した場合のフィリップサイトの強度は、純粋なシリカ粒子を添加した場合とほぼ等しくなっている反面、RHA-B を添加した場合は、若干強度が低くなっていることが分かる。

次に、フライアッシュに添加する粉殻焼却灰の質量を変化させた混合原料を水熱処理した。なお、水熱処理条件は、先と同一とした。また、処理する混合原料の質量は、フライアッシュの質量と添加する粉殻焼却灰中のシリカ成分の質量の合計が 40.0g で一定となるよう設定した。この時に得られた生成粉体のフィリップサイトの面間隔 4.1 Å ([020] 面) のピーク強度、ヒドロキシソーダライト ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{OH}$) の面間隔 6.3 Å ([110] 面) のピーク強度と粉殻焼却灰添加量の関係を **Fig. 5** に示す。RHA-A 及びシリカ粒子を添加した場合、添加量が増加するにしたがって、フィリップサイト強度は単調に増加し、ヒドロキシソーダライトのピーク強度は単調に減少し、零となっている。また、いずれの場合も両者の関係は一本の相関線で表せることが分かる。一方、RHA-B を添加した場合、ヒドロキシソーダライトのピーク強度の変化傾向は、RHA-A やシリカ粒子を添加した場合と同様であるが、フィリップサイト強度は増加後、最大となった後に徐々に減少していることが分かる。これは、RHA-B のシリカ成分含有率は低く、不溶性の未燃カーボン含有率が高いために、これが混入することで、得られた生成粉体に占める生成ゼオライトの割合が低下するためであると考えられる。このように粉殻

Fig. 6 Ammonium ion adsorption mass as a function of the additive rice husk ash and silica powder mass
(Treatment time = 12h, NaOHaq. = 2.0mol/l)

焼却灰を添加した場合でも、添加量を増加させることで副生成物であるヒドロキシソーダライトの生成を抑制することができ、フィリップサイトのみを選択的に合成できることが確認される。

得られた生成粉体のアンモニウムイオン平衡吸着量と粉殻焼却灰添加量の関係を **Fig. 6** に示す。ヒドロキシソーダライトのアンモニウムイオン吸着能はフィリップサイトの吸着能よりもかなり低いために¹⁴⁾、アンモニウムイオン平衡吸着量はフィリップサイトのピーク強度の変化と同様の傾向を示している。すなわち、RHA-A を添加した場合には、シリカ粒子を添加した場合とほぼ等しい吸着能を持つ粉体が得られるのに対し、RHA-B を添加した場合は、シリカ粒子を添加した場合より低い吸着量しか得られていない。これは、RHA-B に多く含まれる不溶性の未燃カーボンが生成粉体に混入しているためである。しかし、いずれの粉殻焼却灰を添加した場合も、現在市販されているフライアッシュを原料とする人工ゼオライト (新日鐵名古屋工場製)¹⁴⁾ よりも高い吸着能を有する生成粉体が得られていることが分かる。よって、添加物として使用するシリカ粒子の代替原料としては、RHA-A の方が優れていると言える。

次に、フライアッシュとシリカ含有率が低い RHA-B を原料とした場合に得られる生成粉体の性状を向上させる手法について検討する。RHA-B 中の未燃カーボンが生成粉体に混入することを防止するために、以下のような 2 種類の方法で RHA-B を添加し、水熱処理を行った。すなわち、(i) ポリプロピレン製のメッシュ袋に RHA-B を封入し、これをフライアッシュと共に水熱処理する。(ii) **Fig. 7** に示すような装置を用い、予め RHA-B から NaOH 水溶液でシリカ成分を抽出した溶液を定量ポンプで供給しながら、水熱

Fig. 7 Schematic diagram of experimental apparatus

処理を行う。なお、RHA-Bの溶出挙動を模して、シリカ溶液の供給速度等を決定した¹⁵⁾。

フライアッシュ 32.0g と RHA-B 16.9g を原料とし、これらの方法で RHA-B を添加した時に得られる生成粉体の性状を Fig. 8 に示す。封入した RHA-B を使用した場合、溶液状態で RHA-B を添加した場合よりもフィリップサイトのピーク強度、アンモニウム平衡吸着量ともに増加しており、RHA-A を使用した場合とほぼ等しい値となっている。よって、RHA-B も不溶性の未燃カーボンの混入さえ防止すれば、RHA-A と同様にシリカ粒子の代替原料として使用可能であると言える。

フライアッシュや粉殻焼却灰に水熱処理を施し、フィリップサイトを合成するには、多量の水酸化ナトリウムが必要となる。水酸化ナトリウムは高価であり、廃液の処理量を低減するためにも、その使用量を低減できれば合成コストを削減できると考えられる。そこで、バッチ反応でフィリップサイトを合成した廃液中

Fig. 8 XRD peak intensity and ammonium ion adsorption capacity of products synthesized from fly ash and RHA-B (Treatment time = 12h, NaOHaq. = 2.0mol/l, Phillipsite [020])

Fig. 9 Relationship between XRD peak intensity of product and recycle times of NaOHaq. solution (Treatment time = 12h, NaOHaq. = 2.0mol/l)

には、水酸化ナトリウムと可溶性 Si 種が含まれているので、この廃液を再度フィリップサイト合成に使用できるかを検討した。すなわち、最初の実験と同様に、フライアッシュ 32.0g にシリカ成分の添加量が 8.0g となるよう粉殻焼却灰を添加した混合原料を 2.0mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 1.0l で 12 時間水熱処理し、生成粉体と廃液を分離する。廃液中のナトリウム濃度を測定し、水酸化ナトリウム及びバイオン交換水を補充することで、2.0mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 1.0l に調整する。この調整した廃液を用いて、新たな混合原料を水熱処理する。なお、この時の混合原料は、廃液中の可溶性 Si 種と粉殻焼却灰によって添加されるシリカ成分の質量の合計が 8.0g となるように、粉殻焼却灰をフライアッシュ 32.0g に添加したものである。このような手順を繰り返し、実験を行った。

Fig. 9 に水酸化ナトリウム水溶液の再利用回数と、この時に得られる生成粉体のフィリップサイトの面間隔 4.1 Å ([020] 面) のピーク強度の関係を示す。再利用回数が増加するにつれて、フィリップサイトのピーク強度はいずれも減少している。しかし、その減少割合は可溶性の有機物含有率が高い RHA-B の方が大きく、RHA-A やシリカ粒子の場合は極くわずかである。このことから、粉殻焼却灰に含まれる可溶性有機物が水酸化ナトリウム水溶液中に蓄積され、これがフィリップサイトの生成を阻害していると考えられる。このことは、RHA-B を添加した場合、再利用回数が増加するにつれて、水酸化ナトリウム水溶液が褐色を呈するようになることから確認される。また、いずれの生成粉体にもヒドロキシソーダライトは見られなかった。

水酸化ナトリウム水溶液の再利用回数と、この時に

Fig. 10 Relationship between ammonium ion adsorption mass of product and recycle times of NaOHaq. solution (Treatment time = 12h, NaOHaq. = 2.0mol/l)

得られる生成粉体のアンモニウムイオン平衡吸着量の関係を **Fig. 10** に示す。アンモニウムイオン平衡吸着量は、フィリップサイトのピーク強度の変化と同様の傾向を示していることが分かる。よって、水酸化ナトリウム水溶液を繰り返し再利用するという観点からも RHA-A の方がシリカ粒子の代替原料に適しており、シリカ粒子を添加する場合とほとんど同等の効果が得られると言える。

次に、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を变化させて混合原料を水熱処理する実験を行った。なお、処理する混合原料は、フライアッシュ 32.0g にヒドロキシソーダライトが副生しなくなる最小の粉殻焼却灰を添加して調整した¹⁵⁾。この時に得られた生成粉体のフィリップサイトの面間隔 4.1 Å ([020] 面) のピーク強度と水熱処理時間の関係を **Fig. 11** に示す。いずれの場合も、水酸化ナトリウム濃度が高いほど、結晶化が生じ始めるまでに要する時間とピーク強度が一定の値となる反応終了までの時間は短くなっている。さらに、結晶化が生じ始めてからのピーク強度の勾配も、水酸化ナトリウム濃度が高いほど急峻になっている。このことから、水酸化ナトリウム濃度が高い方が、フィリップサイト生成速度は大きいと言える。また、同一の水酸化ナトリウム濃度で比較すると、シリカ粒子を添加した場合よりも、RHA-A を添加した場合の方が、結晶化が生じ始めるまでの時間、反応終了までの時間共に短くなっていることが分かる。したがって、粉殻焼却灰をシリカ粒子の代替添加物として使用することで処理時間を短縮できると言える。

4. 結 言

1) フライアッシュに添加する粉殻焼却灰の質量が増

(a) Rice husk ash A

(b) Silica powder

Fig. 11 Change in XRD peak intensity of products with treatment time for various experimental conditions

加するにつれて、水熱処理によって得られる生成粉体中のフィリップサイトの生成割合は増加し、ヒドロキシソーダライトの生成割合は減少する。すなわち、フライアッシュと粉殻焼却灰を原料とする場合でも、フィリップサイトのみを選択的に合成することができる。

- 2) フライアッシュとシリカ含有率の高い粉殻焼却灰を原料とした時に得られる生成粉体のアンモニウムイオン吸着能は、フライアッシュとシリカ粒子を原料とした場合の吸着能とほぼ等しい。
- 3) 水熱処理液の再利用回数が増加するにつれて、生成粉体のアンモニウムイオン吸着能は低下するが、シリカ含有率の高い粉殻焼却灰やシリカ粒子を添加した場合、その減少割合は小さい。
- 4) 水熱処理液の水酸化ナトリウム濃度が高くなるにつれて、フィリップサイトの生成速度は増加し、結晶化が開始するまでの時間、反応が終了するまでの時間共に短くなる。
- 5) フライアッシュにシリカ粒子を添加する場合よりも、粉殻焼却灰を添加する場合の方が、結晶化が開始するまでの時間、反応が終了するまでの時間共に

短い。

〔謝辞〕本研究は、「広島大学研究支援金-地球環境・

食糧問題プロジェクト」および「科学研究費補助金若手研究（B）」の支援を受けて行われた。

Nomenclature

C_{Si} : concentration of SiO_4^{4-}	(mol/m ³)	m : mass of additive rice husk ash	(kg)
$C_{\text{S, Si}}$: saturated concentration of SiO_4^{4-}	(mol/m ³)	t : time	(s)
k_{Si} : dissolution rate constant of SiO_4^{4-}	(kg ⁻¹ s ⁻¹)		

References

- 1) Kankyou Gijyutsu Kyoukai and Nihon Fly Ash Kyoukai ed.: "Coal Ash Handbook", pp. II-4 (1995)
- 2) Kankyou Gijyutsu Kyoukai and Nihon Fly Ash Kyoukai ed.: "Coal Ash Handbook", pp. II-219 (1995)
- 3) Haruna, J.: "Japan Patent", 01-24014 (1989)
- 4) Haruna, J.: "Japan Patent", 03-45512 (1991)
- 5) Kato, Y., K. Kakimoto, H. Ogawa, M. Tomari and E. Sakamoto: "An Application of Hydrothermal Crystallized Coal Ashes to Waste Water Treatment I", *Industrial Water*, **33**, 27-33 (1986)
- 6) Touyama, Y., K. Katayama and M. Meguro: "NH₄⁺-Adsorption Characteristics of Zeolites Synthesized from Fly Ash", *J. Chem. Soc. Japan*, **2**, 136-140 (1996)
- 7) Querol, X., F. Plana, A. Alastuey and A. Lopez-Soler: "Synthesis Na-zeolites from fly ash", *Fuel*, **76**, 793-799 (1997)
- 8) Hollman, G. G., G. Steenbruggen and M. Janssen-J.: "A two-step process for the synthesis of zeolites from coal fly ash", *Fuel*, **78**, 1225-1230 (1999)
- 9) Suyama, Y., S. Hanada, F. Miyaji and N. Kayahara: "Synthesis and Properties of FA-Zeolite-Sepiolite Composite Adsorbent", *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 155-161 (2001)
- 10) Scott, J., D. Guang, K. Naeramitarnasuk, M. Thabuoat and R. Amal: "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash for the Removal of Lead Ions from Aqueous Solution", *J. Chem. Technology and Biotechnology*, **77**, 63-69 (2002)
- 11) Tanaka, H., Y. Sasaki and R. Hino: "Formation of Na-A and -X zeolites from solutions in conversion of coal fly ash to zeolites", *Material Research Bulletin*, **37**, 1873-1884 (2002)
- 12) Penilla, R.P., A.G. Bustos and S.G. Elizalade: "Zeolite synthesized by alkaline hydrothermal treatment of bottom ash from combustion of municipal solid wastes", *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**, 1527-1533 (2003)
- 13) Fukui, K., H. Yoshida, H. Sakaguchi and M. Arita: "Zeolite Synthesis from Coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method and Effect of Particle Size on its Reaction Mechanism", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **25**, 987-992 (1999)
- 14) Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida: "Effect of Fly Ash Content on Zeolite Synthesis from coal Fly Ash Prepared by Hydro-thermal Treatment Method", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **28**, 155-160 (2002)
- 15) Fukui, K., T. Nishimoto, M. Takiguchi and H. Yoshida: "Effects of NaOH Concentration on Zeolite Synthesis from Fly Ash with a Hydrothermal Treatment Method", *J. Soc. Powder Technol., Japan*, **40**, 497-504 (2003)
- 16) Fukui, K., M. Kinugawa, T. Nishimoto and H. Yoshida: "Selective Synthesis of Phillipsite from Fly Ash of Low Silica Content by Hydro-thermal Treatment", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **29**, 299-304 (2003)
- 17) Yoshida, H., K. Fukui: "Japan Patent", 2002-356322 (2002)