

10079-01-004

P578.9
3394

天然沸石——一种新的工业矿产品 25

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XX

(节译)

XX

XX

在控制污染上的用途

XX

XX

天然沸石——一种新的工业矿产品

XX

XX

XX

近年来发现沸石矿物在消除污染方面的用途越来越广泛，并且很快

(节译)

XX

设计和制造这种设施的第一流部件。虽然沸石的离子交换与吸附

XX

这种性质都可被利用，但已研究的最大用途，是根據一些沸石能从

XX

水中

XX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

放射性废物的处理

1968年，华盛顿州Hanford实验室的L. L. Ames，论证了斜发

沸石用以防止将含低浓度废水沟中放射性的铯和锶的特效性。这些离

子能高效地在水中被萃取，或无限期的保留在沸石中，或用何方法

把它移去，然后净化、回收。使用加利福尼亚州Hector矿的斜

发沸石，经破碎、过筛至20×50目，填充在交换柱中。让有放射性

离子的溶液流过交换柱，直至出现穿透，然后把“饱和”的交换柱

从装置中移出，作为固体废物埋掉。这种工艺在六十年代，Hanford

以及美国其它几个核试验站曾经积极进行研究，但由于供应问题，和技

术上不愿使用当时能够得到的性质较不稳定的天然物质，工艺未能为

工业界全部接受。然而从那以后，Hanford通过沸石离子交换柱，

处理了八百万加仑低浓度Cs¹³⁷废物。还研究使用亚利桑那州

Bowie矿的类似工艺，回收高浓度废液中Cs放射性废物。

Idaho, Ar

浙江省地质矿产局实验室

一九八四年三月

一旦达到规定的交换容量，把它们取出，柱上装新鲜的新鲜沸石

- 1 -



249350

天然沸石——一种新的工业矿产品

F. A. Mumpton

(节译)

在控制污染上的用途

近年来发现沸石矿物在消除污染方面的用途越来越多，并且很快成为设计和制造这种设施的第一流部件。虽然沸石的离子交换与吸附这两种性质都可被利用，但已研究的最大用途，是根据某些沸石能在水溶液中选择性地交换大量阳离子的能力。

放射性废物的处理

1959年华盛顿州Hamford实验室的L. L. Ames,论证了斜发沸石用以除去装置低浓度废水沟中放射性铯和锶的特效性。这些离子能高效地从溶液中被萃取，或无限期的保留在沸石中，或用化学方法把它移去，然后净化、回收。使用加利福尼亚州Hector矿的斜发沸石，经破碎、过筛至20×50目，填充在交换柱中。让有放射性阳离子的溶液流过交换柱，直至出现穿透，然后把“饱和”的交换柱从装置中移出，作为固体废物埋掉。这种工艺在六十年代，Hanford以及美国其它几个核试验站曾经积极进行研究，但由于供应问题，和技术上不愿使用当时能够得到的性质较不稳定的天然物质，工艺未能被工业界全部接受。然而从那以后，Hanford通过沸石离子交换柱，处理了几百万加仑低浓度Cs¹³⁷废物。还研究使用亚利桑那州Bowie矿的菱沸石的类似工艺，回收高浓度废液中Cs放射性废物。Idaho, Arco国家反应堆试验站还用填满粒状斜发沸石的钢鼓，作为半衰期分别为25年和33年的Sr⁹⁰和Cs¹³⁷的离子交换柱。一旦达到钢鼓的交换容量，把它们取出，换上装有新鲜的斜发沸石

的新钢鼓。

加拿大、英国、法国、比利时、匈牙利、墨西哥、日本、德国以及苏联等其它国家也在研究类似的工艺。加拿大的工作在设计一种使用沸石离子交换剂，除去和固定长寿命的裂化产品的方案。使用 14×65 筛目的斜发沸石，从 8200 升溶液中萃取出大于 700 居里的 Cs^{137} 和 Sr^{90} ，放置在安大略的乔克河放射性废物埋理地。匈牙利 Tokaj 地区的斜发沸石，在固体废物处理中用以密封 Sr^{90} ，並用以除去低浓度废液中的 Sr^{90} 和 Cs^{137} 。Dalev 等人发现，使用保加利亚东南部 Kurdjali 大矿床的沸石，一种蛭石与斜发沸石混合物，可从废液中收得 98% 以上的 Cs^{137} 、 Ti^{204} 、 As^{110} 、 Sr^{90} 和 Ca^{45} 。在日本发现用实含斜发沸石或发光沸石的凝灰岩与小量的非离子聚合物的凝结剂相结合，对除去 Cs^{137} 特别有效。

Nkrashinn 等人发现格鲁吉亚加盟共和国的斜发沸石，能从放射性溶液中选择吸附锶。Vdovina 等人发现斜发沸石能从每升含 10 克锶的废水沟中萃取 94% 的放射性锶。按照日内瓦国际原子能署的报告，德国 Eifel 地区的一种蚀变火山凝灰岩，以“Filtrolit”的名称在市场上出售三十多年，对除去废液中 Cs^{137} 是有用的。已经知道这个地区的凝灰岩含菱沸石和钙十字沸石很丰富，前面提到的凝灰岩可能含有这些矿物的比例很大。意大利拿不勒斯的实含沸石的 Neapolitan 黄色凝灰岩，也被用以定期清除意大利 Cassasia 受污染废液中的放射性核素。这种凝灰岩中含菱沸石和钙十字沸石很丰富，致使它的总离子交换容量为 $\text{Cs } 2.1 \text{ meq/g}$ 。负载有放射性废物的凝灰岩可直接贮存，或且掺到混凝土长期埋理。

最近加州大学 Los Alamos 实验室的研究工作取得进展，将粉状斜发沸石与絮凝剂一起加到初级废水中以萃取 Cs^{137} 。用无烟煤过

滤除去固态物质，然后埋芒。今后二十几年，美国及其它国家核电厂的建设将逐步增加，其结果将产生大量的放射性废物。天然沸石能够从高浓度的竞争离子中选择萃取 Sr^{90} 、 Cs^{137} 、 Co^{60} 、 Ca^{45} 及 Cr^{51} 等元素，并在高通量的环境下保持它们离子交换的性能，因而在安全开发核电力方面可起很重要的作用。天然沸石不但比有机离子交换树脂价格低廉，而且抗核衰变能力也大得多。因为沸石是硅酸盐，它们在水泥及玻璃生产体系中能很快起反应，把放射性物质夹带在混凝土最终产品中。

污水厂出水的处理

作为 Ames 与 Mercer 研究放射性废物处理的附带成果，他们指出斜发沸石对铵离子有很高的选择性，认为可用以萃取污水或农业排放水中的铵态氮。 NH_4^+ 不仅对鱼类及其它形态的水生物有毒害，而且促使藻类猛长，导致江河湖泊的富营养化。近年来地方和国家的环境保护部门，颁布的有关城市及工业排放污水中氮允许含量的规定，越来越严格，一般硬性规定极限值 1PPm 左右，这就更迫切要求研究一种工艺，能把河流中的含氮量降低到这个水平。根据 1970 年 Tahoe 湖活动离子交换装置的检测数据，以及后来 Koon 和 Kaufman 的技术研究，为美国几个地方的社团设计若干个大规模的污水处理厂。工厂要求斜发沸石离子交换工艺能从三级污水处理中除去 99% 的污染铵离子。

一座 0.6Mgd（每天百万加仑）的试验装置，1975 年中期在明尼苏达州 Rosemont 投入生产，在六个 300 立方尺的交换柱中，总共使用 90 吨 2×50 筛目的斜发沸石。弗吉尼亚州的 Alexandria 和 Boston 地区的 54-Mgd 和 10Mgd 两个工厂处在筹建阶段，分别需要 2000 吨和 400 吨沸石。据报道，斜发沸石对铵离子的交换

沸石。每吨离矿区成本在200至300美元之间。一座6-Mgd的装置，计划1976年中期在加州北Tahoe湖污水区开始运转。将使用几百吨斜发沸石。其它两个装置打标在伊利诺斯州的Waukegan和俄勒冈州的Garabaldi建立。后者的居民监视Tillamook湾，特别严防海底受污染。因为那里是西北太平洋一个重要的龙虾产区。Murphy等人设计的从混合下水道溢流中除去营养物的单级物理化学装置，将使用斜发沸石离子交换工艺以萃取 $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

假如这第一批工厂的性能是令人满意的，那么今后二十几年，仅在美国，每年斜发沸石的需要量可能超过几十万吨。在这期间，美国水的需求量将急剧增加，刺激城市对现有水源的保水和重复使用。

CH₂M-Hill公司在这个领域的研究取得进展。为丹佛市提出一个方法，把水净化达到饮用标准。初步的方案已提出1Mgd流量的样品，其中包括斜发沸石离子交换除去大部分铵氮的步骤。再生的手段不是把氨排放到大气中，而是加入硫酸，制成硫酸铵肥料就地出售。斜发沸石离子交换的另一好处是，存在污水中的痕量重金属可被沸石萃取，因重金属通常妨碍污水的最后利用。按照Liles和Schwartz的意见，沸石加到活化污泥，似乎还有助于氧化和沉淀。

天然沸石用在污水处理，其它国家还仅处于计划阶段，只有日本是例外。从1973年以来发表了二十几篇有关用斜发沸石及其它沸石除铵的科学论文与专利。有些方案要求把粉状沸石加进废水，然后过滤或沉淀掉；有的方案将筛分的沸石填充在离子交换柱。根据Torii的报导，一座用以除去肥皂及洗涤剂厂废液中氮的0.1Mgd装置，从1971年开始运转。还有三重县Toba旅游观象台，每天排放污水21000加仑，现在以沸石离子交换法净化，所用交换柱填充2.5吨经破碎的斜发沸石。有更多的这类装置的装置，计划在日本的饭厅。

- 4 -

小工厂，养鱼场以及缺少大规模污水处理系统的小城市兴建。

农业废水的处理

污染除了来自城市和工业废水外，美国许多江河日益增长的氮污染，是由于农业灌溉溢出，动物饲养渗漏，以及来自粮食加工厂的废水沟。使用天然沸石与这种污染作斗争的，主要是在日本，虽然取得某些进展，但相对来说还是个未触及的领域。尽管沸石的吸附性质最近才被认识，日本农民把磨碎的沸石撒在农业废物上，已经用了好多年。美国每天产生七亿吨的动物废物，它的处理成为大问题。大量人口集中的地方，空气和水的污染必须严格控制。在这附近的牲畜围栏和奶牛棚的废物处理，问题尤为尖锐。用斜发沸石处理废物，看来似乎有双重的用途，它不但能除去液体废物中大部分铵态氮，从而减少氨的烟雾气，这种雾气能从饲养场和围栏顺风漂散几英里；沸石还能保持固体废物中的氮，从而提高粪便的肥效。这种用途似乎不需要粗粒的沸石，粉状沸石很适宜。每吨价格50至75美元，很容易得到。

烟道气净化

控制污染的其它领域，包括使用天然沸石，以除去在烧油和烧煤电厂的烟道气中的 SO_2 和别的污染物。美国电站每年泄漏到大气中的硫大约有两千五百万吨。国家借助于高硫量煤以减轻能源问题，在今后几年，排出的硫将是现在的两倍到三倍。许多联邦和地方的空气污染法规，目前限制烟道气排出的 SO_2 含量为100ppm。然而现在所使用的工艺，几乎没有能达到这个规范要求的。排出的 SO_2 浓度较低（约3000ppm），难以有效净化，但用沸石吸附收集 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 以及随后应清除的碳氢化合物，可能是一种经济的方法。某些天然光沸石和斜发沸石，即使有大量 CO_2 存在，每克沸石选择吸附 SO_2 可能达到的量，在静态条件下为200毫克，在动态条件下为40毫

克。它们对低PH、高温的废气体系特别适宜。联合碳化钙公司Linde分部最近提出一项专利工艺，根据某种未公开的分子筛吸附，净化硫酸厂尾气中的 SO_2 。

漏油的净化

在控制污染上沸石一种新奇的用途，是在漏油净化中作为吸收剂。Milli等人把活化沸石、膨胀珍珠岩、碳酸钠、硅石酸与含有20% Methylsiloxane的粘合剂，做成球状的混合物。这种制品的体积重量为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，吸收油的能力为 $0.97\text{g}/\text{g}$ 。这种轻质物体能浮在水上200多小时，吸收水面的油。

制氧气

空气与水的污染，一般涉及到有讨厌的化合物和（或）颗粒存在，但也可能由于缺乏某种东西，好比氧气，而造成污染。江河湖泊缺氧，导致鱼类和植物迅速灭绝；住房附近的大气中如氧气不足，对人类来讲，起码感到不舒服，情况严重时还有危险。可利用沸石的吸附作用，廉价制造不同纯度的氧气流。根据Bavsei, Domine与Hay早期的工作表明，空气中的氮能被几种沸石矿物选择吸附，得出产品含氧高达95%。日本研究开发压力——旋转——吸附的工艺流程，并于1968年在大阪以北几英里的丰桥城投入生产，每小时制得 500m^3 95%的氧气，用于辅助熔炼作业。这套装置由三个塔组成，每个塔填装13吨酸洗发光沸石（日本秋田县Itado矿），在室温下操作，吸附——解脱——待机的周期为9分钟。据报导，在庞大的液化装置不能保证的情况下，这种工艺能与空气分馏竞争。日本还出售可移动的合订盒式的装置，为无窗户、通风条件差的饭馆，提供氧气的空气。大型装置用以为鱼孵化池，以及在活鱼运输过程中提供氧气。

基于沸石矿物选择吸附的性质而建立的氧气发生器，成本低，潜

在市场广阔，包括河、塘的通风；造纸及纸浆工厂下游水的再充氧，以控制污染；以及为二级污水处理发生氧气。后面这个用途，天然沸石可与价格贵得多的合成沸石直接竞争。目前若干工厂装置，用的是合成沸石，包括联合碳化钙公司的 LINDOX 工艺。它每天能够制造 30 吨 95% 的氧气，作为活化污泥装置的通风气体。这个工艺已成功用于工作容量小于 10Mgd 的污水装置。同合成 Ca-A 沸石在发生氧气方面的竞争，发光沸石看来是最好的天然沸石，但某些斜发沸石和菱沸石也似乎是有用的。Hagiwasa 发现把沸石转换为 Na-H 混合型，发光沸石对氮的选择性可提高。

在保护能源上的用途

煤的气化

为对付日益增长的世界能源需求，不论是化石燃料、核能、太阳能，还是迄今未开发能源，现代科学技术将推动开发新的工艺，或改进旧工艺使之更有效工作。新的或改进的技术工艺，总是要求有性能可与相匹配的新材料。天然沸石是一组“新材料”，在新能源开发或旧能源保护方面，毫无疑问将得到充分估计。除了它们能除去烟道气排出的 SO_2 （见上），因而允许高硫的煤用以发电，从某些沸石能选择吸附空气中的氮而制成实氧产品的能力判断，象煤就地气化这样的领域中，沸石处在前沿位置。美国的煤储量大约 25% 以上是深伏不能开采的煤层，如要利用就须地下气化。把空气鼓进矿层加速燃烧，但也产生大量的氧化亚氮和碳氢化合物，这些气体是危险的，而且难以处理。用常规液化法制得纯氧成本太高，宁可使用实氧空气。沸石吸附装置能制造出任何合乎要求浓度的氧气，价格比液化法低得多。用这种方式燃烧可以最优化，同时，在用纯氧燃烧系统中设备的腐蚀问题，也可减少到最低限度。

天然气的净化

虽然沸石在煤气化中的应用还是未来几年的事情，但从1968年天然沸石已成功地用以除去受污染或酸性天然气中的二氧化碳。NRG公司使用亚利桑那州Bowie矿区的天然沸石，研究一种压力——振动——吸附(p. s. a)工艺，以消除洛杉矶地区气井中高达25% CO_2 、 H_2S 和 H_2O 。从天然气缺乏和价格上升的情况论断，努力开发至今尚未回收的资源变得越来越重要。1975年该公司开办一个甲烷回收与净化工厂，处理南加利福尼亚州Polos Verde环境卫生堆放场有机物腐烂产生的气体。未经处理的气体含有约50% CH_4 和40% CO_2 ，通过两个预处理管，除去水份、硫化氢、硫醇等，然后将干燥气体导入三个平行的吸附柱，内装小球形菱沸石/毛沸石矿物， CO_2 为 p. s. a 工艺消除。每天大约能制造一百万立方呎符合煤气规格的甲烷，输入煤气管道使用。

早已知道堆放场能产生甲烷气，通常由于 CO_2 含量过高，这种气体不能有效使用。沸石吸附工艺除去 CO_2 ，从而提高气体的 BTU (英国热量单位) 值，表示在此领域中的重大突破。它们还将揭开许多附带的低级甲烷资源的用途，象城市污水处理，固态废物烧成灰的装置，以及消化畜牧场粪便时所产生的甲烷气体。这些气体不但 BTU 值低，限制它们的应用，还由于 H_2S 及其它酸性组份存在，对阀门及泵的严重腐蚀。沸石吸附除去这些污染气体。

Goepfner 与 Hasselmann 估计，消化 100 加仑城市污水能制造 2.7 立方呎 70% 的甲烷气。这种不纯的产品一般用作蒸发器或操纵抽气机的热源，但这些用途倾向于无效，而且往往损坏装置。假如 CO_2 和 H_2S 杂质能从气体中除去，就能制得 1000 BTU 的产品。动物废物消化形成的甲烷气体，如果其中的 CO_2 能被除去，由此提

高BTU值，同样也是一种潜在的能源。Geohhner和Hasselmann还认为，全美国目前围栏的一千二百万头牛，每天拉出五亿磅的粪便，能制造出十亿立方呎700BTU的甲烷。这方面gewell也指出，纽约州典型的奶牛场，每户六十头母牛，其有机废物消化所制得的甲烷，要是面里的杂质能被除去，相当于该农户所需的全部化石燃料。

Kispest等人试验用城市固体废物制造甲烷气。认为如用细菌消化——很象绝氧处理污泥，制得纯 CH_4 每千立方呎的成本在2.09美元左右。上述工艺中的关键步骤是，从50-50的甲烷——二氧化碳产品中，分离除去 CO_2 。沸石吸附似乎可与第一流的一乙醇胺吸附竞争，实际成本可较低。

太阳能的应用

沸石也可在太阳能领域中做贡献。利用太阳能的详细方案，通常由于缺乏有效的热转换器而受到阻碍。过去几年，得克萨斯大学和麻州工学院使用天然菱沸石和斜发沸石吸收与释放太阳辐射热，用于空气调节和水加热，已取得相当大的成就。沸石白天脱水，夜间吸水，结果每磅沸石交换热量几百BTU，足够小建筑物变凉，Tchernev估计，一吨沸石，在太阳面板延展200平方呎的屋顶表面上，将产生一吨的空调。与其它吸收物质相反，结晶沸石极端非线性等温吸附，使冷却效率有可能大于50%。假如继续的实验支持这些初始的结果，那么在太阳能的应用上，将为天然沸石开辟每年几百万吨的市场。

除了在有油气田怀疑的古环境，天然沸石给勘探设计提供有价值的信息外，在商业的提纯和生产方面，表现出潜在用途。在吸附和催化用途上，天然沸石通常不能与某些合成分子筛竞争，因为它们内在孔径和交换容量较小，铁杂质使很多反应中毒。但某些天然沸石有其特殊用途，发光沸石、菱沸石以及斜发沸石，一般能经受在严峻的

性环境中连续循环处理。並成功地用以除去气态碳氢化物中的水分和二氧化碳。联合碳化钙公司宣称，突含亚利桑那州Bowie矿菱沸石的AW-500产品，在重整氢的干燥、氯气的干燥，在氯化与氟化碳氢化合的提纯，以及在副产品氢气流中除HCl是有效的。Ohtani等人指出，改型的发光沸石，在碳氢歧化作用中可做为转换催化剂。

Mobil R&D公司最近研究选择性形成工艺，使用内华达州Jerrey Valley的毛沸石/斜发沸石矿物衍生的催化剂。Neel等人报告，在碳氢催化重整时，毛沸石可用作载体。Nikolova与Ivanov指出，一种比利时的斜发沸石，对烯烃加氢作用有潜力。Schenzer, Vaughan及Albers最近专利了一种由H-Y沸石与H-镁碱沸石混合物组成的碳氢裂化催化剂，镁碱沸石是来自内华达州的Lovelock。1970年以来发表若干篇有关匈牙利Tokaj的斜发沸石在裂化、异构化、加氢作用，烷基化及聚合方面做为催化剂潜在用途的论文，全部利用H型沸石。

在农业上的应用

用作肥料

虽然在科技文献上很少出现，但在农业领域中应用沸石矿物的兴趣在增长。多年来日本农民使用天然沸石来调节土壤的水份，控制动物粪便的恶臭，以及施在地里试图中和土壤的低PH值。根据它们离子交换容量大和保持水份的能力，已广泛用作土壤的调节剂。为了这个目的，还出口少量吨数的沸石到台湾。在日本还利用斜发沸石离子交换的选择性制造化学肥料，通过缓慢释放铵离子，提高土壤保持氮的能力。Nishita和Haug证明沸石的捕捉离子能力，加沸石到被 Sr^{90} 污染的土壤，结果表明，被植物吸收的锶明显减少。Fuji报导，天然沸石和肥料同时加到土壤，其中Cd、Pb、Zn和Cu等重金

= 10 =

属可被离子交换，因而阻止它们从土壤运动到食物链，对重金属离子表现有很高选择性的斜发沸石及其它沸石，发现可以做为净化剂，以清除由于施加处理厂或工业污水中的污泥而给土壤污染上所不希望的物种。已报导的典型处理厂的淤泥中，重金属的中间值为 31ppmCd 1230ppmCu, 830ppmPb, 2780ppmZn。沸石添加剂也许为安全处理和利用每年数量不断增长的污水淤泥问题提供线索。

做除草剂、杀虫剂的载体

与它们合成的对应物相似，天然沸石的高离子交换容量，高吸附容量，是除草剂和杀虫剂的有效载体。Yoshinaga 等人发现斜发沸石是 benzylphosphorothioate 的极好载体，用以抑制水稻茎的枯萎。Hayashizaki 与 Tsuneji 研制的一种石灰/氮杀螨剂，效果良好。

动物的营养物

1965 年以来，日本进行以斜发沸石和发光沸石作为牲畜辅助饲料的试验。在猪、鸡以及反刍动物的普通饲料中，掺入高达 10% 的沸石，结果是饲料的转换值及动物总的健康水平都有效地提高。Onagi 发现用含 10% 斜发沸石的饲料喂养的来亨鸡，长得与用普通饲料喂养的一样重。鸡的成活率及蛋产量都没有不利的反应。而且，试验鸡的粪便水份少于 27%，使得粪便更容易清理。Arscott 发现，供做烤鸡用的雏鸡，用含 5% 斜发沸石的饲料喂养两个月，增长体重虽比用普通饲料喂养的轻，但其平均饲料转换值（所得重量除以摄入的营养饲料）是相当高。更重要的意义在于这样的事实，在实验期间，48 只实验鸡一只也没有死，反之，有 3 只喂对照饲料，2 只喂抗生素 + 对照饲料的鸡死亡。

Kondo 与 Wagai 用猪作试验，得到相似的结果。他们发现用

用含5%斜发沸石的饲料喂养的猪，比普通饲料喂的要重25%。不但没有发现中毒或不利反应，相反，饲料中沸石的存在似乎明显的有助于动物的健康。根据Torii的工作，用含6%斜发沸石的饲料喂的猪，其死亡率和偶然疾患，要比日本大型养猪设备中的对照试验猪明显下降。腹泻及其它肠道疾病大大减少。显然，沸石食物的活力效果还可以从母体转移给后代。Torii报告，每天喂600克斜发沸石的母猪，生下小猪的35天断奶期的成长率，要比对照猪高65~85%。另外，试验组的小猪几乎不受腹泻的侵扰，而对照组的小猪却受腹泻的严重折磨，阻止其正常生长。

奥立冈州大学领导类似的研究，用含5%斜发沸石（加利福尼亚Hector矿层）的饲料喂小猪，虽然成长率增加甚少，但接受沸石饲料的猪腹泻疾病减少很多。近来使用大剂量的Prophylactic抗菌素以控制肠道疾病，其结果在小猪断奶后死亡率很高（未经核对）。如果联邦规定禁止使用，就必须找出其它手段。天然沸石也许是这个问题的答案。天然沸石在饲料与抗菌现象中的真正功能还不清楚，留待生理学及生物化学认真研究。斜发沸石的铵选择性，可认为是动物消化系统的氮贮存室，让消化食物所制得的铵离子，在制造动物蛋白质时缓慢释放出来，更有效的利用它。沸石的微粒还可刺激胃壁及肠道，导致动物制造更多的抗体，由此阻止象腹泻这些疾病。

试图在非蛋白质氮化物(NPN)，象尿素或利尿剂，加到牛、绵羊的饲料，减少高浓度 NH_4^+ 的毒性反应。White与Ohlrogge把天然的和合成的沸石导入试验动物的瘤胃，由NPN催化分解产生的铵离子，立刻离子交换进入沸石的结构，並在那里保持几个小时，直到进入瘤胃的唾液中的钠离子的再生作用，把它释放出来。这样逐步释放铵离子，使瘤胃的微小菌继续合成细胞蛋白质，使子受到动物的

消化系统。沸石可做成多孔的丸剂或碎成细末拌在普通饲料中吃进去，发现天然菱沸石和斜发沸石都是有效的。尽管合成沸石 F 的效果最好，考虑其可能价格是每磅一美元左右，如果它们变为有用的商品，某些对铵离子有选择性的天然沸石，如斜发沸石，似乎对这种用途特别有用。每磅价值几便士的天然沸石，可做为普通饲料的一部分喂养牲畜。

在同一研究领域，Kondo 等人发现，沸石加进饲料，刺激小牛的食欲，增加消化能力以提高其生长率。Watanabe 等人用含 2% 斜发沸石的饲料，喂养 6 头阉牛，历时 329 天，获得重量或饲料转换值，与对照组的牛差异很小，但试验的小阉牛体形稍大，杀出的肉质好，差异反映在比喂普通饲料的牛大 20% 的效益。腹泻及其它肠道疾病在试验牛中也较少见。可惜在试验中没有利用更大剂量的沸石。早些时候美国的试验，家畜饲料中掺进高到 40% 的粘土，无不利反应。

动物污物的处理

伴随世界范围内对食品中动物蛋白质要求的增长，出现若干大问题。最重要的问题是，如何处理每个国家每天农场及饲养圈里所产生的山一样的污物。仅在美国每年家畜制造十亿多吨固体污物和差不多四亿吨液体污物。堆积如此众多的污物，对人类、同样也对牲畜造成严重的健康问题，并且是这个地区江河的重要污染源。由于我们日益依赖化学肥料，留在粪便中大量未消化的蛋白质，代表一种有价值的资源，而现在大部份浪费掉。天然沸石在处理粪便的若干方面有潜在用途，包括：(1)减少粪便的恶臭；(2)控制水份便于清理；(3)净化由于这些污物厌氧性消化作用所产生的甲烷气。

大型禽舍中半流质粪便，通常散发出一股臭气，对农场工作者以及鸡本身都是不舒服的。很多鸡受氨和硫化氢毒气烟熏，影响呼吸道

疾病。其共同结果是降低蛋产量。Torii 报导日本每年有 100 吨斜发沸石用于鸡舍。沸石或且与粪便混杂，或且把它包在盒子里，吊在天花板上。这两种方法都是为了除去氨，以增加产蛋量。Onagi, Kondo 以及 Wagai 用沸石分别加到鸡和猪的饲料，得到类似的结果。每月用 25 吨斜发沸石铺在 Sapporo 猪场的地上，以吸收尿及其它液体污物，据说这个猪场干燥清洁，臭味相当少。Komaki 革新天然沸石处理动物粪便的用法，鸡粪与沸石和硫酸亚铁相混，硫酸亚铁阻止粪便的发酵与分解，而沸石规定这种化学物的吸湿性，吸收粪便产生的氨。这种混合物干燥，可作为无臭肥料，或者作为家禽、鱼、家畜的高蛋白质无臭饲料。在日本已成功地替代猪、家禽及食用鲤鱼的 20% 普通饲料。

鱼塘养殖上的应用

鱼塘养殖业不会在美国，也不会和其它很多国家成为第一位的食品工业。但世界上对蛋白质的需求不断增长，在未来的岁月里，会有越来越多的鱼产品达到餐桌上或作为饲料。虽然某些国家的先进农民开始懂得，每英亩土地养殖鲶鱼或鳊鱼比种植小麦或水初钱赚得多，但养鱼是一项复杂的行业，鱼塘的化学与生物的环境必须始终保持在狭窄的范围之内。发现天然沸石在控制这些环境条件是有价值的物质，有更多的鱼孵化池变为能自制反复使用水的装置。天然沸石有相当大的市场可发展。

用法与污水处理厂用以提取铵态氮的方法相似，Konikoff 和 Johnson 与 Sieburth 指出，斜发沸石除去循环养鱼装置中的铵离子是有效的。铵离子是鱼塘中毒性最大的新陈代谢物，其浓度超过几个 ppm，对鱼就极端有害，在贫氧环境下，这样的浓度可导致鱼鳃组织的破坏，招致各种鳃的毛病，从而降低其成长率。1973 年六

俄勒冈州新港附近孵化池进行试验的未发表报告指出，在再循环装置中产生的每升含 $0.34 \sim 1.43 \text{ mg}$ 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，通过斜发沸石离子交换柱，有 $97 \sim 99\%$ 被除去。Peters 和 Bose 证实这些结果并发现：用沸石离子交换除去水箱中循环水的铵。在做实验的四星期中，鲑鱼仍然极为健康。他们推断，利用斜发沸石的选择性离子交换，对体系中温度及化学的微小变化有高度敏感的生物氧化过程，可能有重大改变。目前俄勒冈州新港的 Becken 工业公司与美军工兵，联合研究一种理想的孵化水反复使用的净化装置。此装置结合沸石离子交换除去氨态氮。设计能处理浓度为 $20 \sim 30 \text{ ppm}$ 的 $\text{NH}_3\text{-N}$ ，流速为 $10 \sim 15 \text{ Mg d}$ 。200 多个有代表性的鱼孵化池正在西北太平洋运转。

得克萨斯州的 Jungle 实验室，正研究使用斜发沸石离子交换，在孵化水以及鱼运输作业中除氨的装置。过剩的铵离子损害头脑，通常导致不育，阻碍发育，死亡率高。他们还设计利用被扔掉的弹药筒和过滤器，内装粒状斜发沸石，用以调节家用水中，以及将捕到的热带鱼运到爱好者那里所用的水箱中氨氮的含量。美国鱼类及野生动物服务机构，研究用相似的方法，除去水槽车再循环中的氨，将得克萨斯州水沟的鲑鱼运送到亚利桑那州科罗拉多河。最近大概有 3500 磅，长 $8 \sim 10$ 吋的鱼，用 12000 加侖水运输 (2.2 磅/立方吋)。假如鱼粪及饲料废物所分解的铵离子能被萃取，那么这个卡车运鱼的数字可以翻番。

Slone 等人在垂直水道装置，使用天然沸石离子交换，除去再循环水中的氨氮。七个月后，经生物过滤可获得生物量为 7 磅/立方呎 的鲑鱼。加利福尼亚州 Hecton 矿的斜发沸石，很容易保持 $\text{NH}_4\text{-N}$ 浓度在 5 mg/l 。

以上面讨论的使用天然沸石的沸石吸附装置，最近已在日本应用，

並在养鱼及活鱼运输的通风中提供氧气。每小时能产生15升50%O₂的小型发生器，已由Koyo开发有限公司制造。据说鲤鱼和金鱼养在通氧的水中，生活更活跃，食欲更大。使用天然沸石做鱼的饲料，进行一点研究。上面讨论的实含蛋白质混合物的鸡粪、硫酸亚铁和沸石，在日本拿去喂鲤鱼，无不利反应。将斜发沸石加进动物饲料，猪、鸡、牛的粪便臭气变得很小。把天然沸石掺在普通的鱼饲料，在使用循环水的封闭水箱或大型贮蓄装置中，集结的氨似乎要减少。这种可能性尚待调查。

Anaki和Honda发现沸石凝灰岩能除去鱼加工场中蛋白质分解的臭味。含有大量氨、挥发胺、硫醇和醋酸的气体，可通过加热250-400°C的粒状沸石柱进行净化。

在采矿和冶金上的意义

帮助探矿

最近日本的研究表明，在蚀变凝灰岩中的沸石实集体，不仅能描述某矿床的形成条件，而且还可作为勘探手段，特别是覆盖层很厚的地区。Yoshida与Utada, Utada等人指出，在晚第三纪绿色凝灰岩地区的沉积物中，围绕黑矿型矿化作用的实含方沸石接触变质带在主矿床附近最厚。受到Aoki关于在碳酸钠溶液中，斜发沸石转变为方沸石试验结果的支持，他们认为热液蚀变迭加在沸石蚀变基础上，而沸石蚀变较早，发生在海相凝灰岩成岩作用期间。因此这些岩石中方沸石蚀变厚度，可作为寻找深部矿体的线索。

在日本Katayama等人还认为，Gifu县靠近Tono中新世凝灰质砂岩中存在片沸石/斜发沸石是引起铀实集的原因。推测地下水中的氧化态铀吸附在沸石上，有些地区含铀高达0.9%，尽管还需要做相当多的实验，这些研究认为可利用率，以低浓度加工溶液