

Zeolithbildung aus Flugasche

H. Höller, U. Wirsching

Die Kenntnisse aus der natürlichen und experimentellen Zeolithbildung lassen den Schluß zu, daß Si-Al-haltige Industrierückstände mit einem kleinen Si/Al-Verhältnis - wie z.B. Flugasche - geeignete Ausgangssubstanzen für die Herstellung SiO₂-armer Zeolithe sein müßten.

Die Begründung, die Flugasche als Rohstoff für die Herstellung von SiO₂-armen Zeolithen zu verwenden, ist

- 1) Flugaschen sind ein SiO₂-armes, Al-haltiges Abfallprodukt, das in großen Mengen anfällt. Sie werden zwar auf sehr vielfältige Weise verwendet, aber bisher kaum als Ausgangsstoff für die Herstellung technisch nutzbarer Phasen, wie z.B. Zeolithe.
- 2) SiO₂-arme Zeolithe besitzen aufgrund ihres kleinen Si/Al-Verhältnisses eine große Ionenaustauschkapazität und eine hohe Selektivität für Moleküle mit Dipolmoment. Außerdem haben sie ein großes Porenvolumen. Aus diesen Gründen sind SiO₂-arme Zeolithe von großer technischer Bedeutung.

Industriell sind bisher hauptsächlich rein synthetische aber auch natürliche Zeolithe im Einsatz. Darüberhinaus gewinnt die Zeolith-Herstellung aus natürlichen Rohstoffen an Bedeutung. Die von uns vorgeschlagene Möglichkeit ist nun, Zeolithe nicht nur aus natürlichen Rohstoffen, sondern auch aus künstlichen Si- und Al-haltigen Abfallprodukten herzustellen. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es somit, zu untersuchen, unter welchen Bedingungen SiO₂-arme Zeolithe im Hinblick auf eine industrielle Erzeugung aus Flugasche hergestellt werden können. Aus diesem Grund ist vor allem die Zeolithbildung bei niedrigen Temperaturen zu berücksichtigen.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde die Elektrofilterasche aus dem Dampfkraftwerk Voitsberg (Steiermark), in dem Braunkohle aus Bärnbach verfeuert wird, als Ausgangssubstanz verwendet.

Der Hauptanteil der benutzten Flugasche ist röntgenamorphes Glas. Daneben konnten an kristallisierten Phasen Quarz, Haematit, Magnetit, Mullit und Feldspat festgestellt werden. Die chemische Zusammensetzung der Fraktion <0,2 mm ist:

SiO ₂	~ 50,0 Gew.-%
Al ₂ O ₃	~ 30,5
Fe ₂ O ₃	~ 7,0
MgO	~ 1,5
CaO	~ 4,5
Na ₂ O	~ 0,5
K ₂ O	~ 2,5
H ₂ O	~ 3,5

Für die Umwandlung in Zeolithe ist dabei vor allem der Si- und Al-Gehalt von etwa 50 Gew.-% SiO₂ und 30,5 Gew.-% Al₂O₃ von Bedeutung. In den Versuchen wurde die Fraktion <0,2 mm, analysenfein gemahlen, eingesetzt, da in der Fraktion >0,2 mm der Restkohlenanteil stark angereichert ist. Die Fraktion <0,2 mm macht etwa 89 Gew.-% der Flugasche aus.

Als einwirkende Lösung wurde Natrium- und Kaliumhydroxidlösungen mit Konzentrationen von 0,1 m - 5,0 m sowie 0,1 bzw. 1,0 m NaCl-, KCl-, CaCl₂-Lösungen und weiters Mischungen aus diesen Lösungen verwendet.

Die untersuchten Umwandlungstemperaturen lagen im Bereich von 50°C - 250°C, wobei vor allem den niedrigen Temperaturen im Hinblick auf eine großtechnische Zeolith-Herstellung Beachtung geschenkt wurde.

Die experimentellen Untersuchungen zur Zeolithbildung aus Flugasche ergaben folgende allgemeine Ergebnisse:

- I - Folgende verschiedene Zeolithe bildeten sich aus der Flugasche Voitsberg bei den untersuchten Versuchsbedingungen:

Analcim

Chabasit: K-Chabasit (Zeolith G), Na-haltiger Chabasit

Faujasit: Na-betonter Faujasit (Zeolith X)

Zeolith F

Zeolith J

Zeolith M

Zeolith P: Na-P_c; Na-P_{sc}, Na,K-P, Ca,K-P_t, Ca,Na-P_t, Ca-P_t

Phillipsit: K-Phillipsit, Na-K-Phillipsit, Na-Phillipsit

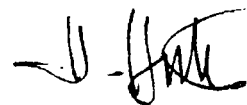
Zeolith HS

Nephelinhydrat I und II

- Die meisten der beobachteten Zeolithe, die von technischer Bedeutung sind, können bei Temperaturen bis zu maximal 150°C im geschlossenen System hergestellt werden.
- II - Mit Hydroxid-Lösungen bilden sich Zeolithe wesentlich leichter und vor allem bei niedrigeren Temperaturen als mit den entsprechenden Chlorid-Lösungen:
Mit NaOH- und KOH-Lösungen beginnt die Zeolithbildung bei 50° bzw. 75°C,
mit NaCl-Lösungen beobachtet man dagegen eine Zeolithbildung erst bei 200°C, während mit KCl-Lösungen überhaupt keine Zeolithe entstehen.
Unter der Einwirkung von CaCl₂-Lösungen kommen Zeolithe nur untergeordnet vor.
- Vergleicht man den Einfluß von NaOH- und KOH-Lösungen, so treten mit NaOH-Lösungen Zeolithe bereits bei 50°C auf und zwar bei Konzentrationen ab 0,5 m. Mit KOH-Lösungen wird ab 75°C eine Zeolithbildung beobachtet, allerdings ist eine mindestens 2,0 m Lösung notwendig.
- III - Experimentelle Untersuchungen im offenen System führen zum Teil zu anderen Ergebnissen als solche im geschlossenen System: (1) Es können Zeolithe gebildet werden, die im geschlossenen System nicht auftreten; (2) Im Laufe der Zeit können die ursprünglich gebildeten Zeolithe durch andere ersetzt werden.

- Die Bildung unterschiedlicher Zeolithe im Laufe der Umwandlung in einem offenen System kann dahingehend interpretiert werden, daß der zuerst gebildete Zeolith das Ausgangsmaterial für den darauf folgenden Zeolith ist.
- . IV - Morphologie und/oder Modifikation einiger bestimmter Zeolithe (z.B. Zeolith P, Phillipsit, Chabasit, Analcim) werden durch die Bildungsbedingungen - Temperatur, Lösungsschemismus und -konzentration, Zahl der Lösungswechsel im offenen System - beeinflußt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Flugasche Voitsberg eine ideale Ausgangssubstanz für die Herstellung SiO_2 -armer Zeolithe ist.


M. Wirsching

1983

Herstellung von Zeolithen aus Flugasche

Zeolithe werden weltweit in zunehmendem Maße auf den verschiedensten Gebieten verwendet, z.B. Ionenaustausch, Molekültrennung, Entfernung von Schwermetall- und Ammoniumionen sowie radioaktivem Cs¹³⁷ und Sr⁹⁰ aus Abwässern, Trocknung von Gasen, Entfernung von Stickstoffoxiden und SO₂ aus Abgasen, Waschmittelherstellung, Zuschlagstoffe in der Zementherstellung, Düngemittelindustrie, Zugabe zu Futtermittel und Medikamenten in der Viehzucht.

Bisher wurden vor allem synthetische (aus chemischen Reinsubstanzen hergestellte) Zeolithe und auch natürliche Zeolithe verwendet. In zunehmendem Maße wird auch die Erzeugung von Zeolithen aus natürlichen Substanzen (Gesteinsgläser usw.) diskutiert.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Herstellung von Zeolithen aus industriellen Abfallprodukten, wie z.B. Flugasche.

Die Nutzung von Flugaschen wird zwar auf vielfältige Weise versucht, ihre Verwendung als Ausgangssubstanz zur Herstellung von Zeolithen unter der Einwirkung temperierter Lösungen, wurde aber bisher in Europa noch nicht untersucht.

Bisherige, von uns durchgeführte Experimente haben gezeigt, daß eine große Anzahl von Zeolithen aus Flugaschen hergestellt werden können.

Ziel der experimentellen Untersuchungen ist daher

- 1.) Welche österreichischen Flugaschen (z.B. aus Voitsberg) sich am besten eignen;
- 2.) Unter welchen Bedingungen Zeolithe aus diesen Substanzen am günstigsten erzeugt werden können, vor allem im Hinblick auf eine möglichst niedrige Bildungstemperatur und eine möglichst niedrige Reaktionszeit;
- 3.) Für welche Verwendungszwecke diese durch Umwandlung von Flugasche erzeugten Zeolithe geeignet sind.

Für diese experimentellen Untersuchungen ist die Zusammenarbeit mit der Industrie aber auch mit Fachleuten auf dem Gebiet der Zeolithe unerlässlich, um geeignete Ausgangssubstanzen zu finden und um gezielt technisch wichtige Zeolithe zu erzeugen. Für die Untersuchung der Zeolitheigenschaften und die Optimierung ihrer Eigenschaften ist die Zusammenarbeit mit anderen Instituten unbedingt erforderlich.