

ZUR TECHNISCHEN VERWENDUNG DER ZEOLITHE

Ulrike Wirsching

Institut für Technische Geologie,
Petrographie und Mineralogie
Technische Universität Graz

Zeolithe haben in den letzten Jahrzehnten auf sehr vielen Gebieten große Bedeutung erlangt. Es werden dabei natürliche und synthetische Zeolithe, die in der Natur nicht vorkommen, verwendet.

Die Verwendung der Zeolithe beruht auf ihrer speziellen Struktur, die - je nach Zeolith - Hohlräume und Kanäle unterschiedlicher Größe beinhaltet, die mit Kationen und Wassermolekülen besetzt sind. Beide haben eine beträchtliche Bewegungsfreiheit, sodaß ein reversibler Ionenaustausch sowie eine reversible Dehydratation möglich ist. Die Hohlräume, die nach dem Wasserverlust entstehen, besitzen eine große spezifische Oberfläche, wodurch eine reversible Adsorption von Molekülen, die klein genug sind, um in die Kanäle zu gelangen, möglich ist (MUNSON, SHEPPARD, 1974).

Hier soll nur ein kurzer Überblick über die Anwendung der natürlichen Zeolithe gegeben werden (vgl. z.B. MUMPTON, 1973, 1977; MUNSON, SHEPPARD, 1974; SMOLKA, SCHWUGER, 1978; TSCHERNEV, 1978; CLARKE, 1980; cum lit.). Künstliche, aus natürlichen Ausgangssubstanzen erzeugte Zeolithe haben ähnliche Eigenschaften (Schwankungen in der Zusammensetzung, Beimengungen anderer Mineralphasen) und damit ähnliche Verwendungsmöglichkeiten.

Die Ionenaustauschfähigkeit der Zeolithe wird auf sehr vielfältige Weise genutzt, z.B.:

- Zur Entfernung von Schwermetallionen aus Abwässern, wobei vor allem Klinoptilolith verwendet wird.
- Zur Entfernung von Ammonium-Ionen aus Abwässern, wozu ebenfalls Klinoptilolith geeignet ist.
- Zur Bodenverbesserung werden Zeolithe allein oder zusammen mit Düngemitteln angewendet. Die Zeolithe bedingen eine allmähliche Abgabe von Ammonium, Stickstoff und Kalium an den Boden. Dadurch wird eine Auslaugung durch Wasser verzögert, sodaß die Nährstoffe länger im Boden bleiben. Ebenso ermöglichen sie eine langsame Abgabe der wichtigen Elemente, Eisen, Kupfer, Zink, Mangan und Kobalt an den Boden. Auf der anderen Seite verhindern sie, daß unerwünschte Kationen, z.B. Schwermetalle wie Cadmium, Blei und Zink in die Pflanzen und damit in die Nahrungsmittelkette gelangen.
- Zur Entfernung von radioaktivem Cs¹³⁷ und Sr⁹⁰ aus radioaktiven Abfällen. Dabei hat sich gezeigt, daß vor allem Klinoptilolith für die selektive Aufnahme geeignet ist.

Auch ein umgewandelter vulkanischer Tuff der Eifel, BRD, der Chabasit und Phillipsit enthält, wird unter dem Namen "Filtrolit" seit einiger Zeit für die Entfernung von Cs¹³⁷ aus Abwässern verwendet. Ebenso wird der Zeolith-reiche Neapolitanische Gelbe Tuff von Neapel, der ebenfalls vorwiegend Chabasit und Phillipsit enthält, zur Entfernung von Caesium und Strontium und zu deren Lagerung genutzt.

- Zeolithe werden in zunehmendem Maße bei der Waschmittelherstellung benötigt.

Zeolithe werden als Weichmacher dem Waschmittel zugegeben, um das bisher verwendete Natriumtripolyphosphat zumindest teilweise zu ersetzen. Das Phosphat soll soweit wie möglich ersetzt werden, da die großen Phosphatmengen in den Flüssen (Hauptlieferanten sind Abwässer, Düngemittel und Waschmittel) zur Algenbildung, dadurch zur Sauerstoffverminderung und in der Folge zur Eutrophierung der Wässer führen.

Zeolithe wirken im Gegensatz dazu günstig:

Im Waschprozeß nehmen sie durch Ionenaustausch Calcium auf, adsorbieren Schmutzbestandteile, wie Farbstoffe und Pigmente, und wirken als Substrat für die Deposition schwerlöslicher Salze.

Weiters wirken sie günstig bei der Abwasserreinigung (Aufnahme von Schwermetallen) und bei der Weiterverwertung der Klärschlämme.

Bisher werden hauptsächlich synthetische Zeolithe verwendet, doch sind auch natürliche Zeolithe, die Calcium aufnehmen, verwendbar. Bisher zeigte sich, daß Faujasit am besten geeignet ist.

Auf den Adsorptionseigenschaften der Zeolithe beruht ihre Verwendung auf folgenden Gebieten, z.B.:

- Zur Sauerstoff-Stickstofftrennung und damit zur Sauerstoffgewinnung aus der Luft. Als besonders geeignet erwies sich Mordenit, doch sind auch gewisse Klinoptilolithe und Chabasite geeignet.
- Bei der Verwertung der Sonnenenergie sind Zeolithe als Wärmeaustauscher hervorragend geeignet. Sie stellen eine einmalige Gelegenheit für ein Festkörper-Gasadsorptionskühlsystem dar, da sie extrem nichtlineare Adsorptionsisotherme aufweisen. Verwendet werden Klinoptilolith und Chabasit als feste Adsorber und Wasserdampf als Gas.
- Zur Trocknung von Gasen.
- Zur Entfernung von CO₂ und H₂S aus Gasen und verunreinigter Luft, wobei Ca-ausgetauschter Chabasit geeignet ist.
- Zur Adsorption von Stickstoffoxiden wird Mordenit, Chabasit und Erionit verwendet.
- Zur Entfernung von SO₂ aus den Abgasen von Öl- und Kohlekraftwerken werden Mordenit und Klinoptilolith eingesetzt.
- In der Petrochemie finden Erionit und Chabasit Anwendung, da sie Kohlenwasserstoffe selektiv adsorbieren.

Aufgrund der großen spezifischen Oberfläche sind Zeolithe gute Katalysatoren und Katalysatorträger. Neben der großen Oberfläche spielen dabei die lokal hohe elektrische Feldstärkendichte der Ladung des Aluminiumsilikatgerüsts und der Gegenionen sowie Säureplätze auf dem Gerüst eine Rolle.

Weitere Verwendungsmöglichkeiten der Zeolithe sind:

- Zeolithisierte vulkanische Tuffe haben meist eine geringe durchschnittliche Dichte, eine hohe Porosität und eine feinverfilzte Struktur. Meist sind sie sehr leicht und sind einfach in Bausteine zu sägen oder zu schneiden. Deshalb werden sie schon seit etwa 600 v. Ch. in vielen Teilen der Erde als Bausteine verwendet.
- Zeolithisierte Tuffe werden als Zuschlagstoffe für Zement verwendet - wobei sie als Silizium- und Aluminiumlieferant wirken - , da sie leicht mit Calciumoxid reagieren und hydratisierte Ca-Silikate und -Aluminate bilden. Besonders geeignet sind sie zur Herstellung hydraulischer Zemente.
Es werden Tuffe verwendet, die z.B. Chabasit und Phillipsit (Gelber Neapolitanischer Tuff) bzw. Chabasit, Phillipsit und Analcim (Laacher Vulkangebiet, Eifel) enthalten oder die reich an Klinoptilolith sind wie die zeolithisierten Aschentuffe von Tehachapi, Kern County, Kalifornien.
- Wie Perlit und andere vulkanische Gläser können auch Zeolithe gebläht werden und als Leichtzuschlag für Zement und Beton verwendet werden. Klinoptilolith, der meist verwendet wird, expandiert zwar erst bei Temperaturen von 1200° bis 1400°C gegenüber einer Temperatur von 760°C, die bei den anderen Materialien notwendig ist, doch ist geblähter Klinoptilolith fester und gegen Abrieb widerstandsfähiger als die anderen Blähprodukte.
- In der Papierindustrie wird - vor allem in Japan - Klinoptilolith als Füller verwendet, wobei das Papier Vorteile im Vergleich zum mit Kaolinit hergestellten Papier aufweist.
- Im medizinischen Bereich wird Klinoptilolith in Fluorid-haltiger Zahnpasta verwendet, wobei es als Poliermittel dient und gleichzeitig mehr Fluor in anionischer Form hält.
- Eine immer größer werdende Bedeutung erlangen die Zeolithe in der Viehzucht. Vor allem in Japan, wo man schon lange Zeolithe dem Futter für Hühner, Schweine und Rinder hinzugeben hat, werden seit einiger Zeit Versuchsreihen durchgeführt. Dabei zeigt sich, daß die Tiere bei einer Zugabe von einigen Prozenten Zeolithe (Klinoptilolith) zum Futter schneller wachsen und im allgemeinen gesünder sind. Weiter wird die Geruchsbildung verringert.

Am Institut für Technische Geologie, Petrographie und Mineralogie der Technischen Universität Graz werden seit einigen Jahren Experimente zur hydrothermalen Zeolithbildung aus natürlichen Ausgangssubstanzen durchgeführt (vgl. HÖLLER, 1970; HÖLLER et al. 1974; HÖLLER, WIRSCHING, 1978; HÖLLER, WIRSCHING, 1980; WIRSCHING, 1975, 1976, 1979; WIRSCHING, 1981).

Ausgangssubstanzen waren natürliches Rhyolithglas, Phonolithglas bzw. Basaltglas sowie Feldspat und Nephelin, aus denen folgende Zeolithe erzeugt wurden:

Analcim
Chabasit
Epistilbit
Faujasit
Gismondin
Heulandit
Klinoptilolith
Levyn
Mordenit
Natrolith
Phillipsit
Skolezit
Thomsonit
Wairakit.

Die durchgeführten Experimente zur Zeolithbildung - die z.T. auch großtechnisch durchzuführen sind - sind im Hinblick auf die Zeolith-Herstellung aus natürlichen Rohstoffen von Interesse.

Weiters liefern sie Hinweise, welche Abfallprodukte von ihrem Chemismus und/oder von ihrem Mineralbestand her als Ausgangsmaterial in Frage kommen, wie z.B. Flugasche.

Außerdem zeigen die durchgeführten Experimente auf, wie ungenügend zeolithisierte Gesteine veredelt und somit für bestimmte industrielle Zwecke eingesetzt werden können.

Neben der experimentellen Zeolith-Bildung aus natürlichen Ausgangssubstanzen werden industrielle Abfallprodukte zur Herstellung von Zeolithen verwendet. Dabei konnten aus Flugaschen bisher folgende Zeolithe erzeugt werden:

Analcim
Chabasit: Zeolith G, Na-, und Na,K-haltige
Chabasite
Faujasit: Zeolith X
Phillipsit: K-,Na- und Na,K-haltige
Phillipsite
Zeolith F
Zeolith HS
Zeolith J
Zeolith M
Zeolith P: Na-P, Na,K-P, Ca,K-P, Ca,Na-P,
Ca-P

LITERATUR

- CLARKE, G., Zeolites - take off for the tuff guys? - Industrial Minerals 149, 21-38 (1980)
- HÖLLER, H., Untersuchungen über die Bildung von Analcim aus natürlichen Silikaten. - Contr. Mineral. and Petrol. 27, 80-94 (1970)
- HÖLLER, H., WIRSCHING, U. u. FAKHURI, M., Experimente zur Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. - Contr. Mineral. and Petrol. 46, 49-60 (1974)
- HÖLLER, H., WIRSCHING, U., Experiments on the formation of zeolites by hydrothermal alteration of volcanic glasses in: SAND, L.B. and MUMPTON, F.A., Ed. Natural zeolites, occurrence, properties, USE, Pergamon Press, Oxford and New York, 1978, 329-336
- HÖLLER, H., WIRSCHING, U., Experiments on the hydrothermal formation of zeolites from nepheline and nephelinite in: REES, L.V., Ed. Proceedings of the fifth international conference on zeolites 1980, 164-170
- MUMPTON, F.A., Worldwide deposits and utilization of natural zeolites. - Industrial Minerals 73, 2-11 (1973)
- MUMPTON, F.A., Utilization of natural zeolites. - Mineralogical Society of America, short course notes 4, 177-204 (1977)
- MUNSON, R.A., SHEPPARD, R.A., Natural zeolites: Their properties, occurrences, and uses. - Minerals Sci. Eng. 6, 19-34 (1974)
- SMOLKA, H.G., SCHWUGER, M.J., Cleancing action of natural zeolites in detergens in: SAND, L.B., MUMPTON, F.A., Ed. Natural Zeolites, Pergamon Press, Oxford and New York 1978, 487-493
- TSCHERNEV, D.I., Solar energy application of natural zeolites in: SAND, L.B., MUMPTON, F.A., Ed. Natural Zeolites, Pergamon Press, Oxford and New York 1978, 479-485
- WIRSCHING, U., Experimente zum Einfluß des Gesteinsglas-Chemismus auf die Zeolithbildung durch hydrothermale Umwandlung. - Contrib. Mineral. Petrol. 49, 117-124 (1975)
- WIRSCHING, U., Experiments on hydrothermal alteration processes of rhyolitic glass in closed and "open" system. - N.Jb.Mineral. 1976, 203-213 (1976)
- WIRSCHING, U., Experiments on the formation of hydrothermal alteration products of nepheline. - N.Jb.Mineral. 134, 193-207 (1979)
- WIRSCHING, U., Experiments on the hydrothermal formation of calcium zeolites. - Clays and Clay Minerals, 1981).