©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

Ber. Inst. Erdwiss. K.-F.-Univ. Graz	ISSN 1608-8166	Band 9 Anhang	Graz 2004

UNTERSUCHUNGEN ZUM SCHWERMETALLKATIONENAUSTAUSCH VON ZEOLITHEN (EINE EXPERIMENTELLE STUDIE)

Anita SCHARNER, Ulrike BARTH-WIRSCHING,
Franz BERNHARD & Dietmar KLAMMER

Institut für Angewandte Geowissenschaften, Technische Universität Graz

Einleitung

Die Reinigung von mit Schwermetallkationen verunreinigten Abwässern und Böden ist eines der wichtigen Einsatzgebiete der Zeolithe. Diese Eigenschaft beruht auf der strukturbedingten und selektiven Kationenaustauschfähigkeit bestimmter Zeolithe für bestimmte Kationen. Für diesen Einsatzbereich werden sowohl natürliche als auch synthetische Zeolithe verwendet. Die Verwendung natürlicher Zeolithe hat gezeigt, dass ein 100%-iges Zeolithmaterial dabei nicht unbedingt erforderlich ist. Zeolithe, die durch Umwandlung Si-Al-haltiger natürlicher und künstlicher sekundärer Rohstoffe hergestellt werden können, sind aus diesem Grunde von höchstem wirtschaftlichen Interesse. Essentiell ist bei derart erzeugtem Zeolithmaterial, je nach Einsatzgebiet, die Art der Kationen, die bei der Austauschreaktion im Gegenzug zu den aufgenommenen Schwermetallen in Lösung gehen können.

Zielsetzung

Inhalt der Untersuchungen ist: 1.) Die Herstellung verschiedener Zeolithe aus Zeolith-Tuff, Flugasche und Blähperlit, wobei die Bildung möglichst Si-armer Zeolithe, welche ein hohes theoretisches Kationenaustauschvermögen besitzen, angestrebt wurde sowie K-haltige Zeolithe, die ein günstigeres Austauschverhalten gegenüber Grundwässer und Bodenlösungen zeigen. 2.) Die Untersuchung des Austauschverhaltens der erzeugten Zeolithprodukte für Chrom, Nickel, Kupfer, Zink und Blei aus Einzellösungen und Lösungsgemischen. Die Frage, welche Zeolithprodukte die Schwermetallkonzentrationen unter die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte (für Cr, Ni, Cu, Pb 0.5 mg/l, für Zn 1 mg/l) absenken können, stand dabei im Vordergrund.

Experimentelle Bedingungen

Die Zeolith-Herstellung:

Ausgangsmaterialien:

- Klinoptilolith-haltiger Tuff (40-45% Gew% Zeolith, Opalphase und XRD-amorpher Anteil je 20 Gew.%), Si/Al-Verhältnis 4.92;
- Flugasche (Braunkohlen-Elektrofilterasche des Dampfkraftwerkes Voitsberg), Si/Al-Verhältnis 1.47, Fe_2O_3-Gehalt 6.9 Gew.%;
- Blähperlit (Perlit aus Pàlhàza, Ungarn), Si/Al-Verhältnis 5.10.

Um die Si/Al-Verhältnisse der Ausgangssubstanzen an die Si-armer Zeolithe anzupassen, wurde Aluminium in Form einer Al-Folie zugegeben. Damit wird die Bildung hoher Zeolith-Anteile und Zeolith-Ausbeuten möglich.

Reaktionsbedingungen: $T \leq 100°C$, Atmosphärendruck.
Reaktionszeit: 7 h bis 120 h.
Konzentration der Lösungen: 1 N bis 7 N KOH, 1 N bzw. 2 N NaOH/KOH (1:2).
Zur Beschleunigung der Reaktion sowie zur besseren Homogenisierung des Ausgangsmaterials wurde bei vielen Versuchen der eigentlichen Umwandlungsreaktion eine Vorbehandlung mit hochkonzentrierten Lösungen oder erhöhten Temperaturen über 1 – 2 h vorgeschaltet.

©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

KCl wurde hinzugefügt, um seinen Einfluss auf den Zeolithanteil, die Zeolithgröße und die Bildungsgeschwindigkeit sowie auf die Eigenschaften von Zeolith F zu untersuchen.

Der Schwermetallkationenaustausch

Um das Austauschverhalten der erzeugten Zeolithmaterialien zu untersuchen, wurde jeweils 0.1 g Zeolithmaterial über 5 Minuten mit 40 ml Lösung geschüttelt.

Bei den Lösungen handelte es sich entweder um reine Cr-, Cu-, Ni-, Zn oder Pb-Lösungen mit einer Konzentration von 20 mg/l, hergestellt aus den jeweiligen Nitraten, oder um Lösungsgemischen aus je 20 mg/l mit den Zusammensetzungen Cr-Ni-Cu-Zn-Pb, Cr-Cu-Zn-Pb und Cr-Ni-Cu-Pb.

Die Untersuchung der Lösungen vor und nach den Austauschreaktionen erfolgte mittels ICP-AES.

Experimentelle Ergebnisse

Zeolith-Herstellung

Aus den genannten Ausgangssubstanzen und den Umwandlungsbedingungen konnten die Zeolith-Arten Zeolith F (Eddingtonit-Typ), Zeolith G (Chabasit-Typ) und Zeolith ZK-19 (Philipsit-Typ) sowie Mischungen aus Zeolith F + G und Zeolith G + ZK-19 hergestellt werden.

Zeolith W bildet sich bei den vorgegebenen Bedingungen nicht, da dieser eine Reaktion bei Temperaturen ≥ 100° C bei gesättigtem Wasserdampfdruck benötigt.

Die Notwendigkeit bzw. der Vorteil einer Vorbehandlung hängt vom verwendeten Ausgangsmaterial ab und von den Bedingungen bei der Umwandlungsreaktion.

Eine Vorbehandlung ist nicht notwendig wenn ein homogenes, reaktionsfreudiges, feinkörniges Ausgangsmaterial vorliegt, wie z.B. Blähperlitstaub. Empfehlenswert allerdings ist sie, wenn a) die Konzentration der Reaktionslösung niedrig sein muss, b) die Umwandlungstemperatur < 100° C ist und c) wenn Ausgangsmaterialmischungen verwendet werden. Notwendig ist eine Vorbehandlung bei der Verwendung von Ausgangsmaterialmischungen mit inhomogenen, weniger reaktionsfreudigen Materialien, wie z.B. Zeolith-Tuff und vor allem Flugasche.

Schwermetallkationenaustausch

Die Untersuchungen zum Austauschverhalten der erzeugten Zeolithprodukte für Cr, Ni, Cu, Zn und Pb in Lösungen mit jeweils nur einem Schwermetallkation zeigen, dass

- Zeolithprodukte aus F, G, F + G bzw. G + ZK-19 generell geeignet sind, alle oder einige der genannten Schwermetalle unter den jeweiligen Grenzwert zu senken;
- nicht nur monozeolithische Produkte, sondern auch Zeolithmischungen geeignet sind;
- die verschiedenen Zeolithe für die verschiedenen Schwermetallkationen eine sehr unterschiedliche Wirksamkeit aufweisen;
- der Einfluß des Si/Al-Verhältnisses der verschieden Zeolithprodukte auf den Austausch der verschiedenen Kationen unterschiedlich groß ist;
- die Restkonzentrationen wesentlich kleiner bzw. gleich gut bis besser sind als die, die nach dem zu Vergleichszwecken durchgeführten Austausch mit Lewatit (ein organischer Schwermetallkationenaustauscher) bzw. HAB-A-40 (100 Gew.% Zeolith A, Firma Degussa) gemessen wurde;
- Kupfer und Zink von allen erzeugten Zeolithprodukten mit Zeolithgehalten ab 65 Gew.% und Si/Al-Verhältnissen bis 1.6 (F, G, F + G) bzw. bis 2.4 (G + ZK-19) entfernt werden, wobei nur ein sehr geringer Einfluss des Si/Al-Verhältnisses zu beobachten ist;
- Blei von allen Zeolithprodukten aus Zeolith F, G, F + G und G + ZK-19 mit ≥ 70 Gew.% Zeolith und Si/Al ≤ 1.23 (F, G), ≤ 1.2 (F + G) und ≤ 2.4 (G + ZK-19) unter

©Institut f. Erdwissensch., Geol. u. Paläont., Karl-Franzens-Universität Graz; download www.biologiezentrum.at

den erlaubten Grenzwert gesenkt wird, wobei G und G + ZK-19 generell die besseren Werte liefern;

- Chrom durch Zeolithprodukte aus F und F + G mit 70 Gew.% Zeolith und Si/Al < 1.2 sowie durch Zeolith G –Produkte mit Si/Al ≤ 1.02 wirksam entfernt werden kann. Die Wirksamkeit von Zeolith G hängt extrem vom Si/Al-Verhältnis ab.;
- Nickel nur durch ein Zeolith F-Produkt mit > 70 Gew.% Zeolith und Si/Al ≤ 1.03, das außerdem ohne KCl hergestellt wurde, zu entfernen ist. Dies zeigt, dass optimale Bildungsbedingen nicht immer den Zeolith mit den optimalen Eigenschaften liefert.

Austauschversuche mit Schwermetallmischungen zeigen, dass

- alle Zeolithprodukte eine extrem gute Selektivität für Blei aufweisen;
- mit fast allen Zeolithprodukten die Pb-Werte nach dem Austausch der Lösungsmischungen kleiner sind als nach dem Austausch der reinen Pb-Lösung;
- die anderen Schwermetallkationen nach dem Austausch mit den meisten Zeolithprodukten noch in Gehalten über den erlauben Grenzwerten in den Lösungen vorhanden sind;
- nur Zeolith F, der ohne KCl hergestellt wurde und ein Si/Al-Verhältnis von möglichst 1 aufweist, in der Lage ist, neben Pb auch Cu und Zn aus den Lösungen mit Schwermetallmischungen wirksam zu entfernen, vorausgesetzt, die Mischungen sind Ni-frei;
- die einzelnen Zeolithe folgende Selektivitätsreihe aufweisen:

Zeolith F:	Pb>>Cu~Zn>Cr>Ni; Pb>>Zn≥Cu>Cr; Pb>>Cu>Cr>Ni;
Zeolith G:	Pb>>Cu~Zn~Cr>Ni; Pb>>Zn~Cu~Cr; Pb>>Cr~Cu>Ni;
Zeolith F + G:	Pb>>Zn>Cu≥Cr>Ni; Pb>>Zn>Cu≥Cr; Pb>>Cu~Cr>Ni;
Zeolith G + ZK19:	Pb>>Cu~Zn>Cr~Ni; Pb>>Cu>Zn>Cr; Pb>>Cu>Cr~Ni;

Aus Flugasche gebildete Zeolith F – Produkte mit einem hohen Fe_2O_3-Gehalt von etwa 5.5 Gew.% können für eine Austauschreaktion ebenfalls verwendet werden. Bei Austauschreaktionen ohne Blei geht ≤ 0.05 mg/l, bei solchen mit Blei < 0.25 mg/l Eisen in Lösung.

Zusammenfassung

Die angestellten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Herstellung Si-armer sowie K-haltiger Zeolithe aus natürlichen (Zeolith-Tuff) als auch künstlichen (Flugasche, Blähperlitstaub) Ausgangsmaterialien möglich ist. Es konnten unter den gegebenen experimentellen Bedingungen, die Zeolith-Arten Zeolith F (Edidingtonit-Typ), Zeolith G (Chabasit-Typ) und Zeolith ZK-19 (Philipsit-Typ) sowie Mischungen aus Zeolith F + G und Zeolith G + ZK-19 erzeugt werden. Durch eine gezielte Vorbehandlung und Veränderung der Reaktionsbedingungen (Al-Zugabe, Reaktionszeit) können sowohl der Zeolithanteil und die Zeolithausbeute hoch als auch das Si/Al-Verhältnis niedrig gehalten werden. Die Zeolithprodukte sind daher ebenso interessant für einen Schwermetallkationenaustausch wie reine Zeolithe. Generell eignen sich die synthetisch gewonnenen Zeolithprodukte um alle oder einige der Schwermetalle Cr, Ni, Cu, Zn und Pb in Lösungen mit jeweils einem Schwermetallkation unter den jeweiligen gesetzlich festgelegten Grenzwert zu senken. In Lösungen mit Schwermetallmischungen hingegen gelingt dies für alle erzeugten Zeolithprodukte nur für Blei. Eine Ausnahme ist der ohne KCl und einem Si/Al-Verhältnis von 1 hergestellte Zeolith F, der in der Lage ist neben Pb auch Cu und Zn wirksam aus Schwermetallmischungen zu entfernen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Berichte des Institutes für Geologie und Paläontologie der Karl-Franzens-Universität Graz

Jahr/Year: 2004

Band/Volume: 9

Autor(en)/Author(s): Scharner Anita, Barth-Wirsching Ulrike, Bernhard Franz, Klammer Dietmar

Artikel/Article: Untersuchungen zum Schwermetallkationenaustausch von Zeolithen (eine experimentelle Studie) 450-452