

DE BETEKENIS VAN ZEOLIETISCH
:: MATERIAAL IN DE TECHNIEK ::

DOOR

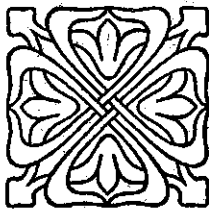
D. J. HISSINK.

BIBLIOTHEEK
INSTITUUT VOOR
BODEMVRUCHTBAARHEID
GRONINGEN

SEPARAAT
No. 17030

541.183

628.63



OVERGEDRUKT UIT HET „CHEMISCH WEEKBLAD” 1909. — N^o. 11.



De beteekenis van zeolietisch materiaal in de techniek.

DOOR

D. J. HISSINK.

Op 14 Januari werd door mij te Wageningen ¹⁾ eene voordracht gehouden over de beteekenis van zeolietisch materiaal in landbouw en techniek.

Terwijl misschien later gelegenheid zal bestaan op het eerste gedeelte van deze voordracht terug te komen, komt het mij van belang voor reeds thans beknopt den inhoud van het tweede gedeelte weer te geven.

De in de natuur voorkomende gekristalliseerde zeolieten zijn verbindingen van aluminium en kiezelzuur, hoofdzakelijk met natron en kalk; zeldzaam met barium en strontium. Op kool verhit, zwellen ze op en smelten daarna, aan welk gedrag ze den naam van zeolieten (= kooksteen) te danken hebben. De samenstelling komt in vele gevallen overeen met gehydrateerde veldspaten. Evenals andere waterhoudende silikaten zijn ze gekarakteriseerd door geringe hardheid (3,5 – 5) en betrekkelijk laag soortelijk gewicht (2,0 – 2,4). Door

¹⁾ Voor het Wageningesch Natuurwetenschappelijk Gezelschap.

zuren worden ze gemakkelijk ontleed. Bij ontwatering verliezen de zeolieten het kristalwater geleidelijk; OSTWALD rangschikt ze onder de vaste oplossingen, anderen beschouwen ze als adsorptieverbindingen¹⁾. Behandeld met eene oplossing van ammoniumchloride, wisselen ze betrekkelijk gemakkelijk een deel der base tegen ammonium uit. Zoo vond GANS, dat bij digereeren gedurende twee dagen van 5 gram zeoliet met 100 cc. chloorammoniumoplossing, bevattende 129 mGr. stikstof, opgenomen werden de volgende hoeveelheden stikstof:

S a m e n s t e l l i n g.			mGr. N
Apophylliet .	$8 \text{ SiO}_2 . 4 \text{ CaO} . \frac{1}{2} \text{ K}_2\text{O} . 8 \text{ H}_2\text{O}$		0,0
Analcim . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3 . 4 \text{ SiO}_2 . \text{Na}_2\text{O} . 2 \text{ H}_2\text{O}$		3,6
Natroliet . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3 . 3 \text{ SiO}_2 . \text{Na}_2\text{O} . 2 \text{ H}_2\text{O}$		29,1
Desmin	$\text{Al}_2\text{O}_3 . 6 \text{ SiO}_2 . \frac{1}{2} (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) . 6 \text{ H}_2\text{O}$		42,0
Stilbiet	$\text{Al}_2\text{O}_3 . 6 \text{ SiO}_2 . \frac{1}{2} (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) . 6 \text{ H}_2\text{O}$		47,3
Chabasiet . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3 . 4 \text{ SiO}_2 . \frac{1}{2} (\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}) . 6 \text{ H}_2\text{O}$		69,0

Reeds vroeger zijn pogingen aangewend om van deze laatste eigenschap der zeolieten: de base tegen ammonium, in 't algemeen tegen andere basen, uit te wisselen, gebruik te maken. RÜMPLER en HARM hebben kunstmatig zeolietisch materiaal bereid en dit aangewend, om de melasse in de suikerfabrieken te bevrijden van kali- en natronzouten, die als de eigenlijke melassevormers zijn te beschouwen. Hun materiaal voldeed echter niet aan de door de techniek gestelde eischen.

Het is vooral aan GANS, den chef van het laboratorium voor bodemonderzoek van de Geologische Landesanstalt te Berlijn, te danken, dat het zeolietisch materiaal in den laatsten tijd van groot belang voor de techniek schijnt te zullen worden. GANS zag in, dat het hiervoor moest voldoen aan de volgende eischen:

1. een hoog en gemakkelijk uitwisselend vermogen, zoodat het in zeer korten tijd veel base kan uitwisselen;
2. groote doorlaatbaarheid, in tegenstelling met het slijmige en moeilijk doorlatende materiaal van RÜMPLER en HARM;
3. practische onoplosbaarheid in water.

Het is GANS gelukt door samensmelten van kaolien, veldspaat en soda, in bepaalde verhouding, een zeolietisch materiaal te bereiden, dat de drie bovengenoemde eigenschappen bezit. Het wordt in den

¹⁾ Zie DOELTER, Physikalisch-Chemische Mineralogie, 1905, blz. 176—178.

handel gebracht door de firma RIEDEL, Berlijn N 39, Gerichtstrasse 12/13, onder den naam van „Natriumpermutiet”, tegen den prijs van 2 Mark per K.G.; bij 1000 K.G. tegen 1.5 Mark. Ook Calciumpermutiet is tegen dezen prijs te verkrijgen. De procentische samenstelling is:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{SiO}_2 & = & 34,00 \% \\
 \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 25,00 \% \\
 \text{Na}_2\text{O} & = & 14,75 \% \\
 \text{H}_2\text{O} & = & 25,40 \% \\
 \hline
 & & 99,15 \%
 \end{array}$$

Het bevat derhalve op 1 molecule Al_2O_3 0,97 mol. Na_2O , 2,80 mol. SiO_2 en 5,77 mol. H_2O . Dit laatste cijfer hangt natuurlijk af van den vochtigheidstoestand. Het is een amorf, korrelig, gemakkelijk doorlaatbaar produkt. Door behandeling met NH_4Cl -oplossing verkreeg ik een ammoniumpermutiet met 5,68 % stikstof (N), zoodat ongeveer 85 % van het aanwezige natron door ammonium vervangen bleek te zijn. Door behandeling met overmaat van keukenzoutoplossing is het ammonium weer door natron te vervangen. Bij behandeling met aequivalente hoeveelheden der zouten blijkt de kali sterker gebonden te worden dan de kalk, deze sterker dan het natron. Ammonium wordt misschien nog sterker gebonden dan kali.

Dat de permutieten in zeer korten tijd de base uitwisselen kan door enkele eenvoudige proeven worden aangetoond. Men brengt daartoe bijvoorbeeld in een buret een laagje permutiet van ongeveer 15 cM. hoogte, wast eenige keeren met water uit tot de vloeistof helder doorloopt en giet vervolgens bijvoorbeeld op natriumpermutiet eene verdunde oplossing van NH_4Cl . De doorgelopen vloeistof reageert neutraal, bevat chloor, geen ammonium, doch natron. Op deze wijze zijn tal van proeven te nemen. Zoo bijvoorbeeld neemt een kalkpermutiet uit eene ammoniumoxalaatoplossing ammonium op, terwijl het calciumoxalaat als onoplosbare verbinding neerslaat; de doorgelopen vloeistof is derhalve vrij van kalk, ammonium en oxaalzuur. Wordt bijvoorbeeld gevraagd eene eiwitoplossing, die keukenzout bevat, van dit laatste bestanddeel te bevrijden, dan filtreert men de oplossing door een zilverpermutiet; het natron vervangt het zilver in de permutiet en het choorzilver wordt als onoplosbare verbinding in de permutiet vastgehouden; de eiwitoplossing filtreert vrij van keukenzout door.

TOEPASSINGEN IN DE TECHNIEK.

Eenige toepassingen, die de permutieten van GANS reeds in de

techniek gevonden hebben, mogen hier kort worden medegedeeld. Voor uitvoeriger beschrijving verwijs ik naar de firma RIEDEL, die op aanvraag wel eenige lectuur beschikbaar zal stellen en in allen gevalle bereid is inlichtingen te verschaffen.

1. In de suikerfabrieken.

Zooals reeds werd opgemerkt, is het eerste zeolietisch materiaal van RÜMLER en HARM toegepast in de suikerfabrieken, om de melasse te bevrijden van de kali- en natronzouten. Dit materiaal was echter moeilijk doorlaatbaar en bevatte bovendien natron, zoodat wel een gedeelte der kali uit de melasse verdween, doch deze zelfs rijker aan natron werd. Na filtratie van melasse door calciumpermutiet verkreeg GANS de volgende resultaten: ¹⁾

Aequivalentprocenten in de asch der melasse

	in de oorspronkelijke melasse:	in de gefiltreerde melasse:
CaO	6,9	78,0
K ₂ O	61,4	8,6
Na ₂ O	31,8	18,4

Terwijl reeds oriënteerende proeven in suikerfabrieken genomen zijn in de campagne 1906/1907 ²⁾, bestond het plan om in de suikerfabriek Fraustadt, onder leiding van den directeur JÜRGENS, proeven te nemen in de campagne 1907/1908. Mogelijk zijn de verkregen resultaten reeds gepubliceerd.

2. Bevrijden van water van kalk- en magnesiavzouten.

Hard water, dat is water met betrekkelijk veel kalk- (en magnesia-) zouten, veroorzaakt in verschillende bedrijven en ook in de huishouding veel ongerief. Een practisch middel om op eenvoudige en goedkope wijze de kalk (en magnesia) te verwijderen wordt reeds sinds langen tijd gezocht. GANS meent dit in zijne permutieten gevonden te hebben. ³⁾ Beknopt mogen hier eenige toepassingen vermeld worden.

¹⁾ R. GANS, Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und technische Verwendung; Jahrbuch der K. Preuss. Geol. Landesanstalt und Bergakademie für 1906, Band XXVII, Heft 1, blz. 88.

²⁾ Centralblatt für die Zuckerindustrie, XV, No. 21 en 49, waarin twee voordrachten van A. FELDHOFF.

³⁾ Zie o.m. Verbesserung von Trinkwasser und Gebrauchswasser für häusliche und gewerbliche Zwecke durch Aluminatsilikate oder künstliche Zeolithe von R. GANS. Mitt. aus der Königl. Prüfungsanstalt für Wasserversorgung u. Abwasserbeseitigung zu Berlin, 1907, Heft 8.

A. Bevrijden van ketelwater van kalk- en magnesia-zouten.

Een zeer groot ongerief voor de techniek is de vorming van ketelsteen. Volgens FISCHER is ketelsteen in hoofdzaak CaSO_4 en CaCO_3 met iets $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Natriumpermutiet onttrekt aan het water de schadelijke calcium- en magnesia-zouten. In den zomer van 1908 was ik in de gelegenheid een permutietfilter in werking te zien in de fabriek der firma RIEDEL, waarover deze het volgende mededeelt: ¹⁾

„In het bedrijf der firma RIEDEL wordt gewerkt met 2 CORNWALL-ketels met circa 112 vierkante meter verhittingsoppervlakte en 8 atmosfeeren overdruk. Gebruikt worden per dag 40 M³ leidingwater van 10 Duitsche hardheidsgraden. De ketelreiniging kostte jaarlijks 1200 Mark. Thans wordt het permutietfilter gebruikt en dagelijks 40 M³ water gefiltreerd, derhalve in 6 dagen 240 M³. Zaterdagavond, voor het sluiten der fabriek, wordt het filter, dat nu gedeeltelijk in calciumpermutiet is overgegaan, geregenereerd en wel met 120 K.G. keukenzout, in ongeveer 800 Liter water opgelost. Het regenereren geschiedt in omgekeerde richting, terwijl Zondag of Maandag, na afloop van het regeneratieproces, met een flinken stroom water het overtollige keukenzout wordt weggespoeld. Het permutietfilter is dan weer voor het gebruik gereed. Het aanleggen van het filter kost ongeveer 1200–1500 Mark, af te schrijven tegen 5 %, jaarlijks maakt 60–75 Mark; de permutieten in het filter 600–800 Mark, tegen 10 % af te schrijven, maakt 60–80 Mark. Per jaar is nodig 6000 K.G. keukenzout; onkosten 90 Mark. De gezamenlijke onkosten blijven beneden 300 Mark jaarlijks, dat is derhalve 900 Mark minder dan de ketelreiniging alleen reeds kostte.

Van grooter belang is echter de omstandigheid, dat een ketelsteen-vrije ketel aanzienlijk minder kolen verbruikt. Dit bespaart de firma RIEDEL 1200–1800 Mark jaarlijks. Ten slotte ondervindt men thans geen storing in 't bedrijf en lijdt de ketel niet van het schoonmaken.”

Het is mij niet mogelijk geweest het procédé in alle onderdeelen te bestudeeren. Misschien kleven er nog nadeelen aan. Zoo ware het niet onmogelijk, dat de natronzouten, die de plaats van de kalkzouten in het water innemen, tot stoornissen aanleiding geven. In allen gevalle is het wel de moeite waard een proef te nemen.

¹⁾ Centralblatt für die Zuckerindustrie. XV, No. 49: Ueber natürliche und künstliche Zeolithe und deren technische Verwendung von A. FELDHOFF.

B. In de wasscherijen.

Menige tak van industrie ondervindt groot nadeel van hard water. Zoo bijvoorbeeld de wasscherijen. Volgens FISCHER gebruikt 1 M³ water van 25 Duitsche hardheidsgraden 3 K.G. zeep voor de vorming van kalk- en magnesiazeep, voordat de werkzame alkalizeep ontstaat. Maar afgezien van dit verlies aan zeep, worden de vezels der goederen door de kalk- en magnesiazeepen beschadigd.

C. In het huishoudelijk gebruik.

Hard water veroorzaakt ook in het huishouden veel nadeel. In de eerste plaats om de sub A en B vermelde redenen; maar ook in ander opzicht. Boonen en erwten blijven hard, omdat de legumine met kalk en magnesia bij het koken hoornachtig wordt. Daarbij komt nog, dat deze stikstofverbinding in dien vorm minder goed verteerbaar is.

Ook schijnt hard water invloed uit te oefenen op den smaak van sommige stoffen (bijvoorbeeld koffie en thee).

3. *Bevrijden van water van ijzer- en mangaanzouten.*

Ook in dit opzicht zijn de permutieten door GANS met succes toegepast. ¹⁾ Na een zeer uitgebreid onderzoek komt Dr. H. NOLL, van het hygienisch Instituut te Hamburg, ²⁾ tot een even gunstig resultaat.

Het zal zeker de moeite loonen na te gaan in hoeverre de permutieten misschien ook op ander gebied toe te passen zijn, bijvoorbeeld bij het reinigen van afvalwater of bij de biologische reiniging van water.

Dat de permutieten op verschillend gebied te gebruiken zijn, moge nog uit het volgende voorbeeld blijken:

1 K.G. kaliumperchloraat kost 1.25 Mrk., terwijl het ammoniumzout 60 Mrk. per K.G. kost. Door eene oplossing van kaliumperchloraat door een ammoniumpermutiet te filtreeren, verkrijgt men eene oplossing van zuiver ammoniumperchloraat. Zoo is de prijs van overmangaanzure kali 1 Mark en van overmangaanzure bariet 78 Mark per K.G. Door eene oplossing van overmangaanzure kali door een barietpermutiet te filtreeren verkrijgt men eene oplossing van over-

¹⁾ Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilikate, von Dr. R. GANS, Chem. Zeitung, 1907, No. 28.

²⁾ Reinigung des Trinkwassers von Mangan durch Aluminatsilikate, von Dr. H. NOLL, Mitt. aus dem Staatl. Hyg. Institut zu Hamburg; Direktor Prof. Dr. DUNBAR.

mangaanzuren bariet. Door GANS werd hierop reeds gewezen. Voor zoover mij bekend, vinden de permutieten op dit gebied echter nog geen toepassing.

Het was slechts mijn doel door deze publicatie de aandacht van de Nederlandsche industrie op de permutieten van GANS te vestigen. Theoretische beschouwingen over de constitutie dezer merkwaardige lichamen heb ik daarom voorloopig geheel achterwege gelaten, doch stel mij voor hier nader op'terug te komen.

Wageningen, 20 Januari 1909.
