



AiF 15011 BG

**„Entwicklung eines Verfahrens zur industriellen Produktion
flussskaliertener Kieselguren ohne kristalline SiO₂-Modifikationen mit
hohem Applikationspotenzial“**

- Abschlussbericht -

Forschungsstelle I: Technische Universität München
Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich
Projektleiter: PD Dr.-Ing. Winfried Ruß
Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. Thomas Schleicher

Forschungsstelle II: Leibniz-Institut für Katalyse e.V.
an der Universität Rostock
Heterogene Katalytische Verfahren

Leiter der Forschungsstelle: Prof. Dr. Matthias Beller
Projektleiter: Dr. habil Andreas Martin
Projektbearbeiter: Dr.-Ing. Quido Smejkal

Koordinierung: Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V., Berlin
Dr. Erika Hinzmann

Laufzeit: 01.10.2007 – 31.12.2009

Förderung durch das BMWi über die AiF

Ausgangssituation

Unter Kieselgur werden Sedimente aus Fossilien von einzelligen Kieselalgen (Diatomeen) verstanden. Getrocknete Kieselgur besteht zu 70 – 90 % aus amorpher, opalartiger Kieselsäure (SiO₂). Kieselgur wird als Füllstoff in der Chemie-, Papier-, Bau-, Lacke-, Farben- und Kunststoffindustrie sowie als Träger für Katalysatoren eingesetzt. Der größte Teil der Kieselgur wird als Filterhilfsmittel eingesetzt. Der jährliche Verbrauch an Kieselgur beträgt weltweit ca. 1,9 Mio. Tonnen im Wert von etwa 476 Mio. €.

Ein wesentlicher Schritt bei der konventionellen Aufbereitung der Kieselgur vor industriellen Anwendungen ist eine Hochtemperaturbehandlung im Drehrohrofen (Kalzination), die dem Verglühen organischer Bestandteile und der Sinterung der Partikeloberflächen zur Verkitung und Agglomeration dient. Dabei entstehen kristalline SiO₂-Phasen, vorrangig Cristobalit (bis 70 Mass.-% der Ausgangstrockensubstanz), teilweise auch Trydimit und Quarz. Cristobalit und Quarz sind unter dem Begriff „Quarzstäube in alveolengängiger Form“ basierend auf mehreren epidemiologischen Studien als krebserregend beim Menschen (Kategorie K1) eingestuft. Die sich aus dieser Einstufung ergebenden strengeren Anforderungen an den Arbeitsschutz führen zu erheblichen materiellen und personellen Aufwendungen bei Lagerung und Handling.

Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines anwendungsreifen Verfahrens zur Herstellung von flusskalzinierten Kieselguren, die frei von kristallinen SiO₂-Modifikationen sind. Diese Kieselguren sollen zudem hohe Weißgrade aufweisen und mit marktüblichen flusskalzinierten Kieselguren vergleichbare Filtrationseigenschaften haben. Im Rahmen des Flussmittelscreenings im Labormaßstab wurde an der FST 1 eine Reihe von Flussmitteln auf ihre Eignung zur Flusskalzination von Kieselgur überprüft. Eingesetzt wurden natriumhaltige, kaliumhaltige magnesiumhaltige und calciumhaltige Flussmittel in Form der Carbonate, Chloride, Oxide und Hydrogenphosphate. Es zeigte sich, dass sich vor allem kaliumhaltige Flussmittel, insbesondere Kaliumkarbonat und Dikaliumhydrogenphosphat zur Flusskalzination eignen. Die Kieselguren wiesen deutlich geringere Anteile an röntgenkristallinem Material auf und hatten mit marktüblichen Kieselguren vergleichbare Farbwerte und Permeabilitäten. Die Ergebnisse der FST 2 fassen die systematischen Untersuchungen zur Cristobalitbildung in Kieselgurkalzination zusammen. Erste Vorversuche haben eindeutig gezeigt, dass die Bildung von Cristobalit in einem engem Temperaturfenster zwischen 750 und 850 °C stattfindet. Weiterhin wird vermutet, dass die Größe des Kations des Flussmittels eine wichtige Rolle bei der Kalzination und den auftretenden Oberflächeneffekten spielt. Insbesondere die sterische Blockierung freier Vakanzen an der Oberfläche der Kieselgur kann Kristallisationsprozesse verhindern. Die Oberflächenvorgänge wurden mit detaillierten röntgenografischen und mikroskopischen Untersuchungen belegt, deren Auswertung den hemmenden Einfluss einer ansteigenden Kationengröße auf die Cristobalitbildung bestätigt hat.

Die Produktion der flusskalzinierten Kieselguren in einem Hochtemperaturdrehrohrofen an der FST 1 konnte die Ergebnisse des Flussmittelscreenings bestätigen. Durch den Einsatz von Dikaliumhydrogenkarbonat konnten flusskalzinierte Kieselguren hergestellt werden, die mit einem Anteil von weniger als 5 Mass.-% an parakristallinem Material mit kommerziellen flusskalzinierten Kieselguren vergleichbare Farbwerte aufwiesen. Diese Kieselguren eigneten sich jedoch nicht für die Getränkefiltration. Ein Einsatz im Sektor Farben und Lacke ist wegen der hohen Weißgrade allerdings nicht auszuschließen. Die Verwendung von Kaliumkarbonat als Flussmittel resultierte in einem Produkt, das hohe Permeabilitäten bei niedrigen Anteilen an röntgenkristallinem Material aufwies. Diese Kieselguren wurden einer Reihe von

Technikumsfiltrationen unterzogen, in denen sich zeigte, dass sich die Kieselguren hervorragend als Grobguren für die Getränkefiltration eignen. Eine dieser Kieselguren, mit einer Permeabilität von 530 mDarcy und einem Anteil an parakristallinem Material von 1,97 Mass.-% wurde einer Filtration im halbindustriellen Maßstab unterzogen. Hierbei konnten die Ergebnisse aus den Technikumsfiltrationen bestätigt werden. Bei Einsatz dieser Kieselgur als Grobgur konnten identische Filtrationsergebnisse im Vergleich zu kommerziell flusskalzinierten Kieselguren erzielt werden. Die in den Kieselguren gefundene röntgenkristalline Struktur, beim Einsatz von Kaliumkarbonat und Dikaliumhydrogenkarbonat als Flussmittel war Opal-CT. Dieses stellt keine kristalline Modifikation des SiO₂ dar, sondern wird zu den parakristallinen Strukturen des SiO₂ gezählt, einer eher amorphen als kristallinen Struktur. Eine Kanzerogenität des Opal-CT ist nicht bekannt. Tätigkeiten mit Materialien die parakristalline Opale enthalten sind nicht in der TRGS 906 aufgeführt. Die Prozessmodellierung der Wirbelschichtkalzination der FST 2 konnten die Vorteile einer Flusskalzination mit sehr kurzer Verweilzeit zeigen. Die wichtigsten Prozessparameter die zur cristoblitfreie Kieselgur führen konnten identifiziert werden. Eine zusätzliche Verifizierung der Erkenntnisse ist erforderlich.

Wirtschaftliche Bedeutung

Für kleinere und mittlere Unternehmen werden sich die Projektergebnisse in mehreren Richtungen positiv auf das Unternehmensergebnis auswirken.

Die Ergebnisse des Projektes führen zu verbessertem Gesundheitsschutz und leisten daher einen Beitrag zur Sicherung des langfristigen wirtschaftlichen Erfolges von Kieselgur-Herstellern, den klein- und mittelständischen Kieselgur-Händlern und Anwendern.

Des Weiteren können immense Investitionskosten für Präventionsmaßnahmen an den Stellen im Prozess entfallen, an denen bisher ein Gefährdungspotenzial hinsichtlich des Umgangs mit cristobalithaltiger Kieselgur bestand bzw. besteht. Das betrifft zum Beispiel die Dosage der Kieselgur bei der Filtration oder das Mischen mit anderen Komponenten z. B. für Spritzputz oder bei der Herstellung von Lacken und Farben oder den Einsatz als Trägerstoff für Dünge- oder Pflanzenschutzmittel.

Insbesondere für die vielen deutschen kleinen und mittleren Brauereien sind Anlagen zur staubfreien Förderung und Dosage oder gar die kieselgurfreie Filtration nicht finanzierbar. Zusätzlich entfallen Kosten für die Deponierung, da Kieselgurschlämme dann ohne Gefahr, z. B. als Dünger, auf das Feld ausgebracht werden könnten. Insgesamt entstehen Einsparungspotenziale bei einer angenommenen Betriebsgröße von 500.000 hl/a pro Betrieb von ca. 8.000 €/a Investitionskosten für die staubfreie Sackentleerung und ca. 50.000 €/a Betriebskosten (insbesondere für Deponierung).

Veröffentlichungen (Auswahl)

AiF 15011 BG Schlussbericht, 2010

Smejkal, Q., Pohl, M-M., Bentrup, U., Martin, A., Schleicher, T. and Russ, W. (2010), Relation between preparation art and chemical properties of modified Kieselguhrs – a nano-scale surface analysis, Int. J. Nanomanufacturing Vol. 5, Nos. 1/2, 69-78, (2010)

Schleicher, T.; Smejkal, Q.; Martin, A.; Russ, W., Faulstich, M. (2009) Influences of the Type of Fluxing Agent during Fluxcalcination of Kieselguhr on Formation of Crystalline Phases, Permeability and Colour, Brewing Science, May/June 2009 (62), pp. 67- 82.

Smejkal Q., Schleicher T., Russ W. and Martin A. (2009), Flussmittel-kalzinierte Kieselguren: Effekt der Flussmittel-Kationengröße auf die Phaseneigenschaften, Chemie Ingenieur Technik 2009, 81, No.7.

Schleicher, T., Smejkal, Q., Martin, A., Ruß, W. (2009), Cristobalittfreie Kieselgur, in: Der Weihenstephaner, 3, 2009, S. 109f

Smejkal Q., Schleicher T., Russ W. and Martin A. (2009), Novel flux-calcination process of kieselguhr avoiding formation of crystalline material, Chemical Engineering Transactions 18, 493-498 DOI: 10.3303/CET0918080

Schleicher, Th.; Ruß, W. (2008), Einflüsse auf die Cristobalittbildung bei der Herstellung flusskalzinierter Kieselguren. In: Brauindustrie 93 (2008), no. 4, Mindelheim: Sachon, p. 30-33.

Datum des Berichts: 5.März 2010

Weitere Informationen

Technische Universität München
Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie
Weihenstephaner Steig 22, 85350 Freising-Weihenstephan
Tel.: +49 (0)8161 / 71 4362 Fax: +49 (0)8161 / 71 4415
E-Mail: winfried.russ@wzw.tum.de
Internet: <http://www.weihenstephan.de/blm/leu/>

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock
Heterogene Katalytische Verfahren
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock
Tel.: +49 (0)381 1281 246 Fax: +49 (0)381 1281 51246
E-Mail: Andreas.Martin@catalysis.de
Internet: <http://www.catalysis.de/>

Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V.
Neustädtische Kirchstr 7A, 10117 Berlin
Tel.: +49-30-209167-19, Fax: +49-30-209167-97
E-Mail: hinzmann@brauer-bund.de
<http://www.wifoe.org>

Das IGF-Vorhaben 15011 BG der Forschungsvereinigung Wissenschaftsförderung der Deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifö) wird über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und Entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.