



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 219 170 A1

4(51) C 01 B 33/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 256 529 4

(22) 10.11.83

(44) 27.02.85

(71) Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald, 2200 Greifswald, Domstraße 11, DD

(72) Schmidt, Dieter, Dr. rer. nat. Dipl.-Min.; Störr, Manfred, Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Geol.; Ullrich, Bernd, Dipl.-Geol., DD

(54) Verfahren zur Aktivierung von Rohtonen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von Rohtonen. Das Ziel der Erfindung besteht in der entscheidenden Verbesserung der gehemmten innerkristallinen Quellfähigkeit von Tonrohstoffen mit hohen Wechsellagerungstonmineralgehalten zur Herstellung hochwertiger Bindetone, Adsorptionsmittel, Thixotropiermittel u. a. Das Verfahren ermöglicht die Aufbereitung der Tone derart, daß ohne eine vorherige Trocknung dem Ton Natriumsalze zugesetzt werden und eine Anreicherung des Wechsellagerungstonminerals durch eine Fraktionierung des Tones erreicht wird. Die entstehenden Produkte können als Pasten, Suspensionen oder nach Entwässerung und Feinmahlung als Tonpulver weiterverarbeitet werden. Als Einsatzgebiete kommen in Frage: Gießereiindustrie, Nahrungsmittelindustrie, Mineralölindustrie, Chemieindustrie, Bauindustrie, geologische Industrie und andere mehr.

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Aktivierung von Rohtonen mit gehemmter innerkristalliner Quellfähigkeit und mindestens 30% Anteil eines Wechsellagerungstonminerals, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem Ton im bergfeuchten Zustand ohne vorherige Trocknung Na-Salze zugesetzt werden, durch die die Quellfähigkeit stark erhöht wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zusätzlich zur chemischen Aktivierung eine Anreicherung des Wechsellagerungstonminerals durch eine Fraktionierung des Tones erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Produkt je nach Einsatzgebiet als Suspension, Paste oder Tonmehl zur Anwendung kommen kann.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aktivierung von Rohtonen, zur Herstellung eines Produktes mit hochquellfähigen Eigenschaften aus wenig quellfähigen Rohtonen, die als Haupteigenschaftsträger ein schwer quellfähiges Wechsellagerungstonmineral besitzen, im nördlichen europäischen Raum weit verbreitet sind und in großen Mengen vorkommen. Das erfindungsgemäß hergestellte Produkt kann vorzugsweise in Bohrspülungen, als Bindeton in Gießereien, als Adsorptionsmittel für die Ölindustrie und sonstigen Anwendern, z. B. als Thixotropiermittel in Farben und Suspensionen u. a. m. verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten technischen Lösungen erfordern Rohstoffe, die mindestens zu 70% aus dem leicht quellbaren Tonmineral Montmorillonit bestehen. Für solche Rohstoffe, es handelt sich um spezielle montmorillonitreiche Bentonite, gibt es zahlreiche Verfahren und Patente, die mittels mechanischer oder chemischer Aktivierung hochwertige Bohrspülbentonite, Gießereibentonite, Thixotropiermittel u. s. w. ergeben. So wird eine Parallelverschiebung der mikrostrukturellen Schichtung der Bentonite durch eine mechanische Aufbereitung beschrieben (DE-PS 877 879). Weiters die Mehrzahl der Patente beruhen jedoch auf der Beeinflussung der bekannten Zusammenhänge zwischen der Ionenbelegung der Montmorillonitschichten und den Quelleigenschaften z. T. kombiniert mit mechanischen Verfahren (DE-PS 1 232 557). Schon lange bekannt ist, daß die Na⁺-Belegung der Montmorillonitschichten die Quell- und Bindeeigenschaften günstig beeinflusst (DE-PS 940 396, DE-AS 1 062 683, DE-PS 1 081 436, DE-AS 1 174 667, DE-AS 1 204 995, DD-PS [AP] 41 768). Die Verfahren beziehen sich jedoch wie schon betont ausschließlich auf Bentonite, die hauptsächlich (meist über 70%), aus dem Tonmineral Montmorillonit bestehen und günstige Aufbereitungseigenschaften besitzen (DD-PS [WP] 138 516).

In den nördlichen Ländern des europäischen Festlandes sind zahlreiche Lagerstätten bekannt, deren Rohstoffe im Vergleich zu den Bentoniten nicht aus Montmorillonit bestehen und über eine geringere Quellfähigkeit verfügen. Diese Tone, bestehen bis zu 50% aus einem schwer quellfähigen Wechsellagerungs-Tonmineral, bei dem bisher, wie Untersuchungen zeigten, durch Natriumsalzzugaben oder andere für Bentonite bekannte Aktivierungsverfahren die Quelleigenschaften nicht verbessert werden konnten (R. Köhler, WTI, Herausgeber ZGI, Berlin 6 [1965], S. 30–33). Aus diesem Grunde wurden derartige Tone bisher für viele Einsatzgebiete bei denen es auf eine ungehemmte Quellfähigkeit und gute Adsorptionseigenschaften ankommt als ungeeignet befunden.

Der wesentliche Unterschied dieser Tone im Vergleich zu den Bentoniten besteht darin, daß sich die ohnehin schon niedrigen Quelleigenschaften des Wechsellagerungstonminerals im Gegensatz zu den Montmorilloniten im Prozeß der weiteren Verarbeitung verschlechterten und das bei thermischer Belastung schon bei Temperaturen um 100°C irreversible Schichtblockierungen auftreten, die mit den für die Bentonite bekannten Aktivierungsverfahren nicht überwunden werden konnten. Aus diesem Grunde ist die DDR auch auf diesem Gebiet auf Importrohstoffe angewiesen.

In der Patentschrift DD-PS (WP) 143 758 wird ein Verfahren zur Aufbereitung von solchen quellfähigen Tönen beschrieben, wobei ohne Zugabe von Chemikalien der Ton mit so wenig Wasser zu einer homogenen Masse verarbeitet und ohne Trocknung eingesetzt wird, daß der Wassergehalt der feuchten Masse 15 bis 50%, insbesondere 15 bis 30% beträgt. Trotz dieser Aufbereitung werden aber nicht die Quelleigenschaften von Bentoniten erreicht. Die bisher bekannten Lösungen besitzen also eine Reihe von erheblichen Nachteilen. So können bei der Herstellung hochquellfähiger Produkte nur sehr hochwertige Bentonite mit einer aufwendigen Rohstoffgewinnung oder eine sehr intensive und kostenaufwendige Aufbereitung eine ausreichende Qualität des Endproduktes garantieren.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die entscheidende Verbesserung der gehemmten innerkristallinen Quellfähigkeit für relativ weitverbreitete Tonmineralrohstoffe mit Wechsellagerungs-Tonmineral-Gehalten zur Herstellung hochwertiger Bindetone, Bohrspülungssteine, Thixotropiermittel, Adsorptionsmittel u. a. m. Damit soll eine wesentlich bessere Nutzbarmachung einheimischer Rohstoffe mit dem Ziel einer Importablösung von Bentoniten sowie eine verbesserte Materialökonomie in den Anwenderindustrien erreicht werden.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, hochquellfähige Produkte auf der Basis von Tonrohstoffen herzustellen, die eine wesentlich größere Verbreitung und höhere Vorräte auf der Erde besitzen als die dem bekannten technischen Stand zugrundeliegenden Rohstoffe, und die demzufolge wesentlich ökonomischer sind.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, wodurch das erfindungsgemäße hochquellfähige Produkt möglichst eine ähnliche Anwendbarkeit aufweist wie die bisher für die betrachteten Anwendungsgebiete eingesetzten Produkte auf der Basis von Bentonit-Rohstoffen, die in der DDR zur Zeit importiert werden müssen.

Ausgangspunkt der Erfindung ist, aus Tonrohstoffen, die einen relativ hohen Gehalt (größer 30%) eines Wechsellagerungs-Tonminerals enthalten, ein hochquellfähiges Produkt, vorzugsweise für den Einsatz in der Gießereiindustrie, Ölindustrie, Farb- und Lackeproduktion sowie Bohrindustrie, herzustellen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst indem für die Aktivierung von solchen Rohtonen ein der Natriumbelegung von Bentoniten ähnliches Verhalten ausgeführt wird, wobei allerdings dem Ton im bergfeuchten (pastös oder suspensionsartig) Zustand geeignete Natriumsalze zugegeben werden, ohne jedoch den Ausgangstonrohstoff einer vorherigen Trocknung zu unterwerfen. Entgegen der vielen Aussagen gemäß dem Stand der Technik und der Literatur, daß Tone die aus Wechsellagerungstonmineralen bestehen zur Herstellung von

hochquellfähigen Produkten ungeeignet sind, wurde überraschenderweise gefunden, daß die Natriumaktivierung der Tonmineralzwischenschichten des Wechsellagerungstonminerales möglich ist, wenn der Rohstoff sofort nach der Förderung aus der Grube ohne Zwischentrocknung der Na⁺-Belegung zugeführt wird. Eine Erklärung für dieses überraschende Ergebnis liegt darin, daß der Trocknungsprozeß zu einer irreversiblen Verkettung der Zwischenschichten führt, wodurch die Quellfähigkeit, Dispergierbarkeit und Ionenaustauschfähigkeit stark beeinträchtigt werden. Die Ursache liegt damit in den starken kristallchemischen Unterschieden von Montmorillonit und dem Wechsellagerungstonmineral.

Eine weitere erhebliche zusätzliche Steigerung der Quelleigenschaften wird erreicht, wenn vor oder während der Natriumbelegung der Wechsellagerungstonmineralzwischenschichten eine Wertstoffanreicherung des Wechsellagerungstonminerales durch eine Abtrennung von Feinstkornfraktionen mittels Hydrozyklon, Dekanter, Eindicker u. a. m. durchgeführt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist in der Durchführung sehr einfach. Der Rohton, der aus mindestens 30% des quellfähigen Wechsellagerungstonminerales bestehen sollte, wird sofort nach der bergmännischen Gewinnung im bergfeuchten Zustand oder nach Zugabe von Wasser pastös bzw. suspendiert mit 2 bis 4% Natriumsalz (z. B. Soda) in geeigneten Apparten (Knetmischer bzw. Strangpresse oder Kollerhängen, Trommel-, Schnecken- bzw. Walzenmischer u. a. m.) vermengt. Bei Suspendierung des Tonrohstoffes kann mittels Hydrozyklon ein Austrag der Fraktion größer 20 µm erfolgen, wodurch eine Wertstoffanreicherung auf größer 70% des Wechsellagerungstonminerales in der Feinstkornfraktion erreicht werden kann. Nach Abschluß der Aktivierung wird das Produkt entweder unmittelbar verwendet oder es erfolgt eine Entwässerung durch bekannte Methoden, jedoch nur bis zu einer Restfeuchte um 8%, vorzugsweise 10 bis 15%.

Die sofortige Aktivierung des bergfeuchten Rohtones ohne zwischenzeitliche Trocknungseinflüsse und die Fraktionierung zum Zwecke der Wertstoffanreicherung sind die wesentlichen erfindungsgemäßen Merkmale. Es ist besonders wichtig, daß die Feuchtigkeit in den Tonaggregaten auch in den oberflächlichen Randbereichen der Aggregate nicht unter die des bergfeuchten Tones (ca. 20%) sinkt.

Das hergestellte Produkt kann in Form von Suspensionen, Pasten oder als Tonpulver entsprechend der nach den bekannten klassischen Verfahren aus Bentoniten hergestellten Produkte eingesetzt werden. Das erfindungsgemäß hergestellte hochquellfähige Produkt ist den in der DDR handelsüblichen Erzeugnissen, die nach bekannten klassischen Verfahren auf der Basis einheimischer Rohstoffe hergestellt werden (z. B. Friedländer Tonmehl) überlegen. Außerdem bestehen Möglichkeiten, die auf dem Gebiet eingesetzten teuren Importbentonite abzulösen.

In den folgenden Ausführungsbeispielen werden die Ergebnisse einiger typischer Tests mit Produkten, die erfindungsgemäß hergestellt wurden, angegeben und mit einem Handelsprodukt verglichen.

Ausführungsbeispiel 1

Eingesetzt wurde der Ton von Friedland (DDR) in Form grubenfeuchten, homogenisierten Rohtones (WG ca. 20%). Der Anteil des Mixed-Layer-Minerales beträgt ca. 45%. Das Material wurde entsprechend der TGL 25452 (Prüfverfahren für Spülmateriale) aufbereitet und bei der Aufbereitung 1–10% Natriumkarbonat zugesetzt. Gemessen wurde die Feststoffkonzentration, die zur Erreichung einer Spülviskosität von 15 cP nötig ist, und die allgemein als Ergiebigkeit des Tones bezeichnet wird. Als Vergleichssubstanz diente handelsübliches Friedländer Tonmehl und die Ausgangsprobe des Rohtones. Die gemessenen Werte können Tabelle 1 entnommen werden.

Tabelle 1

Ergiebigkeit des aktivierten Friedländer Tones in Bohrspülungen (I Friedländer Tonmehl, II Rohton unaktiviert, III Ton mit Natriumkarbonat aktiviert).

Probe	Ergiebigkeit (m ³ /t) 1. Meßreihe	Ergiebigkeit (m ³ /t) 2. Meßreihe
I	4,5	4,5
II	6,0	7,0
III-1 %	6,6	7,9
III-2 %	7,2	8,4
III-3 %	7,8	9,1
III-4 %	7,9	9,1
III-5 %	7,8	8,9
III-10 %	7,4	8,4

Ausführungsbeispiel 2

Als Ausgangsmaterial diente ungetrockneter Friedländer Ton. Der Ton wurde in Wasser aufgeschlämmt und mehrere Stunden kräftig durchgerührt. Anschließend wurde eine Fraktionierung mittels Sedimentationszentrifuge durchgeführt. Es entstanden Produkte mit unterschiedlichen Anteilen an quellfähigem Wechsellagerungsmineral, die nach einer Trocknung und Feinmahlung als Binder in tongebundenen Formstoffen getestet wurden. Tabelle 2 zeigt die Eigenschaftssteigerung gegenüber dem in der DDR derzeit handelsüblichen Friedländer Tonmehl, das für diese Zwecke eingesetzt wird. Die Eigenschaftssteigerung beträgt bis zu 300%. Wird die Anreicherung mit der im Beispiel 1 beschriebenen Methode kombiniert, so können bei der von der Quellfähigkeit abhängigen Naßzugfestigkeit Werte bis zu 1,7 kPa erreicht werden.

Tabelle 2

Vergleich von Eigenschaftswerten des handelsüblichen Friedländer Tonmehles/1/ und von wertstoffangereichertem Formstoffbinder auf der Basis des Friedländer Tones/2/ (5% Binder, Verdichtbarkeit 45%).

Dreischichtsilikatgehalt (Ma.-%)	Gründruckfestigkeit (kPa)	Naßzugfestigkeit (kPa)
60 ¹⁾	24,0	0,45
67 ²⁾	46,5	0,85
72 ²⁾	55,0	1,0
79 ²⁾	62,0	1,2
85 ²⁾	66,0	1,3