DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 270 059 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 01 B 33/30

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B / 313 548 6 (22) 10.03.88 (44) 19.07.89

(71) Bergakademie Freiberg, Akademiestraße 6, Freiberg, 9200, DD

(72) Krüger, Martina, Dr. rer. nat.; Starke, Wolfram, Dipl.-Chem.; Wiezorreck, Heidi, Dipl.-Chem.; Hofmann, Hans, Prof. Dr. sc. nat.; Kropp, Erhard, Dr. rer. nat.; Adler, Joachim, Dipl.-Chem.; Luft, Werner; Risse, Sylvia; Staege, Klaus, Dipl.-Chem.; Kraetsch, Dieter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Bleicherde aus Ton

(55) Bleicherde, aktivierte Bleicherde, Adsorbens, Mineralölindustrie, Pflanzenölindustrie, Säurebehandlung von Ton

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bleicherde mit sehr hoher Bleichleistung bzw. Aufhellwirkung aus Ton. Diese Bleicherde wird in der Pflanzen- und Mineralölindustrie eingesetzt, kann aber auch als Adsorbens für andere Adsorptionsprozesse Anwendung finden. Ziel der Erfindung ist es, aus billigen einheimischen Rohstoffen auf einfache Weise aktivierte Bleicherden herzustellen, die sehr gute Bleicheigenschaften aufweisen und bei deren Herstellung nur geringe Mengen an Abfallprodukten entstehen. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Bleicherde aus verfügbaren Rohstoffen zu entwickeln, das die Herstellung von hochwertigen Bleicherden bei geringem Säurebedarf und geringen Säurebehandlungszeiten unter weitgehender Vermeidung von Nebenprodukten gestattet. Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß tonmineralhaltige Suspensionen mit verdünnten Mineralsäuren behandelt, die aktivierten Erden abgetrennt, getrocknet und nachzerkleinert werden, wobei erfindungsgemäß Guttauer Ton als Rohstoff eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Bleicherde aus Ton, indem eine tonmineralhaltige Suspension mit verdünnten Mineralsäuren behandelt, die aktivierten Erden abgetrennt, gewaschen, getrocknet und nachzerkleinert werden, **gekennzeichnet dadurch,** daß Guttauer Ton einer Säurebehandlung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Säurebehandlung 0,1 bis 8 Stunden lang, insbesondere 0,1–1 Stunde lang, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die zur Säurebehandlung eingesetzten Mineralsäuren gelöste Salze, insbesondere solche, die bei der Säurebehandlung gebildet werden, enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1–3, **gekennzeichnet dadurch,** daß bei der Säurebehandlung bei einer partiellen Erneuerung der Säure die Säure im Kreislauf geführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Säurebehandlung in Naßmühlen, insbesondere in Kugelmühlen, durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Bleicherde mit sehr hoher Bleichleistung bzw. Aufhellwirkung aus Ton. Diese Bleicherde wird in der Pflanzen- und Mineralölindustrie eingesetzt, kann aber auch als Adsorbens für andere Adsorptionsprozesse Anwendung finden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Bleicherden unterteilt man gewöhnlich in natürliche und aktivierte Bleicherden. Natürliche Erden werden einer Trocknung und Mahlung unterzogen. Demgegenüber werden aktivierte Bleicherden durch Säurebehandlung aus geeigneten Rohstoffen hergestellt. Die Herstellung erfolgt durch einen Kochprozeß mit Salz- oder Schwefelsäure, der Abtrennung des Feststoffes und dessen Auswaschen sowie anschließender Trocknung und Zerkleinerung (DT-PS 339919). Als geeignete Rohstoffe werden montmorillonithaltige Tone genannt.
Die Herstellung der Tonsuspension wird verschieden realisiert. Die Aufschlämmung des Rohstoffes kann in Wasser erfolgen, in Salzlösungen der entsprechenden Säure oder in der Laugungslösung (DT-PS 580712, DT-PS 581217). Vor der Säureaktivierung kann der Rohstoff mit Soda oder Wasserglaslösungen behandelt werden (DD-AP 122 549). Die Aufschlämmung kann auch bereits in der zur Aktivierung verwendeten Säure erfolgen (DT-PS 581217), bzw. der Rohstoff wird mit der Säure vermischt und getrocknet (DT 483063). Der Kochprozeß wird gewöhnlich durch Einleiten von Wasserdampf durchgeführt. Die Kochdauer hängt sowohl vom Rohstoff als auch von der Säureart sowie anderen Parametern wie Säurekonzentration, Verhältnis Feststoff zur eingesetzten Säure ab. Meist wird so lange umgesetzt, bis eine relativ große Menge Aluminium herausgelöst ist. So müssen bei Moosburger Bentonit etwa 17% des Aluminiums und Eisens in Lösung gebracht werden, um gute Bleicheigenschaften zu erzielen (Fahn: Fette, Seifen, Anstrichmittel 1973, 75 [2], 77–82). Bei ungarischem Tuff sind Laugungsgrade von 25% erforderlich.
Nach dem üblichen Aufschlußverfahren durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren eignen sich als Ausgangsstoffe für die Herstellung von Bleicherden nur bestimmte montmorillonithaltige Tone (Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie 3. Aufl., Bd. 4, S. 541 ff., 1953). Nach Schmidt (Dissertation B, 1983, Greifswald) eignet sich auch der hauptsächlich aus Montmorillonit-Muskovit-Wechsellagerungsmineralien bestehende Friedländer Ton als Bleicherderohstoff. Um aus letzterem hochwertige Bleicherde herzustellen, ist es erforderlich, etwa 30–40% des Aluminiums herauszulösen.
Kaolinitische Rohstoffe werden als ungeeignet betrachtet. Nach dem DD-AP 12377 soll dies darauf zurückzuführen sein, daß Kaoline nicht genügend Tonerde abgeben, um die für eine gute Bleicherde erforderliche Zusammensetzung von 8–12% Aluminiumoxid, 70–80% Siliciumdioxid und 8–22% Wasser mit einem Verhältnis von Aluminiumoxid zu Siliciumdioxid von 1:7 bis 1:8 anzunehmen. Nach DD-AP 12377 wird deshalb vorgeschlagen, kaolinitische Rohstoffe im Gemisch mit Wasser und mit durch Säuren zersetzlichen Silicaten, z. B. Wasserglaslösungen, zu erhitzen und anschließend mit Säuren zu behandeln. Dabei erwies es sich als günstig, wenn die Tonsuspension vor der Säurebehandlung mehrere Stunden lang mechanisch behandelt wird, z. B. in einer Kugelmühle. Gegenüber der Laugung montmorillonithaltiger Rohstoffe ist dieses Verfahren mit bedeutend höheren Aufwendungen verbunden. Außerdem entstehen gelartige Massen, die sich schwer entwässern und reinigen lassen. Nachteilig bei all den aufgeführten Verfahren wirken sich die recht langen Säurebehandlungszeiten und der hohe Säurebedarf aus. Des weiteren bereitet die umweltfreundliche Beseitigung der anfallenden Salzlösungen Schwierigkeiten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, aus billigen einheimischen Rohstoffen auf einfache Weise aktivierte Bleicherden herzustellen, die sehr gute Bleicheigenschaften aufweisen und bei deren Herstellung nur geringe Mengen an Abfallprodukten entstehen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Bleicherde aus verfügbaren Rohstoffen zu entwickeln, das die Herstellung von hochwertigen Bleicherden bei geringem Säurebedarf und geringen Säurebehandlungszeiten unter weitgehender Vermeidung von Nebenprodukten gestattet.
Die technische Aufgabe wird dadurch gelöst, daß tonmineralhaltige Suspensionen mit verdünnten Mineralsäuren behandelt, die aktivierten Erden abgetrennt, getrocknet und nachzerkleinert werden, wobei erfindungsgemäß Guttauer Ton als Rohstoff eingesetzt wird. Als Mineralsäuren werden, wie üblich, verdünnte Salzsäure bzw. verdünnnte Schwefelsäure eingesetzt. Diese Säuren können gelöste Salze, insbesondere solche, die bei der Säurebehandlung gebildet werden, enthalten. Besonders vorteilhaft ist es, bei der Säurebehandlung bei einer partiellen Erneuerung der Säure die Säure im Kreislauf zu führen. Die Säurebehandlung wird zweckmäßigerweise bei höheren Temperaturen, insbesondere bei Siedetemperatur, durchgeführt. Vorteilhaft ist auch die Säurebehandlung bei Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur in Naßmühlen, insbesondere in Kugelmühlen.
Daß aus Guttauer Ton allein durch eine Säurebehandlung mit verdünnten Mineralsäuren eine hochwertige Bleicherde herstellbar ist, war nicht zu erwarten, da die Fachwelt davon ausgeht, daß kaolinitische Tone allein durch Säurebehandlung nicht in Bleicherden überführbar sind. Ausgehend von diesem Vorurteil der Fachwelt muß es um so mehr überraschen, daß bereits bei sehr kurzen Säurebehandlungszeiten von 0,1 bis 1 Stunde eine Bleicherde mit unerwartet guten Eigenschaften (Bleichleistung über 94%) erhalten wird. Diese kurzen Säurebehandlungszeiten haben zur Folge, daß nur geringe Mengen Aluminium und Eisen aus dem Ton herausgelöst werden, wodurch der Säureverbrauch gering gehalten wird. Auch fallen dadurch bedeutend weniger Salzlösungen an, deren umweltfreundliche Aufarbeitung mit hohen Aufwendungen verbunden ist.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand der folgenden 6 Beispiele näher erläutert werden:

Beispiel 1
15 g Guttauer Ton aus dem Südfeld, der folgende Zusammensetzung hatte: 45,4% SiO_2, 32,5% Al_2O_3, 2,6% Fe_2O_3, 1,9% TiO_2, mit einem Glühverlust von 14,6% (25–1000°C) und der hauptsächlich aus fehlgeordnetem Kaolinit bestand, wurden in 134 ml 2,2 M 80°C heiße Salzsäure gegeben. Die Umsetzung erfolgte in einem 250 ml Zweihalskolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen war. Diese Suspension wurde unter Rühren auf Siedetemperatur erhitzt und 0,25 h bei Siedetemperatur weitergerührt. Danach wurde die heiße Suspension in eine Filternutsche über ein Papierfilter gegeben und der Filterkuchen mehrmals mit heißem destilliertem Wasser gewaschen. Der gewaschene Rückstand wurde an der Luft getrocknet und nach dem Trocknen in einem Mörser auf eine Korngröße von kleiner 90 µm nachzerkleinert.
Durch diese Säurebehandlung waren 2,4% des im Rohstoff vorhandenen Aluminiums und 6,3% des im Rohstoff enthaltenen Eisens in Lösung gegangen. Das so erhaltene Produkt zeigte eine Bleichleistung (entsprechend den Standards TGL 38594 und TGL 38601) von 91,6% und eine Aufhellwirkung (entsprechend Standard TGL 38598) von 87,8%.
Unter gleichen Bedingungen wurde Guttauer Ton des Ostfeldes, der eine ähnliche chemische und mineralogische Zusammensetzung hatte, einer Säurebehandlung unterworfen. Das dabei erhaltene Produkt hatte eine Bleichleistung von 94,2% und eine Aufhellwirkung von 89,8%.
Wird die bei der Säurebehandlung von Guttauer Ton (Südfeld) bei ansonsten gleichen Laugungsbedingungen die Laugungszeit variiert, so werden folgende Ergebnisse erhalten:

Laugungszeit (h)	Lagungsgrad $_{Al}$ (%)	Blechleistung (%)
0,25	2,6	95,1
0,50	2,8	94,0
1,00	3,9	93,7
2,00	7,5	93,4
4,00	19,0	92,8
6,00	27,0	92,4
8,00	36,3	92,1
16,00	56,3	91,0

Unter analogen Bedingungen wurde ein Schlämmkaolin des VEB Kaolinwerke Caminau mit einer chemischen Zusammensetzung von 46,1% SiO_2, 38,1% Al_2O_3, 1,4% Fe_2O_3, 0,7% TiO_2 mit einem Glühverlust von 13,1% (25–1000°C), mit Salzsäure umgesetzt. Dabei waren 0,6% des Aluminiums und 14,7% des Eisens in Lösung gegangen. Die Bleichleistung betrug lediglich 67%.
Wurde unter den o.g. Bedingungen ein Bentonit des Vorkommens Wyoming (USA) mit einer chemischen Zusammensetzung von 58,2% SiO_2, 19,7% Al_2O_3, 3,5% Fe_2O_3 und 0,4% TiO_2 bei einem Glühverlust von 12,4% (25–1000°C) säurebehandelt, wurden 5,2% des Aluminiums und 6,9% des Eisens in die Lösung überführt und ein Produkt mit einer Bleichleistung von 85,4% erhalten. Um die gleiche Bleichleistung wie beim Guttauer Ton zu erhalten, mußte dieser Rohstoff 1,5 Stunden säurebehandelt werden, wobei dann 10% des Aluminiums und 15% des Eisens herausgelöst wurden.

Beispiel 2
In einer Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, wurden 15 g Guttauer Ton (Ostfeld) mit 134 ml 2,2 M Salzsäure bei Raumtemperatur 1 Stunde lang umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Bei dieser Säurebehandlung waren 1% des im Ton enthaltenen Aluminiums und 3,6% des im Ton enthaltenen Eisens in Lösung gegangen. Das erhaltene Produkt hatte eine Blechleistung von 93,6% und eine Aufhellwirkung von 88,6%.

Beispiel 3
15g Guttauer Ton (Südfeld) wurden mit 1,1 M Schwefelsäure in einer Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, unter sonst gleichen Verfahrensbedingungen umgesetzt. Dabei gingen 2,4% des im Ton enthaltenen Aluminiums und 4,0% des im Ton enthaltenen Eisens in Lösung. Das erhaltene Produkt zeigte eine Bleichleistung von 95% und eine Aufhellwirkung von 91,8%.

Beispiel 4
134ml 2,2 M Salzsäure und 10ml einer 0,145 $AlCl_3$-Lösung wurden mit 15g Guttauer Ton (Südfeld) eine Stunde lang in einer Apparatur, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei den im Beispiel 1 angegebenen sonstigen Verfahrensbedingungen umgesetzt. Dabei wurden 4,4% des im Ton enthaltenen Aluminiums und 9,4% des im Ton enthaltenen Eisens aus dem Ton herausgelöst. Das erhaltene Produkt zeigte eine Bleichleistung von 94,2% und eine Aufhellwirkung von 93%.

Beispiel 6
50g Guttauer Ton (Südfeld) wurden mit 168ml 3 M Salzsäure bei Raumtemperatur 4 Stunden in einer Kugelmühle umgesetzt. Danach wurde die Suspension in eine Filternutsche über ein Papierfilter gegeben und der Filterkuchen mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen. Der gewaschene Rückstand wurde bei 105°C getrocknet und nach dem Trocknen in einem Mörser auf eine Korngröße von kleiner 90µm nachzerkleinert.
Durch diese Säurebehandlung waren 0,4% des im Rohstoff vorhandenen Aluminiums und 2,5% des im Rohstoff enthaltenen Eisens in Lösung gegangen. Das so erhaltene Produkt zeigte eine Bleichleistung von 92,3% und eine Aufhellwirkung von 83,6%.