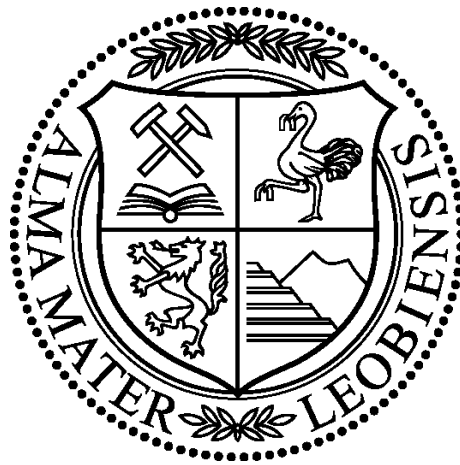


# Verfahren zur Herstellung von alkalisch und organophil aktiviertem Kalzium-Montmorillonit für den Einsatz in Polymer-Compounds

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der montanistischen Wissenschaften  
an der Montanuniversität Leoben, Österreich



Vorgelegt von:

Dipl.-Ing. Elke Krischey, Leoben 2015

Eingereicht am Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst,  
andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch  
sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

---

DI Elke Krischey, Leoben 2015

## DANKSAGUNG

Mein größter Dank gebührt Herrn Dr. Karl-Heinz Ohrdorf! Er war nicht nur Mentor und fachlicher Wegbegleiter der vorliegenden Arbeit, sondern gilt durch sein ungebremstes Engagement als „spiritus rector“ dieses interessanten und zugleich fordernden Themas.

Herrn Prof. Helmut Flachberger danke ich für die Bereitstellung und der Durchführung einer Dissertation an seinem Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung an der Montanuniversität Leoben.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Clemens Holzer vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung, Montanuniversität Leoben in seiner Rolle als Zweitgutachter und Prüfer.

Einen besonderen Dank möchte ich meiner Kollegin und Freundin Frau Dr. Hannelore Mattausch vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung, MUL aussprechen, die mir stets mit kompetentem Fachwissen und in freundschaftlicher Weise zur Seite stand.

Zudem gilt mein Dank Herrn Dr. Giesbert Riess vom Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe, MUL der mich vor allem in der heißen Schlussphase dieser Arbeit mit Wissen aus dem Bereich der Chemie und Kunststoffchemie unterstützte.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Franz Ottner von der Universität für Bodenkultur für seine tonmineralogischen Inputs.

Für die Untersuchungen unter dem Mikroskop möchte ich mich bei Frau Dr. Kolb-Lenz (TEM, Meduni Graz), Herrn Dr. Julian Wagner (ESEM, Felmi-Zfe Graz), Herrn Dipl.-Ing. Christian Matthes (NanoSEM, Bauhausuniversität Weimar) und Herrn Walter Rath (SEM, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, MUL) bedanken.

Für aufbereitungstechnische Unterstützungen bedanke ich mich bei Herrn Ludwig Mayer (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH, Aitrach), Frau Dipl.-Ing. Rosemarie Dauer (rent r & d, Hallerndorf) und den Mitarbeitern der Fa. IKA GmbH in Staufen.

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern, Kollegen, sowie der Mannschaft des Labors und Technikums aus dem RWZ und IZR vom Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung an der Montanuniversität Leoben bedanken.

Und zum Schluss möchte ich meinem zukünftigen Ehemann, Herrn Andreas Stoiser herzlich und in aller Liebe für seinen Rückhalt und seiner unermüdlichen Unterstützung in Zeiten der Verzweiflung und Hoffnungslosigkeit, die solch eine Dissertation mitbringen kann, danken!

## KURZFASSUNG

Da es keine industriell nutzbaren Lagerstätten natürlicher Natrium-Bentonite in Europa gibt, dafür aber ausreichend Kalzium-Bentonitlagerstätten, hat sich diese Arbeit zum Ziel gesetzt, die aufbereitungstechnischen Grundlagen für die Herstellung ebenbürtiger Produkte zu entwickeln. Als Rohgut wurde auf Grund von wirtschaftlich-technischen Überlegungen ein sardischer Bentonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ ausgewählt. Das Verfahren umfasst aufbereitungstechnische Prozessschritte vom Rohgut Kalzium-Bentonit bis zum wahlweise pasten- oder pulverförmigen Endprodukt. Ausgehend von den gleichen Reaktionsmechanismen der Umwandlung des Kalzium-Bentonites in einen organophil aktivierten Bentonit konnten zwei sich technologisch wesentlich unterscheidende Varianten entwickelt werden: Das „Semi-Dry-Verfahren“ und das „Suspensionsverfahren“, die auch miteinander kombiniert werden können. Der Nachweis dieser als prozesstechnisch vollständig anzusehenden Umwandlung gelang durch thermogravimetrische Messungen. Mit der Auswahl des jeweils bestgeeigneten Verfahrens kann sich ein potentieller Füllstoff-Hersteller an die Methoden der Einarbeitung eines solchen aktiven Füllstoffes in Polymeren in idealer Weise anpassen. Die Verfahrensvarianten sind auf das Rohgut aller unter morphologischen Aspekten als geeignet eingestuften Kalzium-Bentonite anwendbar und es können alle zur Herstellung organophiler Bentonit-Derivate bekannten Reagenzien eingesetzt werden. Damit ist es möglich, die Produkte gezielt auf die zum Einsatz gelangenden Kunststoffe und deren Anwendungsgebiete abzustimmen. Die aktive Funktion der organophilen Bentonit-Derivate für den Einsatz in Kunststoff-Verbundwerkstoffen ist durch das aspect-ratio der Montmorillonit-Lamellen und die Kompatibilität mit den unterschiedlichsten Polymeren gegeben. Das aspect-ratio der dünnen Montmorillonit-Schichtpakete bzw. Einzellamellen wurde elektronenmikroskopisch durch SEM-, ESEM-, NanoSEM- und TEM-Aufnahmen bestimmt.



## ABSTRACT

Since in Europe no natural deposits of sodium-bentonite which can be industrially utilized exist, but there are sufficient deposits of calcium-bentonite, the scientific basis for processing technologies was/were sought which would allow the production of products of equal quality from the latter. The raw material for this work, a bentonite from Sardinia from the deposit "Serra Narbonis" was selected for economic-technical reasons. The processing encompasses steps from the raw material calcium-bentonite to the end product which is either in paste or powder form. Starting from the identical reaction mechanisms of the conversion of the calcium bentonite into an organo-modified bentonite, two variations were developed which differ importantly in the technology. These are the "Demi-Dry" process and the "Suspension-process", which can also be combined. The proof that this was a complete transformation, from the process-technological standpoint, was brought by thermo-gravimetric measurements. By selecting the most appropriate process in each case, the potential manufacturer of fillers can fit the best method for incorporating the activated filler into the polymer. The two processes can be used for all calcium-bentonites which are considered morphologically suitable and all reagents known to be utilized for making organophile bentonite derivatives can be used. In this way it is possible to exactly fit the products to the polymer and its area of use. The active function of the organophile bentonite derivative for use in polymer composites is guaranteed by the aspect-ratio of the Montmorillonite lamellae and the compatibility with a wide variety of polymers. The aspect ratio of the thin Montmorillonite layer packages and/or single lamella was determined using SEM/ESEM/NanoSEM and TEM imaging.

## Inhaltsverzeichnis

ALLGEMEINER TEIL.....	7
1    Einleitung und Zielsetzung.....	8
1.1    Einleitung.....	8
1.2    Zielstellung.....	9
1.2.1    Anmerkungen zur sprachlichen Klarstellung.....	10
2    Grober Überblick zum Einsatz von organophil modifizierten Schichtsilikaten.....	11
3    Bentonite.....	12
3.1    Kristallstruktur.....	12
3.2    Kationenaustausch- und Quellvermögen.....	14
3.3    Morphologische Eigenschaften.....	16
3.4    Thixotropie der Montmorillonit-Suspensionen.....	18
3.5    Begründung für die Auswahl des Rohbentonites aus der Lagerstätte „Serra Narbonis“, Sardinien.....	19
3.5.1    Argumente.....	19
3.5.2    Beschreibung der Lagerstätte.....	19
3.5.3    Charakterisierung des Bentonites.....	21
4    Aktivierung.....	26
4.1    Alkalische Aktivierung.....	26
4.1.1    Chemischer und Technischer Aktivierungsgrad.....	27
4.1.2    Bestimmung des Aktivierungsoptimums.....	28
4.1.3    I.B.O.-Technik.....	30
4.2    Organophile Aktivierung.....	34
EXPERIMENTELLER TEIL.....	39
5    Rohgut, Reagenzien, Gerätetechnik.....	40
5.1    Rohgut.....	40
5.2    Reagenzien.....	40
5.2.1    Natriumkarbonat für die alkalische Aktivierung.....	40
5.2.2    Reagenzien für die organophile Aktivierung.....	41
5.2.2.1    Dimethyldistearylammoniumchlorid (DDAC).....	42
5.2.2.2    Benzoldimethylstearylammoniumchloridhydrat (BDSACH).....	42
5.2.2.3    Ölsäure (OA).....	43
5.3    Gerätetechnik.....	43
5.3.1    I.B.O.-Technik.....	43
5.3.2    Labor-Rührwerk.....	44
5.3.3    Technikums-Rührwerk.....	48
5.3.4    Hydrozyklon-Anlage.....	53
5.3.5    Sprühtrockner Mini Spray Dryer B-290 der Fa. BÜCHI.....	55
5.3.6    Imhoff-Trichter.....	55
5.3.7    Messgerät: Rheometer Typ „Rheostress RS 600“.....	56
5.3.8    Analysette 22 NanoTec plus.....	57
5.3.9    TGA - Gerätebeschreibung.....	58
5.3.10    Nanoparticle Size Analyzer 90plus.....	59
5.4    Probenvorbereitung, Messbedingungen, Messvorgang und Auswertung.....	60
5.4.1    Probenvorbereitung.....	60
5.4.2    Bestimmung der Fließgrenzen.....	60
5.4.3    Messbedingungen.....	61
5.4.4    Messvorgang und Auswertung.....	61
6    Verfahrenstechnische Versuche.....	68
6.1    Alkalische Aktivierung, Delamellierung und organophile Aktivierung.....	68

6.1.1	Kombiniertes „Semi-Dry“ und Suspensionsverfahren .....	68
6.1.1.1	Zweiter Verfahrensschritt: Suspendierung und Delamellierung .....	69
6.1.1.1.1	Grenzwert des Feststoffgehaltes $m_G$ einer noch rührfähigen Suspension .....	69
6.1.1.1.2	Ermittlung der Rührzeit $t_{RZ}$ zur Maximierung der Delamellierung .....	71
6.1.1.1.3	Versuchsdurchführung .....	72
6.1.1.2	Fließgrenzenbestimmung zur Ermittlung des Grades der Delamellierung .....	72
6.1.1.3	Dritter Verfahrensschritt: Organophile Aktivierung .....	72
6.1.2	Suspensionsverfahren 1 .....	83
6.1.2.1	Erster Verfahrensschritt: Dispergieren des Kalzium-Bentonites .....	83
6.1.2.2	Zweiter Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung bei gleichzeitiger Delamellierung .....	85
6.1.2.3	Technischer Aktivierungsgrad des Suspensionsverfahrens (TAG <sub>S</sub> ) .....	87
6.1.3	Suspensionsverfahren 2 .....	88
6.1.3.1	Versuchsdurchführung und Ergebnisbeschreibung .....	88
6.1.3.2	Verfahrensschritt: Alkalische und organische Aktivierung bei gleichzeitiger Delamellierung .....	89
6.1.4	„Semi-Dry-Verfahren“ .....	89
6.1.4.1	Erster Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung .....	89
6.1.4.2	Zweiter Verfahrensschritt: Organophile Aktivierung .....	92
6.1.4.2.1	Aktivierungskurve und „Organophiler Chemischer Aktivierungsgrad OCAG“ .....	92
6.1.4.2.1.1	Aktivierungen mit der I.B.O.-Technik .....	92
6.1.4.2.1.2	Probenaufbereitung .....	98
6.1.4.2.1.3	Fließgrenzenmessungen .....	99
6.1.5	Semi-Dry-Verfahren mit zuvor ausgereinigtem Kalzium-Bentonit .....	103
6.1.5.1	Erster Verfahrensschritt: Dispergieren des Kalzium-Bentonites .....	103
6.1.5.2	Zweiter Verfahrensschritt: Ausreinigung des Kalzium-Bentonites .....	105
6.1.5.3	Dritter Verfahrensschritt: Entwässerung durch Sedimentation und Filtration .....	105
6.1.5.4	Vierter Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung mit der I.B.O.-Technik .....	105
6.1.6	Nachweis der organophilen Aktivierung .....	107
6.1.6.1	Thermogravimetrische Analyse - TGA .....	107
6.1.6.1.1	Probenvorbereitung .....	108
6.1.6.1.2	Messergebnisse .....	108
6.1.6.1.3	Beurteilung der Messergebnisse .....	110
6.1.7	Bewertung der Verfahren .....	111
6.1.7.1	Generelle Bewertung .....	111
6.1.7.2	Bewertung unter dem Aspekt der Einarbeitung in den Kunststoff .....	112
6.1.7.2.1	Interkalation .....	113
6.1.7.2.2	in-situ-Compoundierung .....	114
6.1.7.3	Problem der Verwendung von Ölsäure als organophiles Reagenz .....	114
6.1.7.4	Ökologische Aspekte .....	115
6.1.7.4.1	Chloride im Abwasser .....	115
6.1.7.4.2	Natrium- und Kalziumseifen (Kalkseifen) im Abwasser .....	116
6.1.7.4.3	Chloridgehalt im Filterkuchen .....	118
6.1.8	Delamellierung und aspect-ratio .....	119
6.1.8.1	Technischer Delamellierungsgrad TDG .....	119
6.1.8.2	Probenvorbereitung .....	124
6.1.8.3	Versuchsdurchführung und -auswertung .....	125
6.1.9	Bestimmung des aspect-ratios durch Elektronenmikroskopie .....	127
6.1.9.1	Definition .....	127
6.1.9.2	Gerätebeschreibung der Elektronenmikroskope .....	127
6.1.9.2.1	NanoSEM – Nano Scanning Electron Microscope .....	128
6.1.9.2.2	ESEM – Environmental Scanning Electron Microscope .....	128
6.1.9.2.3	TEM – Transmission Electron Microscopy .....	129
6.1.9.3	Probenvorbereitung .....	130

6.1.9.4	Elektronenmikroskopische Bestimmung des Lamellendurchmessers und der Lamellendicke .....	130
6.2	Ausreinigung.....	137
6.2.1	Ausreinigung der Suspension aus alkalisch aktiviertem Bentonit .....	137
6.2.2	Ausreinigung der Suspension aus alkalisch und organophil aktiviertem Bentonit.....	139
6.2.3	Ergebnisse der Ausreinigungsversuche .....	140
6.2.3.1	Alkalisch aktivierter Bentonit.....	140
6.2.3.1.1	Alkalisch und organophil aktivierter Bentonit.....	141
6.3	Entwässerung der Suspension aus alkalisch und organophil aktiviertem Bentonit .....	144
6.3.1	Untersuchungen zum Dekantationsverhalten .....	144
6.3.1.1	Probenaufbereitung.....	145
6.3.1.2	Besonderheiten des Sedimentationsverhaltens von Bentonit-Suspensionen.....	145
6.3.1.3	Unterschiede im Sedimentationsverhalten nach der organophilen Aktivierung .....	146
6.3.2	Mechanische Entwässerung durch Filtration .....	149
6.3.2.1	Versuchsdurchführung .....	149
6.3.2.2	Ergebnisse und Diskussion der Filtration .....	154
6.3.2.3	Verarbeitung der Filterkuchen zum Endprodukt.....	157
6.3.3	Thermische Entwässerung durch Sprühtrocknung .....	157
6.4	Einarbeitung in den Kunststoff Polypropylen durch Schmelzcompounding.....	158
6.4.1	Begründung für die Auswahl des Kunststoffes Polypropylen .....	158
6.4.2	Versuche zur Einarbeitung des organophilen Montmorillonites in PP .....	159
6.4.2.1	Einfluss der Trocknung auf die Verteilung des Füllstoffes im PP .....	160
6.4.2.1.1	Gefriertrocknung .....	160
6.4.2.1.2	Sprühtrocknung .....	163
6.4.3	Interkalation .....	172
6.4.4	Versuche zur Compounding von pastenförmigem Füllstoff.....	182
6.4.4.1	Versuch 1: Materialaufgabe im Knetter bei Raumtemperatur.....	184
6.4.4.2	Versuch 2: Materialaufgabe im vorgeheizten Knetter .....	185
6.4.4.3	Versuch 3: Materialaufgabe mit vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetter .....	185
6.4.4.4	Versuch 4: Materialaufgabe mit reduziert vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetter ....	186
6.4.4.5	Versuch 5 und 6: Materialaufgabe mit reduziert vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetter .....	186
6.4.4.6	Versuche zur Erzeugung einer Ummantelung der PP-Granalien mit den pastösen Füllstoffen .....	187
6.4.4.7	Ursachen für das Fehlschlagen der Versuche .....	194
6.5	Variantenvergleich der Verfahren .....	195
6.5.1	Variante „Semi-Dry“ – “Semi-Dry-Verfahren“ .....	195
6.5.2	Variante „Semi-Dry-Suspensionsverfahren 1“ .....	196
6.5.3	Variante „Suspensionsverfahren 1 – Suspensionsverfahren 1“ .....	197
7	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....	198
8	Literaturverzeichnis.....	200
9	Abbildungsverzeichnis.....	207
10	Tabellenverzeichnis.....	212
11	Diagrammverzeichnis.....	214

**GLOSSAR**

ADD	Additiv
$A_F$	Filterfläche
CAG	Chemischer Aktivierungsgrad
BDSACH	Benzoldimethylstearylammmoniumchloridhydrat
d	Durchmesser
$d_B$	Behälterdurchmesser
DDAC	Dimethyldistearylammmoniumchlorid
$d_{DISS}$	Dissovierdurchmesser
DG	Delamellierungsgrad
$d_i$	Innendurchmesser
$d_K$	Kammerdurchmesser
$d_{max}$	Lamellendurchmesser
$d_S$	Schichtdicke
$\gamma$	Deformation Schergeschwindigkeit
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
$F_{zf}$	Zentrifugalkraft
$g_M$	Montmorillonitgehalt
$h_B$	Behälterhöhe
$H_{0hydr}$	Hydratationsenergie $\Delta H_{0hydr}$
$I_N$	Nennstrom
KAK	Kationenaustauschkapazität
M	Drehmoment

$m_G$	Feststoffgehalt
$m_R$	Masse Reagenz
$m_{TR}$	Trockenmasse
$n$	Drehzahl
$n_0$	Leerlaufdrehzahl
$n_{LAB\_IMP}$	Drehzahl für Labor-Rührwerk mit Impeller
$n_{TR\_DISS}$	Drehzahl für DissolVERRührwerk (Technikum)
NanoSEM	Nano Scanning Electron Microscope
OA	Ölsäure
OCAG	Organophiler Chemisdher Aktivierungsgrad
org.	organisch, organophil
PNC	Polymer-Nano-Composites
PP	Polypropylen
RS 600	Rheometer Rheostress 600
SN	Serra Narbonis
T	Temperatur
t	Zeit
TAG	Technischer Aktivierungsgrad
TDG	Technischer Delamellierungsgrad
$t_E$	Erstarrungszeit
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
$t_F$	Filtrationszeit
TGA	Thermogravimetrische Analyse
$T_{MP}$	Mischguttemperatur

$T_{PE}$	Produkttemperatur
$T_{PL}$	Polymertemperatur
$t_R$	Reaktionszeit
$t_{RZ}$	Rührzeit
$T_S$	Suspensionstemperatur
$t_{sed}$	Sedimentationszeit
$t_T$	Probentemperierzeit
$\tau$	Schubspannung
$\tau_0$	Fließgrenze
$\tau_{spez}$	Spezifische Fließgrenze
UL	Unterlauf
ÜL	Überlauf
$V_K$	Kammervolumen
$v_{LAB\_IMP}$	Umfangsgeschwindigkeit Labor-Rührwerk mit Impeller
$v_{LAB\_DISS}$	Umfangsgeschwindigkeit Labor-Rührwerk mit Dissolver
$v_{TR\_DISS}$	Umfangsgeschwindigkeit Technikums-Rührwerk mit Dissolver

## **ALLGEMEINER TEIL**



# 1 Einleitung und Zielsetzung

## 1.1 Einleitung

Seit Jahren hält der Trend zum Einsatz von immer feineren Mineralprodukten als funktionelle Füllstoffe in vielfältigen industriellen Anwendungen unvermindert an. Mit der Einführung des Arbeitsschwerpunktes „Funktionsmineralaufbereitung“ vor etwa 10 Jahren trägt der Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung diesen Entwicklungen Rechnung. Diese Arbeit baut im Besonderen auf die an der Montanuniversität Leoben durch die Lehrstühle für Kunststoffverarbeitung und Chemie der Kunststoffe und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL GmbH) bisher erzielten Ergebnisse der experimentellen Forschung und Entwicklung von Nanoschichtsilikaten als funktionale Füllstoffe für Kunststoffe und auf die Entwicklungsarbeiten des Ingenieurbüros für Bentonit-Technologie Dipl.-Ing. Ohrdorf zur Aufbereitung von Kalzium-Bentoniten auf.

Vorge stellt wird ein Verfahren zur Herstellung von Nanopartikeln aus Kalzium-Bentoniten, das die Grundlage für eine industrielle Herstellung bilden kann. Die Produkteigenschaften sind denen der bisher industriell eingesetzten und aus natürlichen Natrium-Bentoniten gewonnenen ebenbürtig.

Das Verfahren umfasst alle aufbereitungstechnischen Prozessschritte vom Rohgut Kalzium-Bentonit bis zum Endprodukt, dem zum Polymer kompatiblen Montmorillonit.

Ausgehend von den gleichen Reaktionsmechanismen der Umwandlung des Kalzium-Bentonites in ein organophil modifiziertes Produkt konnten zwei sich technologisch wesentlich unterscheidende Varianten entwickelt werden: Das „Semi-Dry-Verfahren“ und das „Suspensionsverfahren“.

Die aus diesen Verfahren entstehenden Produkte zielen auf die beiden möglichen Einarbeitungen des Füllstoffes in die Kunststoffe durch In-situ-interkalative Polymerisation, der Schmelz-Interkalationsmethode (Schmelzcompoundierung) und des Lösungsmischens ab (Sinha Ray & Okamoto, 2003), (Kim, 2007). Die Verfahrensvarianten sind auf das Rohgut aller geeigneten Kalzium-

Bentonitlagerstätten anwendbar und es können alle zur Herstellung organophiler Bentonit-Derivate bekannten Reagenzien eingesetzt werden. Damit ist es möglich, die Produkte gezielt auf den Kunststoff und dessen Anwendungsgebiet abzustimmen.

## 1.2 Zielstellung

Die aktive Funktion der organophilen Bentonit-Derivate für den Einsatz in Kunststoff-Verbundwerkstoffen ist durch das aspect-ratio der Montmorillonit-Lamellen, deren spezifische Oberfläche und der Kompatibilität mit den unterschiedlichsten Polymeren gegeben.

Die Herstellung derartiger und in ihrer Funktion in den Polymeren effizient wirksamen Derivate galt bisher nur auf Basis natürlicher Natrium-Bentonite als möglich. Die Begründung liegt darin, dass es durch die derzeitige Verfahrenstechnik der alkalischen Aktivierung nicht gelingt, eine den natürlichen Natrium-Montmorilloniten gleichwertige homoionische Na- Belegung der Zwischenschichten zu realisieren.

Da es keine industriell nutzbaren Lagerstätten natürlicher Natrium-Bentonite in Europa gibt, dafür aber ausreichend Kalzium-Bentonitlagerstätten, hat sich diese Arbeit zum Ziel gesetzt, die aufbereitungstechnischen Grundlagen für die Herstellung ebenbürtiger Produkte zu entwickeln.

Im Detail sollte untersucht werden, wie es aufbereitungstechnisch gelingt,

- ein nach den neuesten Erkenntnissen der Aufbereitungstechnik in einen Natrium-Bentonit umgewandelten Kalzium-Bentonit so organophil zu modifizieren, dass
- die erzielten Produkteigenschaften im Hinblick auf die Anforderungen der Kunststoffverarbeiter den derzeit im Markt befindlichen und auf natürlichen Natrium-Bentoniten basierenden Produkten ebenbürtig sind.

Der Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung hat sich für diese Ziele die Mitwirkung von I.B.O. Ingenieurbüro für Bentonit-Technologie Dipl.-Ing. Ohrdorf,

Wiesbaden (D) und die Kooperation mit den Lehrstühlen für Kunststoffverarbeitung und Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben sowie der PCCL GmbH gesichert.

### **1.2.1 Anmerkungen zur sprachlichen Klarstellung**

Bentonit ist ein Mineralphasengemisch mit dem Hauptmineral Montmorillonit. Es ist aus sprachlicher Vereinfachung allgemeiner Konsens, beide Begriffe synonym zu verwenden. Eine solche Vereinfachung ist für die Ausführungen in dieser Arbeit unzulässig.

Im Folgenden wird in Verbindung mit den Termini „alkalisch“ und „organophil“ immer dann von „Bentonit“ gesprochen, wenn es sich um das Rohgut, dessen Aufbereitung, Messungen oder um die Benennung des durch die Aktivierungen hergestellten Produktes handelt.

Da sich alle Kationenaustauschprozesse und die Delamellierung aber nur auf den Montmorillonit beziehen können, wird dafür auch dieser mineralogisch korrekte Begriff verwendet.

Für die Kationenaustauschprozesse selbst hat sich seit Beginn der industriellen Herstellung der Begriff „Aktivierung“ etabliert.

Die Umwandlung des Kalzium-Montmorillonites in einen Natrium-Montmorillonit wird mit „alkalische Aktivierung“ und die Umwandlung des Natrium-Montmorillonites in ein organophiles Derivat als „organophile Aktivierung“ bezeichnet. Für die organophile Aktivierung wird in der Literatur vielfach auch der gleichbedeutende Begriff organophile oder organische Modifizierung sowie organophile Bentonite gebraucht. Bei Literaturziten wird die jeweilige Ausdrucksweise im Original beibehalten.

Die Trennung der Schichtpakete des Montmorillonites in Einzellamellen wird als „Delamellierung“ bezeichnet. In der Literatur und in der Kunststoffverarbeitung sind auch die gleichbedeutenden Begriffe „Delaminierung“ und „Exfolierung“ zu finden. Auch diese Begriffe werden bei Literaturziten beibehalten.

## 2 Grober Überblick zum Einsatz von organophil modifizierten Schichtsilikaten

Organophil modifizierte Schichtsilikate sind seit vielen Jahrzehnten bekannt, jedoch haben erst die Arbeiten von Toyota Ende der Achtziger Jahre zu einer Renaissance dieser Nanocomposite-Klasse geführt (Mülhaupt, Engelhardt, & Schall, 2001). Sie zeigten anhand von Polyamid 6, dass die Verwendung von organisch modifiziertem Montmorillonit bei vergleichsweise geringen Füllgraden zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führte, die Sperrwirkung für Gase erhöht, sowie die Brennbarkeit deutlich verringert wird. Mit bereits 5 m% ließen sich Eigenschaften erzielen, die mit konventionellen Füllstoffen erst mit 30 m% erreicht wurden. Derzeit sind Verbundwerkstoffe aus organophil modifizierten Schichtsilikaten in Thermoplasten wie Polypropylen, in Elastomeren wie Silikone und Duromeren wie Epoxide bekannt (Hohenberger, 2002).

Zu den industriell wichtigsten Ausgangsrohstoffen gehört der natürliche Natrium-Bentonit. Um den quellfähigen Bentonit organophil und mit den hydrophoben Kunststoffen verträglich zu machen, wurde die organophile Modifizierung durch Kationenaustausch oder ein Zusatz von Dispergatoren oder Emulsionen zu unmodifizierten Schichtsilikaten vorgenommen.

Waren Ende der Achtziger Jahre viele Nanocomposites noch auf die Herstellung durch in-situ-Polymerisationsverfahren beschränkt, so zeigen seit der Jahrtausendwende erfolgreiche Compoundiersuche, dass sich auch durch Schmelzcompounding ähnliche Eigenschaftsprofile wie bei der in-situ-Polymerisation erzielen lassen (Mülhaupt, Engelhardt, & Schall, 2001).

### 3 Bentonite

Bentonite sind schwach verfestigte Sediment-Gesteine und gehören zu den bedeutenden industriell genutzten Tonmineralen. Sie bestehen vorwiegend aus dem, der Gruppe der Schichtsilikate zuzuordnenden Montmorillonit, einem dioctaedrischen Typ-I Smektitmineral.

Abhängig von den genetischen Bildungsbedingungen treten Nebenminerale wie z.B. Quarz, Cristobalit, Feldspäte, Pyrit, Karbonate, sowie andere Tonminerale wie Illit, Chlorit, Kaolinit und Glimmer in unterschiedlicher Zusammensetzung auf.

Die Entstehung der Lagerstätten ist weitgehend abhängig vom Bildungsmilieu. Kalzium-Bentonite bilden sich bevorzugt fluviatil und limnisch durch Sedimentation im Süßwasser, Natrium-Bentonite in marinen Milieus.

Zu den wichtigsten Eigenschaften für die Verwendung als aktive Füllstoffe in Kunststoff-Verbundwerkstoffen zählen die Lamellenstruktur des Hauptminerals Montmorillonit mit Partikelgrößen im Mikrometerbereich, die geringen Schichtdicken der Montmorillonit-Lamellen und die Reaktionsbereitschaft durch Kationenaustausch mit organischen und anorganischen Stoffen.

Der hier zu betrachtende wesentliche Unterschied zwischen Kalzium- und Natrium-Montmorilloniten liegt in der Belegung der Zwischenschichten und den daraus zu erklärenden Eigenschaften des Quellvermögens und der Delamellierbarkeit.

#### 3.1 Kristallstruktur

Bei Montmorilloniten sind dreiwertige Metallionen, vornehmlich  $Al^{3+}$ -Ionen, der Oktaederschicht durch zweiwertige  $Mg^{2+}$ -Ionen ersetzt (Köster, 1993, S. 48).

Auch die Substitution von  $Si^{4+}$ -Ionen durch  $Al^{3+}$ -Ionen in der Tetraederschicht wurde beobachtet (Lagaly & Köster, 1993, S. 6).

Die daraus resultierenden negativen Schichtladungen der Montmorillonite müssen elektrostatisch durch Gegenionen kompensiert werden.

Im natürlichen Zustand sind dies für den Montmorillonit der meisten Kalzium-Bentonitlagerstätten  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen bis zum Verhältnis  $1:\leq 1$  und für Montmorillonit der Natrium-Bentonitlagerstätten  $\text{Na}^+$ -Ionen.

Abhängig vom Wassergehalt können sich dabei die Schichtabstände in der kristallographischen z-Achse von 0,95 nm im dehydrierten Zustand bis auf 2 nm und mehr verändern (Köster, 1993, S. 48).

Abbildung 1 zeigt eine ideale Schichtstruktur des Montmorillonites von zwei Tetraederschichten und einer zwischenliegenden Oktaederschicht. Die Tetraeder sind untereinander über gemeinsame Sauerstoffionen verbunden. Die zum Oktaeder zeigenden Spitzen der Tetraeder sind wiederum durch ein gemeinsames Sauerstoffion mit dem Oktaeder verknüpft.

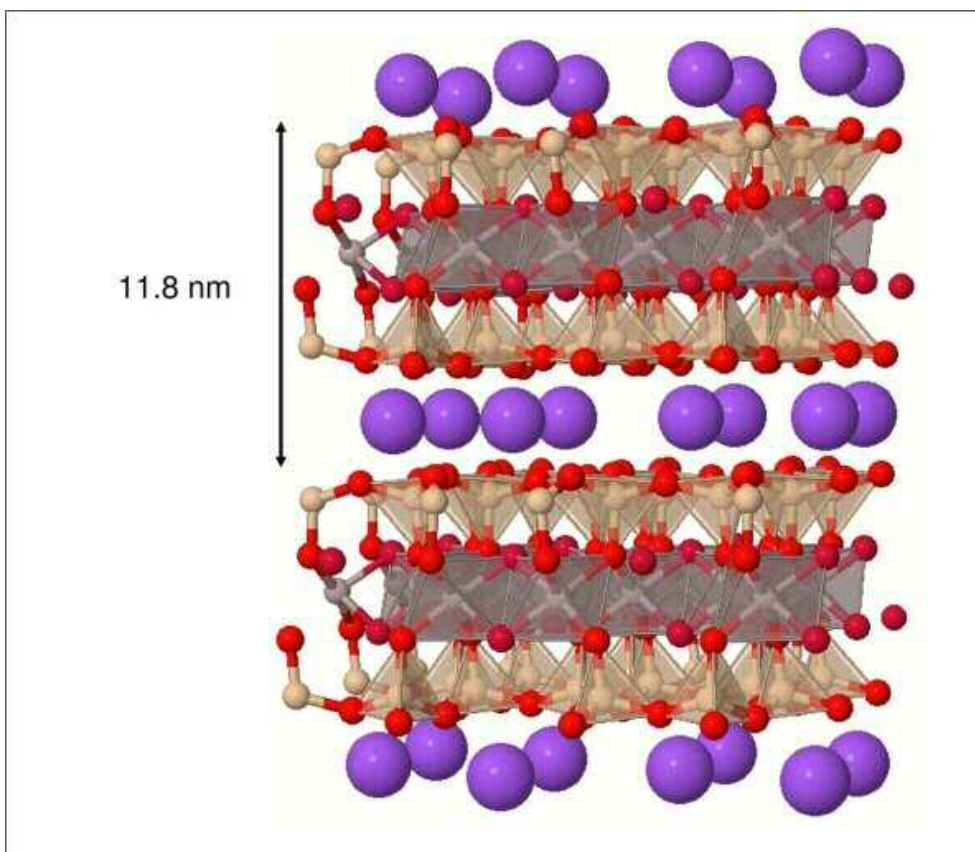


Abbildung 1: Ideale Schichtstruktur von Montmorillonit (unmodifiziert): Die roten Kugeln markieren Sauerstoffatome, die weißen Kugeln sind  $\text{Si}^{4+}$ -,  $\text{Al}^{3+}$ - oder  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen. Die größeren, lila Kugeln können  $\text{Na}^+$ - oder  $\text{K}^+$ -Ionen sein. (Created by Lisensky (2012), Beloit College - Materials Research Science and Engineering Center on Nanostructured Interface and modified from (Grim R. E., 1953)

### 3.2 Kationenaustausch- und Quellvermögen

Eine der wesentlichen Eigenschaften der Montmorillonite, die für die Zielstellung dieser Arbeit genutzt werden konnte, ist die Austauschbarkeit der Gegenionen. So können  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ - gegen  $\text{Na}^+$ -Ionen und diese wiederum gegen organische Moleküle wie z.B. Alkylammonium-Ionen ausgetauscht werden, die die Kompatibilität zum Polymer bewirken.

Die zweite wesentliche Eigenschaft der Montmorillonite, auf die diese Arbeit aufbaut, ist ihr intrakristallines Quellvermögen. Erst dadurch ist eine Delamellierung der Schichtpakete zu Einzellamellen möglich, die charakteristisch für den Nano-Füllstoff auf Montmorillonit-Basis ist.

Die intrakristalline Quellung beruht auf der Hydratation der Gegenionen, wobei es beim Vorhandensein von  $\text{Na}^+$ -Ionen zu einer Aufweitung der Schichtabstände bis  $\infty$  kommen kann, die Lamellen sich voneinander trennen und eine kolloidale Dispersion bilden. Dieser Zustand entspricht der angestrebten vollständigen Delamellierung. Sind in den Zwischenschichten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen als Gegenionen eingelagert, dann wird keine Aufweitung der Schichtabstände beobachtet, die zu einer Delamellierung führt.

Das unterschiedliche Quellverhalten von Natrium- und Kalzium-Montmorilloniten ist auf die Differenz der Hydratationsenergien der ein- bzw. zweiwertigen Gegenionen zurück zu führen.

Die Hydratationsenergie ist umso höher, je höher die Ionenladung ist. Damit werden die umgebenden Wasser-Moleküle auch stärker angezogen, Tabelle 1.

Ion	Ionenradius [nm]	Hydratationsenergie $\Delta H_{\text{hydr}}$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
$\text{Na}^+$	0,095	439
$\text{Ca}^{2+}$	0,099	1661

Tabelle 1: Ionenradien nach Pauling (Hille, 1992)

Nach Koch (2008) sind bei Kalzium-Montmorilloniten die elektrischen Bindungskräfte zwischen dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen und den negativen Ladungen der Partikeloberfläche groß genug, um Schichtpakete von 15-20 Montmorillonit-Lamellen zusammen zu halten. Die räumlichen Bedingungen sind daher für die Aufnahme zusätzlicher Wassermoleküle begrenzt. Bei Natrium-Montmorilloniten hingegen sind diese Bindungskräfte durch das einwertige  $\text{Na}^+$ -Ion im Vergleich zum zweiwertigen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion deutlich schwächer und weitere Wassermoleküle können in den Zwischenraum eindringen.

Ein  $\text{Na}^+$ -Ion kann bis zu 17 Wassermoleküle in mehreren Hüllen anlagern, zitiert in Ohrdorf, (2013).

Die einzelnen Montmorillonit-Lamellen können - in Abhängigkeit vom pH-Wert - in unterschiedlicher Weise Aggregate über Flächen/Flächen-, Kanten/Flächen- und Kanten/Kanten-Kontakte, Abbildung 2, ausbilden (Lagaly, 1993, S. 118 ff).

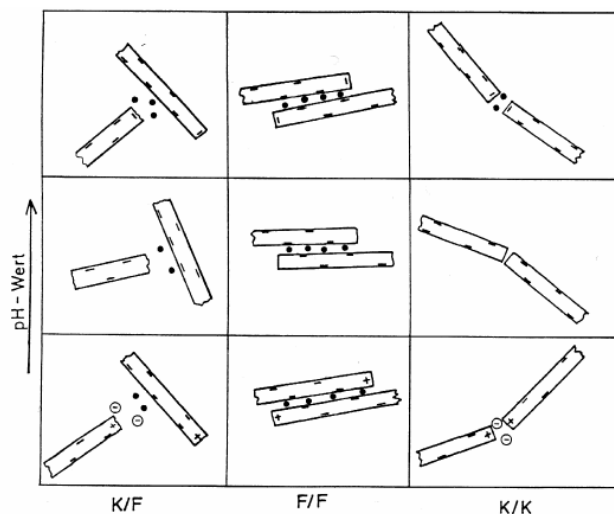


Abbildung 2: Aggregationsmöglichkeiten der Schichtplättchen in Abhängigkeit vom pH-Wert (K...Kante, F...Fläche) aus Reaktionen der Tonminerale (Lagaly, 1993, S. 119)

Während die Oberflächen der Schichten negative Ladungen tragen, befinden sich auf den Kanten der Schichten bei einem pH-Wert von  $\leq 7$  positive Ladungen (Möbius, 1977). Die Ladungsverteilung ist dabei etwa 80 zu 20 % (Vogt & Köster, 1978), (Lagaly, 1981).



Mit steigendem pH-Wert und der damit einhergehenden Ladungsumpolung der Kanten zu negativen Ladungen kommt es bei Vorhandensein von positiv geladenen  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen zur Reagglomeration der Kolloide.

Bei der Verarbeitung von Kalzium-Bentoniten als Rohgut ist dieses Verhalten unvermeidbar und die Verhinderung der Reagglomerationsneigung war daher eine weitere verfahrenstechnische Herausforderung im Sinne der Zielsetzung dieser Arbeit.

### 3.3 Morphologische Eigenschaften

Morphologisch gesehen bilden Montmorillonite dünne Kriställchen aus, die wie unregelmäßig begrenzte, verbogene, manchmal gefaltet und an den Rändern eingerollte Folienstückchen erscheinen. Die Ränder der Kristalle sind nicht scharf begrenzt, sondern durch ungleich lange und ausgebuchtete Schichten ausgefranst. Im natürlichen Zustand bestehen Montmorillonite aus übereinandergelagerten Schichtpaketen (Abbildung 3) von bis zu 500 Einzellamellen (Kerner, Schall, Schmidt, Schmoll, & Schürtz, 2005), die an Stellen geringer Überlappungsbereiche leicht auseinanderbrechen können.

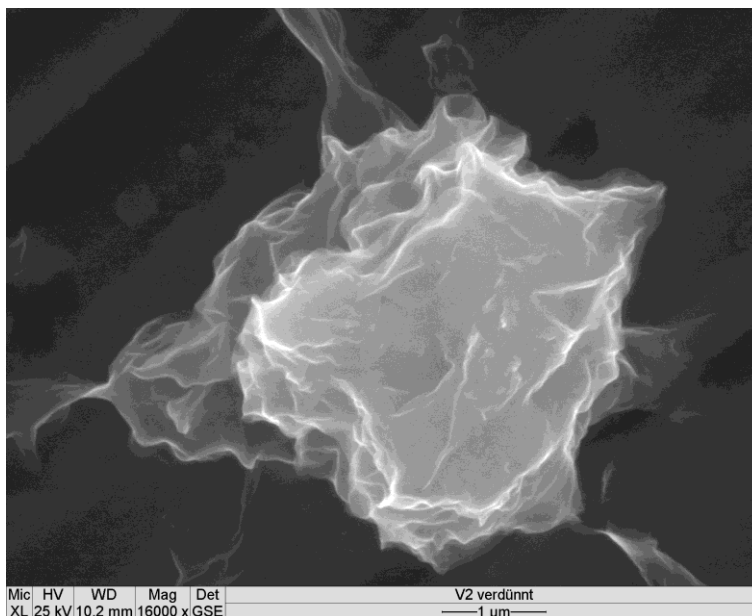


Abbildung 3: Montmorillonit-Schichtpaket einer Kalzium-Bentonitlagerstätte auf Milos, GR (Ohrdorf, 2010)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen ermöglichen unter anderem eine Beschreibung der Montmorillonitpartikel als dünne Plättchen mit Dicken von 1-20 nm. Solche dünnen Plättchen bilden häufig größere Aggregate durch basisparallele Anlagerung (Grim & Güven, 1978).

Güven (2009) beschreibt die laterale Ausdehnung  $l$  von einzelnen Montmorillonit-Lamellen mit  $< 2 \mu\text{m}$  und einer Schichtdicke  $d_S$  von ca. 1-20 nm.

Eine Bestimmung der durchschnittlichen Schichtdicke  $d_S$  von Montmorillonit-Lamellen in vollständig delamellierten Systemen wird bei (Fornes & Paul, 2003) durch die Addition der Van-der-Waals-Radien der äußeren  $\text{O}^{2-}$ -Atome ( $r = 0,14 \text{ nm}$ ), mit einer Zwischenschicht ( $d = 0,66 \text{ nm}$ ) aus  $\text{Al}^{3+}$ -Atomen der Oktaederschicht von Pyrophylliten und  $\text{Mg}^{2+}$ -Atomen aus der Oktaederschicht von Talk, bestimmt. Daraus resultiert ein Wert  $d_S$  ( $t_{\text{platelet}}$ ) = 0,94 nm für die Schichtdicke  $d_S$  (Abbildung 4).

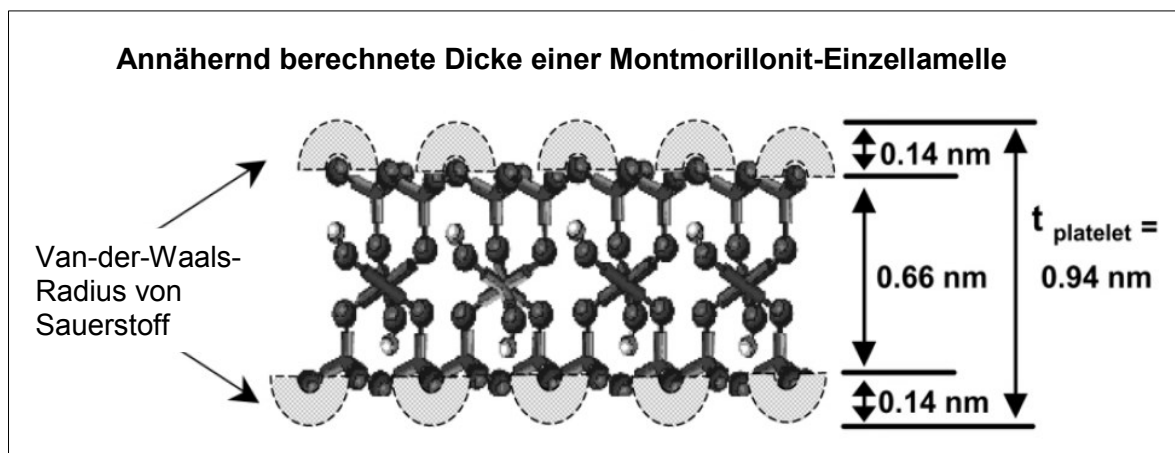


Abbildung 4: Details der Berechnung der Schichtdicke  $d_S$  ( $t_{\text{platelet}}$ ) einer Montmorillonit-Einzellamelle (Fornes & Paul, 2003)

Eine andere Möglichkeit zur Bestimmung der Schichtdicke  $d_S$  erfolgt bei (Manevitch & Rutledge, 2004) in Molekulardynamik (MD) Simulationen über den Abstand der äußeren Tetraederschichten:  $d_S = 0,63 \text{ nm}$ .

Suter et al. (2007) verwenden ebenfalls MD-Simulationen und erreichen eine effektive Schichtdicke durch „Large-scale atomistic simulations“  $d_S = 0,90 \text{ nm}$ .

### 3.4 Thixotropie der Montmorillonit-Suspensionen

Werden Kalzium-Montmorillonite alkalisch aktiviert und in Wasser suspendiert, dann bilden sie ein nicht Newton'sches Fluid mit thixotropen Eigenschaften. Die Ursache für dieses Phänomen sind die sich aus den Aggregationsmechanismen der Lamellen ergebenden und unter dem Einfluss von Scherkräften verändernden Strukturen im Fluid.

Die durch elektrostatische und Van-der-Waals-Kräfte verursachten Bindungen sind bei Fläche/Fläche-Kontakten am größten und bei Kante/Kante-Kontakten am geringsten.

Bei einem entsprechenden Feststoffgehalt ist der Ruhezustand der Suspension ein Gel, das sich bis zum Beginn des Fließvorganges wie ein elastischer Festkörper verhält. Der Zustand, bei dem durch den Einfluss der Scherkräfte die Bindungen zwischen den Lamellen aufgehoben werden und das Gel in den Sol-Zustand übergeht, wird als Fließgrenze bezeichnet. Die Fließgrenze ist messbar.

Aus den Unterschieden der Bindungskräfte folgt, dass sich nicht alle aus den Lamellen gebildeten Strukturen gleichzeitig lösen können, sondern es einen sukzessiven Abbau bis zum vollständigen Fließen gibt. Daraus ergibt sich ein charakteristischer und grafisch auswertbarer Kurvenverlauf der Gel-Sol-Transformation.

Der absolute Betrag der gemessenen Fließgrenze ist vor allem abhängig von der Art und Anzahl der im Gel-Zustand aggregierten Lamellen, da die Schichtladungen lagerstättengenetisch vorgegeben sind. D.h., der Messwert ist direkt proportional dem Delamellierungsgrad der Montmorillonit-Schichtpakete, wenn die gleichen Bedingungen vorliegen, etwa der Montmorillonitgehalt im Bentonit, der alkalische Aktivierungsgrad, der Feststoffgehalt der Suspension, die Art der Aufbereitung der Suspension (Schergeschwindigkeit, Rührergeometrie, Rührzeit) wie auch die Quellzeit und die Temperatur. Es war daher naheliegend, die Fließgrenze und ihre Messbarkeit für die Bestimmung der Effizienz der verfahrenstechnischen Maßnahmen zur Delamellierung zu nutzen.

## **3.5 Begründung für die Auswahl des Rohbentonites aus der Lagerstätte „Serra Narbonis“, Sardinien**

### **3.5.1 Argumente**

Zu der berechtigten Frage, warum denn nun Kalzium-Bentonite aus europäischen Lagerstätten für diese Füllstoffe verwendet werden sollen, wo es doch vor allem in Teilen Nordamerikas ausreichende Vorkommen natürlicher Natrium-Bentonite gibt können folgende Gründe angeführt werden:

- Europa stellt eine in wirtschaftlicher und politischer Hinsicht weitgehend stabile Zone dar.
- Im europäischen Raum befinden sich rund um das Mittelmeer wie auch in Deutschland ausreichende Bentonit-Vorkommen aus Kalzium-Bentoniten.
- Es wurde als wissenschaftliche Herausforderung betrachtet, eine aufbereitungstechnische Lösung zur Herstellung ebenbürtiger Füllstoffe zu erarbeiten.

### **3.5.2 Beschreibung der Lagerstätte**

Die Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Abbildung 5) liegt im mittleren Bereich der Insel Sardinien (Italien), nahe der Stadt Isili, Provinz Cagliari. Die Lagerstätte umfasst ca. 2,0 - (2,5) Millionen Tonnen Rohmaterial an Reserven, die durch ein umfangreiches Kernbohrungsprogramm festgestellt und erhoben wurden.



Abbildung 5: Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Quelle: Privataarchiv Ohrdorf)

Sie entstand durch die Umwandlung von vulkanischen Aschen. Der Lagerstättenkörper befindet sich unter einer ca. 3 bis 6 m dicken Decke aus sedimentären Konglomeraten. Der schichtförmig aufgebaute Bentonitkörper ist auf zeitlich aufeinanderfolgende Eruptionsphasen zurückzuführen. Der gesamte bentonitführende Horizont hat eine Stärke von ca. 5 bis 6 m. Die einzelnen Schichten besitzen durch variierende Oxidationsstufen der Eisen-Ionen (Abbildung 6) verschiedene Färbungen (Ohrdorf & Plochberger, 2007).



Abbildung 6: „Blauton“ aus „Serra Narbonis“ (Ohrdorf, 2010)

Die Entscheidung für die Auswahl des Rohbentonites aus der Lagerstätte „Serra Narbonis“ basierte zunächst auf sehr praktischen Überlegungen:

- hohe Reserven,
- sicherer Zugang,
- hoher Montmorillonitgehalt,
- geringer Anteil an Begleitmineralen, die relativ gut abtrennbar sind, und
- gute Vorkenntnisse der für die vorliegende Arbeit wichtigen lagerstättenrelevanten Analysen und morphologischen Gegebenheiten, die im nachfolgenden Abschnitt beschrieben werden.

### 3.5.3 Charakterisierung des Bentonites

Chemische Analyse		
SiO <sub>2</sub>	m%	50,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	m%	16,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	m%	3,7
Na <sub>2</sub> O	m%	0,0
K <sub>2</sub> O	m%	1,1
CaO	m%	2,1
MgO	m%	5,6

Tabelle 2: Chemische Analyse (Ohrdorf, 2010)

Die chemische Analyse (Tabelle 2) hat auf das Herstellungsverfahren und auf die Produkteigenschaften keinen Einfluss. Sie wird aber in den Sicherheitsdatenblättern sehr oft gefordert.

<b>Mineralogische Zusammensetzung (XRD) und Methylenblauadsorption nach VDG P69 (1999)</b>		
Smektitgehalt nach Rietveld	m%	90,1
Methylenblauadsorption	mg·g <sup>-1</sup>	452
Montmorillonitgehalt <sup>1)</sup>	m%	103
Δ Rietveld - Methylenblau	% - Pkt.	-12,9
Quarz	m%	3,5
Muskovit / Illit	m%	neg.
Feldspat	m%	4,6
Opal CT	m%	neg.
Cristobalit	m%	neg.
Kalzit	m%	1,8
Gips	m%	neg.
Kaolinit / Halloysit	m%	neg.
Pyrit	m%	neg.
<b>Summe der Nebenminerale</b>	<b>m%</b>	<b>9,9</b>

Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung (Ohrdorf, 2010)

Eine quantitative, analytische Direktbestimmung des Montmorillonitgehaltes im Bentonit gibt es bisher nicht. Es ist zu erwarten, dass dies mit der Verfeinerung der Rietveld-Methode gelingen wird.

Die Methylenblau-Adsorption ist heutiger Industriestandard. Sie hat jedoch, unabhängig von der angewandten Methode, den Nachteil, dass sich unter bestimmten Bedingungen die Methylenblau-Moleküle nicht nur an die negativen Schichtladungen, sondern sich auch gegenseitig anlagern. Daraus ergibt sich bei sehr hohen Werten in der industrieüblichen Konvertierung von Methylenblau-Adsorption in Montmorillonit-Gehalt oftmals ein Überschießen über 100 % (Tabelle 3).

Für die vorliegende Arbeit der Verfahrensentwicklung hat das keine Bedeutung, da auf den analytisch ermittelten angenäherten Montmorillonitgehalt nicht Bezug genommen wird. Er ist ein Richtwert für die Lagerstättenauswahl und sollte im Endprodukt als Füllstoff für Kunststoffanwendungen nicht < 90 % sein.

Der „Serra Narbonis“ - Bentonit erfüllte die Forderung bereits als Rohgut.

Das Fehlen von Cristobalit ist aus Gründen des Gesundheitsschutzes ein wesentliches Argument für die Lagerstätte. Von diesem Rohgut geht keine Silikosegefahr aus.

Kationenaustauschkapazität nach MAIER und KAHR		
Na <sup>+</sup>	[meq/100g]	0
K <sup>+</sup>	[meq/100g]	3
Mg <sup>2+</sup>	[meq/100g]	54
Ca <sup>2+</sup>	[meq/100g]	60
S value	[meq/100g]	117
T value (Cu <sup>2+</sup> )	[meq/100g]	104
S-T	[meq/100g]	12,8
T value (VIS)	[meq/100g]	104,3

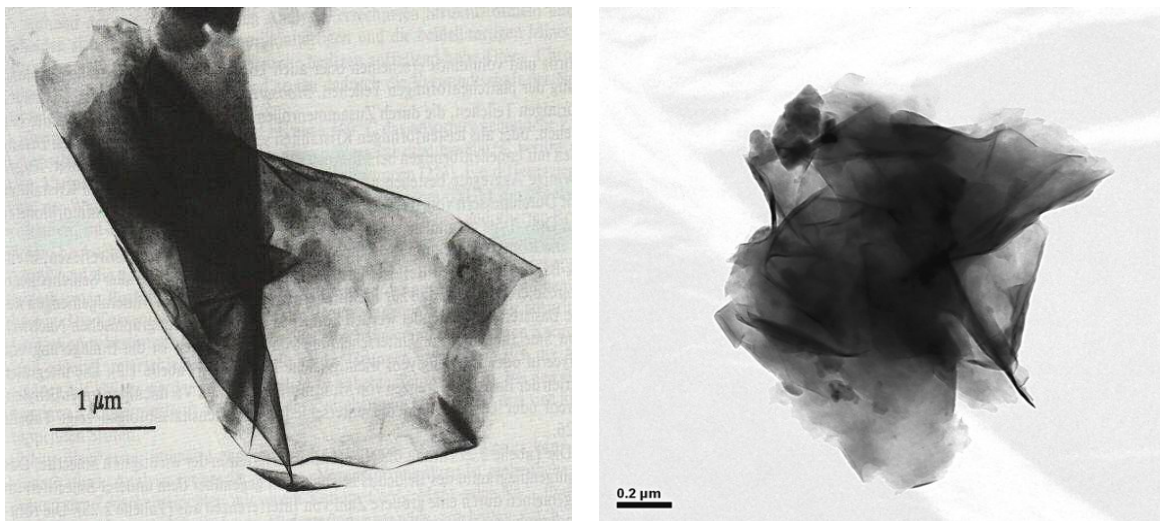
Tabelle 4: Kationenaustauschkapazität (Ohrdorf, 2010)

Aus sprachlicher Vereinfachung und auf Grund der gleichen Reaktionsmechanismen bei der alkalischen Aktivierung wird auch dann noch von Kalzium-Bentonit gesprochen, wenn der Anteil der zweiwertigen Gegenionen nahezu zur Hälfte aus Mg<sup>2+</sup>-Ionen (Tabelle 4) besteht.

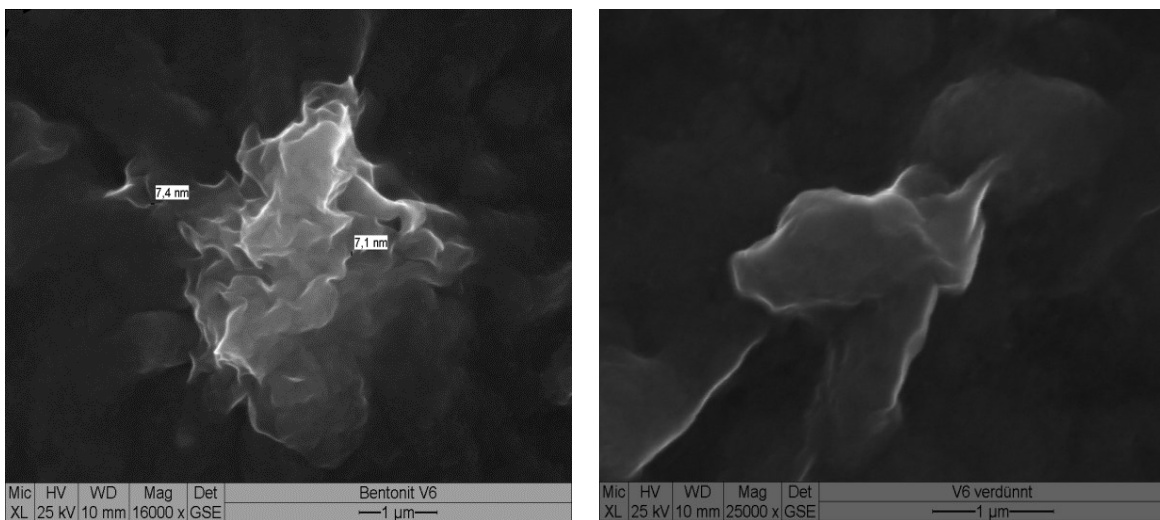
Die Korngrößenanalyse führt zu keinem verwertbaren Ergebnis. Sie scheitert methodisch und apparativ an der Teilchengröße und der morphologischen Beschaffenheit des Montmorillonites.

Wesentlich für die Auswahl war die Lamellenform, die dem des natürlichen Natrium-Montmorillonites vom „Wyoming-Type“ entsprechen sollte, Abbildungen 7 a und b, sowie Abbildung 9.





Abbildungen 7 a) TEM-Aufnahme von plättchenförmigen Montmorillonit, Wyoming-Type, (Köster, 1993, S. 49) und b) TEM-Aufnahme des Produktes „Cloisite® Na<sup>+</sup>“ (Ohrdorf, 2010, S. 182)



Abbildungen 8 a, b und c: ESEM-Aufnahmen der Lamellen als Schichtpaket (a) und als Einzellamelle (b und c), (Ohrdorf, 2010)

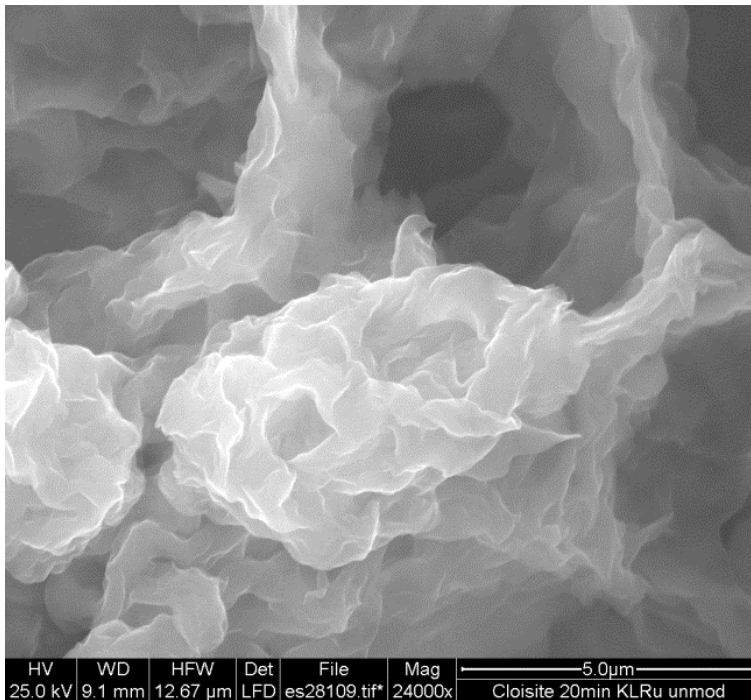


Abbildung 9: ESEM-Aufnahme von „Cloisite® Na<sup>+</sup>“, einem natürlichen Natrium-Bentonit

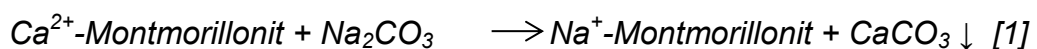
Das Rohgut entsprach auch unter diesem Aspekt den Anforderungen.

## 4 Aktivierung

### 4.1 Alkalische Aktivierung

Da die Hydratation von mit  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen belegten Zwischenschichten nicht für die Aufweitung des Schichtabstandes ausreicht, der zur Delamellierung der Schichtpakete führt, ist die Umwandlung des Kalzium- in einen Natrium-Montmorillonit notwendig. Für die Hydratation macht es dabei keinen Unterschied, ob die Belegung mit  $\text{Na}^+$ -Ionen bereits bei der Lagerstättengenesse erfolgte oder durch eine verfahrenstechnische Operation.

Dieses Verfahren des Kationenaustausches ist als „alkalische Aktivierung“ industrieller Standard in verfahrenstechnisch vielfältiger Ausführung. Sie geht auf Arbeiten von ENDELL und HOFMANN zurück, die dafür 1934 das Deutsche Patent Nr. 613037 erhielten. Im Zusatzpatent Nr. 644315 von ERBSLÖH, erteilt am 27. Oktober 1935, wird erstmals die Zugabe von Soda zum grubenfeuchten Bentonit beschrieben.



Der Mechanismus der alkalischen Aktivierung kann in Anlehnung an Lagaly (1993a, S. 89ff) wie folgt beschrieben werden, Abbildung 10:

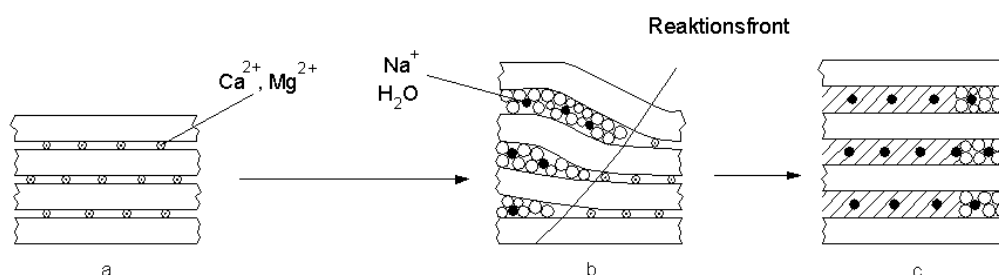


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Mechanismus der alkalischen Aktivierung von Kalzium-Montmorillonit (Ohrdorf & Flachberger, Österreichischer Bergbautag 2009)

#### 4.1.1 Chemischer und Technischer Aktivierungsgrad

Eine vollständige Delamellierbarkeit setzt daher voraus, dass auch der Kationenaustausch vollständig erfolgt und dass dafür zunächst die Menge der notwendigen  $\text{Na}^+$ -Ionen bestimmt und somit das Aktivierungsoptimum gefunden werden muss. Theoretisch ist sie aus der Kationenaustauschkapazität ableitbar, deren aufwendige Bestimmung für industrielle Prozesse aber nicht praktikabel ist.

Als Hauptproblem gilt nach (Ohrdorf & Flachberger, 2009), dass das Aktivierungsoptimum analytisch nicht direkt bestimmbar ist.

Als Lösungsansatz wurde eine Hypothese formuliert, die besagt, dass für jede Lagerstätte ein charakteristischer Punkt existieren muss, bei dem die Fließgrenzen von Bentonitsuspensionen nach der Umwandlung des  $\text{Ca}^{2+}$ - in  $\text{Na}^+$ -Montmorillonit ihr Maximum erreichen.

In umfangreichen Untersuchungsreihen (Ohrdorf, 2010) an sechs Lagerstätten der europäischen Hauptförderregionen Bayern (D), Milos (Gr) und auch der Lagerstätte „Serra Narbonis“ Sardinien (I), wurden zunächst die aufbereitungstechnischen Voraussetzungen für das Erreichen des Maximums der Fließgrenzen diskutiert. Hierauf wurden mit Hilfe einer speziellen Form der Fließgrenzenmessung von Bentonitsuspensionen mit einem Rheometer der Fa. Thermo Scientific (vorm. Haake) Rheostress RS 600 eine neue Bestimmungsmethode für das Aktivierungsoptimum entwickelt.

Der vollständige Austausch der lagerstättentypischen, vornehmlich  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen und die daraus resultierende Belegung der Zwischenschichten mit  $\text{Na}^+$ -Ionen wurde als

*„Chemischer Aktivierungsgrad  $\text{CAG}=100\%$ “*

definiert.

Das aufbereitungstechnische Problem, die zu dosierenden  $\text{Na}^+$ -Ionen auch an die Stellen zu bringen, wo ein solcher vollständiger Austausch stattfinden kann, d.h., der Grad der technischen Umsetzbarkeit des CAG, wurde als

### „Technischer Aktivierungsgrad TAG“

definiert.

Hierbei wird der TAG=100 % als der Umsetzungsgrad des CAG verstanden, bei dem unter den Bedingungen der industriellen Verarbeitung von Bentoniten im grubenfeuchten Zustand weder durch Änderung der Intensität der Mischtechnik noch der Prozesszeit eine Steigerung des Kationenaustausches erzielbar ist.

Es ist nun ersichtlich, dass das Fließgrenzenmaximum, gleichbedeutend mit dem Aktivierungsoptimum, nur dann erreicht wird, wenn beide Aktivierungsgrade gleichzeitig 100 % sein müssen.

#### 4.1.2 Bestimmung des Aktivierungsoptimums

Aus sukzessiven Veränderung des Reaktanden-Verhältnisses und Bestimmung der Fließgrenze von Suspensionen der einzelnen Aktivierungsstufen kann die lagerstättentypische Aktivierungskurve dargestellt werden, deren Maximum der CAG=100 % und gleichzeitig die quantitative Aussage für die optimale Sodadosierung ist, Diagramm 1.

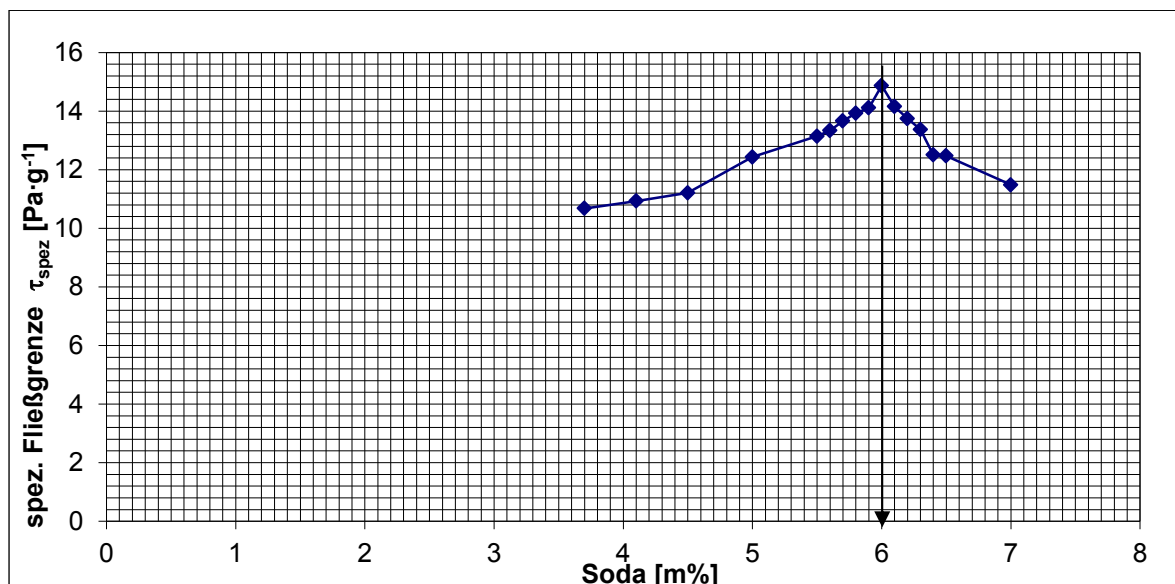


Diagramm 1: Aktivierungskurve, Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Ohrdorf, 2010)

Diesem CAG=100 % entspricht auch das Maximum der Quelleigenschaften, gemessen am „Swelling Index“, Diagramm 2.

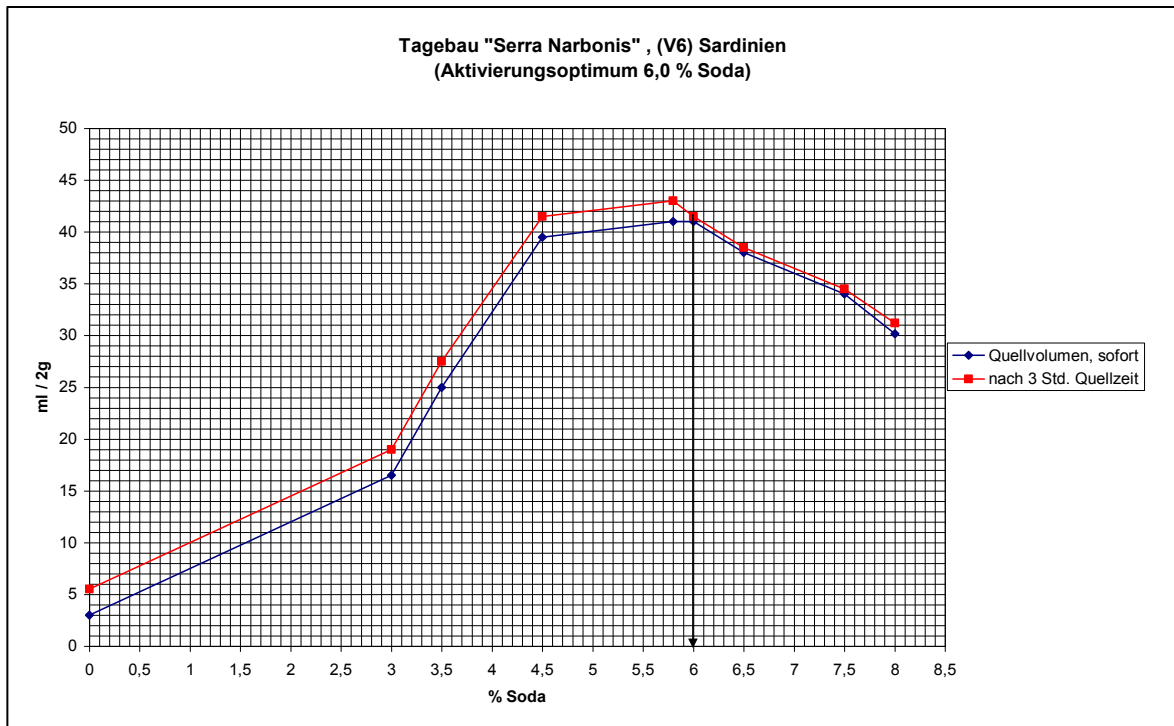


Diagramm 2: Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG, Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Ohrdorf, 2010) bei einer Standardabweichung von  $\pm 0,2$  % (absolut) an Soda

Berechnung der optimalen Sodamenge aus der KAK nach VDG P69 nach Industrie-Tabelle ermitteltem Aktivierungsoptimum	m% Soda	6,4
Aus der KAK nach MEIER und KAHR berechnetes Aktivierungsoptimum	m% Soda	5,5
Durch Fließgrenzenbestimmung gefundenes Aktivierungsoptimum	m% Soda	6,0

Tabelle 5: Unterschiede der Sodamengenberechnung (Ohrdorf, 2010)

Im Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 5 ist zu erkennen, dass nicht nur die aus der KAK unterschiedlicher Bestimmungsverfahren berechnete optimale Sodamenge stark voneinander abweicht, sondern sie stimmt auch nicht mit dem Maximum des Swelling-Index überein. Das bedeutet, dass ein derartig berechneter Kationenaustausch nicht zu einer maximalen Delamellierung führen kann.

Für die alkalischen Aktivierungen in dieser Arbeit wurde daher die Methode der Fließgrenzenbestimmung gewählt.

#### 4.1.3 I.B.O.-Technik

Die Bezeichnung I.B.O.-Technik leitet sich vom in Wiesbaden (D) beheimateten Ingenieurbüro für **Bentonit-Technologie** Dipl.-Ing. **Ohrdorf** ab (Ohrdorf, 2015).

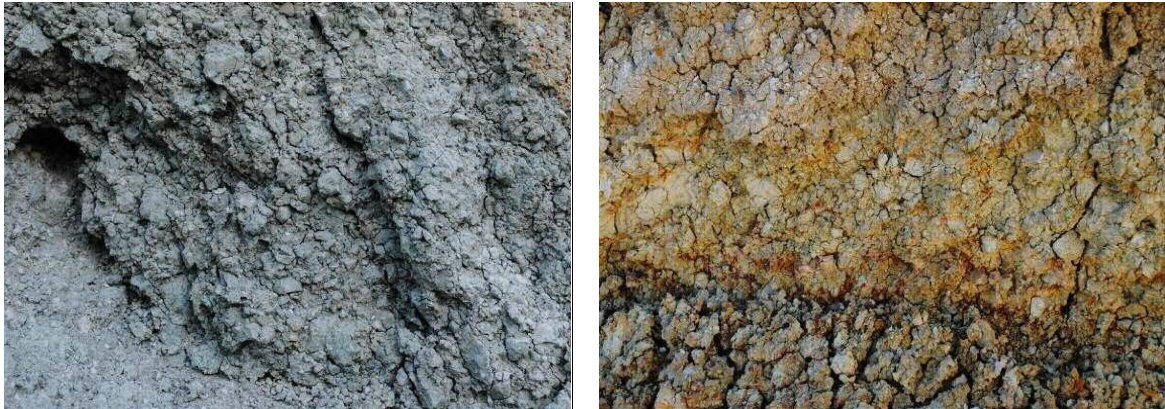
Die unterschiedlichen Strukturen der jeweiligen magmatischen Ausgangsgesteine, wie Gläser, Abbildung 11:



Abbildung 11: Milos-Bentonit, Tagbau „Asprovounalo“, (Ohrdorf, 2010)

oder vulkanische Aschen vom Feinstbereich bis hin zu Granulaten, Abbildungen 12 a und b.





Abbildungen 12 a und b: Milos-Bentonit, Tagbau „Agheria“, (Ohrdorf, 2010)

sowie die unterschiedlichen Verdichtungsgrade fluviatiler oder limnischer Sedimente, Abbildungen 13 a und b:



Abbildungen 13 a und b: Sardischer Bentonit, Tagbau „Serra Narbonis“, a) und Sardischer Bentonit, Tagbau „Monte Is Casteddu“, b), (Ohrdorf, 2010)

haben Lagerstätten mit unterschiedlichsten Montmorillonit- und Wassergehalten und in sehr weitem Bereich variierender Plastizität entstehen lassen. Diese so unterschiedlichen Bedingungen stellen für den Kationenaustausch am grubenfeuchten Rohbentonit hohe Anforderungen an die Maschinenteknik und Prozessführung.

Die in den derzeit bekannten industriellen Verfahren verwendete Maschinenteknik, beschrieben in Kapitel 3.1 (Ohrdorf, 2008), kann diesen Ansprüchen auf Vollständigkeit jedoch nicht Rechnung tragen, da der Zerkleinerungsgrad des bergmännisch gewonnenen Rohgutes zu gering ist, die



kontinuierlichen Verfahren keine Steuerung der Reaktionszeit ermöglichen und eine lokale Über- bzw. Unterdosierung der Soda am Rohbentonit-Korn unvermeidlich ist.

Die I.B.O-Technik ist ein „Semi-Dry-Verfahren“, bei dem der Rohbentonit im grubenfeuchten Zustand alkalisch aktiviert wird.

Ursprünglich als reine Maschinenteknik zur Behebung dieser technologischen Mängel entwickelt, muss sie heute jedoch als Einheit und im Kontext mit der Bestimmung des lagerstättenbezogenen Aktivierungsoptimums gesehen werden (Ohrdorf, 2010, S. Kapitel 6).

Neben der Forderung, dass für die Dissoziation der Soda ausreichend Zeit vorgegeben werden muss, liegt der grundlegende Gedanke und entscheidende Vorteil der I.B.O.-Technik in der Umsetzbarkeit des TAG=100 %. Dazu sind, gemessen an der Plastizität des jeweiligen Rohgutes, durch eine maschinentechnisch zu installierende Leistung ausreichend große und darüber hinaus gezielt auf das einzelne Rohgut-Korn einwirkende Scherkräfte notwendig.

In einem zu einem geschlossenen Reaktorraum modifizierten Mischer und Kneiter wird durch die Zwangsführung der Stoffströme eine Zone autogener Zerkleinerung (Abbildung 14) geschaffen, in der es gelingt, die gewachsenen Strukturen der Bentonite durch Scherkräfte vollständig zu zerstören und, in Verbindung mit der steuerbaren Verweilzeit, so lange kontinuierlich neue Oberflächen zu schaffen, bis der Kationenaustausch technisch als vollständig angesehen werden kann. Die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Plastizität des Bentonites durch Änderung des Feuchtegehaltes des Rohgutes vor und während der alkalischen Aktivierung ist ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens.

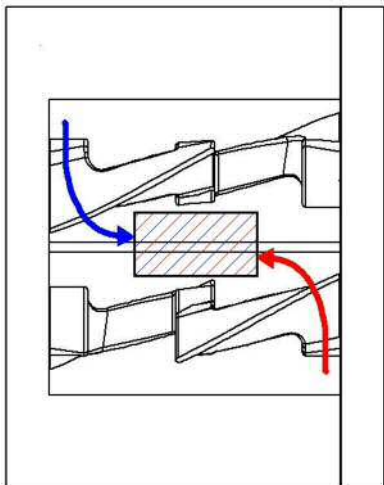


Abbildung 14: Schema der Zone der autogenen Zerkleinerung



Abbildung 15: Homogenisierungsgrad unterschiedlicher Aktivierungstechniken;  
oben: Feldaktivierung  
unten links: Standardaktivierung Extruder  
unten rechts: I.B.O.-Technik (Ohrdorf, 2010, S. 55)

Der vordergründige Nachteil eines diskontinuierlichen Verfahrens ist durch die taktgeschaltete Integration des Mixers in ein kontinuierliches Herstellungsverfahren zu beheben.

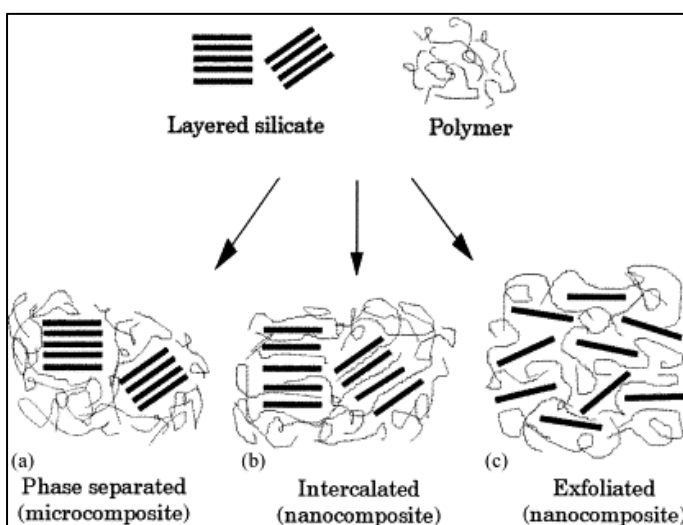
Die I.B.O.-Technik ist lagerstättenunabhängig.

## 4.2 Organophile Aktivierung

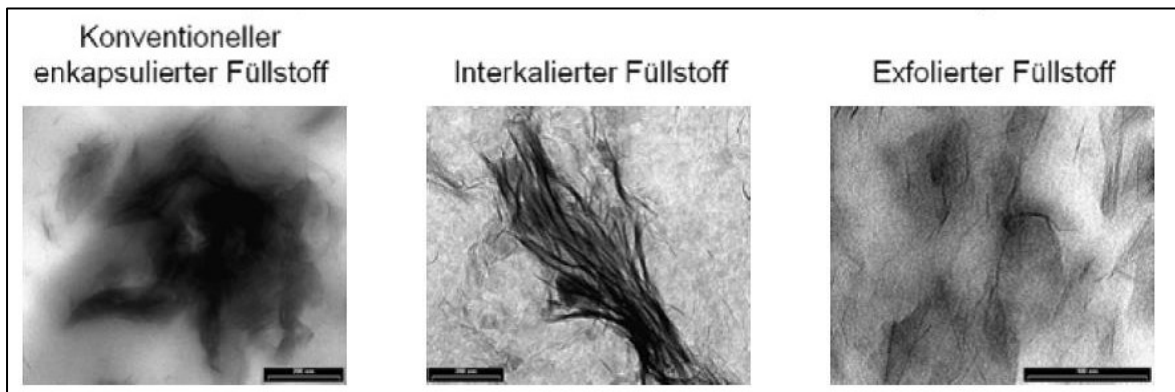
Jordan (1949a) & (1949b) war einer der Ersten, der Smektite durch den Austausch von Zwischenschichtkationen durch Alkylammonium-Ionen organisch modifizierte.

Sind diese größer als  $\text{Na}^+$ -Ionen, so hat der Austausch ein Ansteigen des Schichtabstandes zur Folge. Die Verwendung von, vorzugsweise Alkylammonium-Ionen bewirkt diese angestrebte Erhöhung des Schichtabstandes (Weiss, 1963), (Vansant & Uytterhoeven, 1972) bei gleichzeitiger Herabsetzung der Oberflächenspannung gegenüber den unpolaren Polymeren.

Die organophile Aktivierung ist nicht nur Voraussetzung für die Kompatibilität des Montmorillonites mit dem Polymer, sondern ermöglicht erst die Interkalation der Polymere in die Zwischenschichten der Abbildungen 16 a, b und c und Abbildungen 17 a, b und c:



Abbildungen 16 a, b und c: konventionell gefüllte Mikrocompounds (links, a), interkalierte (Mitte, b) und exfolierte (rechts, c) Nanocompounds auf Schichtsilikatbasis (Alexandre & Dubois, 2000)



Abbildungen 17 a, b und c: Polymer-Compounds: konventioneller, enkapsulierter Füllstoff (links, a), interkalierter Füllstoff (Mitte, b) und exfolierter Füllstoff (rechts, c), (Erlor, 2005)

Wie in Abbildung 18 schematisch gezeigt, erhöht sich der Schichtabstand in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge des Alkylammoniumions von 1 bis 2,5 nm.

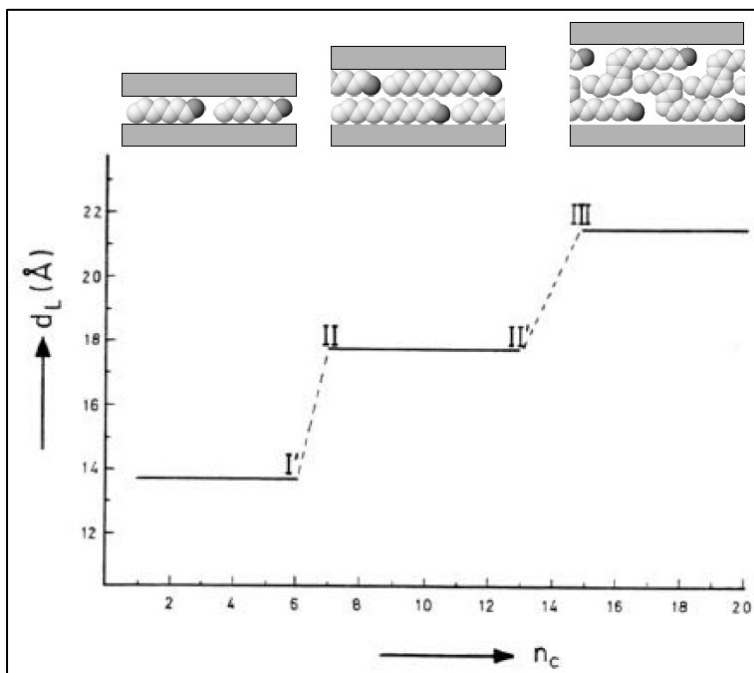


Abbildung 18: Änderung des Schichtabstandes der Alkylammoniumderivate von Smektiten mit der Alkylkettenlänge nach Jasmund & Lagaly (1993) aus (Hoffmann, 2000)

Die Auswahl der organischen Reagenzien richtet sich nach dem Kunststoff, in den der organophil aktivierte Montmorillonit später als Füllstoff eingebracht werden soll. In der vorliegenden Arbeit wurden zwei quartäre Ammoniumchloride, wie sie bei der industriellen Herstellung von Nanofil®-Füllstoffen (Tabelle 7) für die Kunststoffanwendung Verwendung finden, ausgewählt.

In einer Vielzahl von Patenten werden mögliche Verfahrensansätze zur Herstellung organophiler, oft als „Tonminerale“ umschriebener Bentonite genannt. Die Patentschrift PCT-Nr. EP2004/006397 von Seeling et al. (2006) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Nanocomposit-Füllstoffen mit verbesserter Delaminierung in Polymeren. Das erfindungsgemäße Verfahren geht bereits von einem organophilen Tonmaterial aus. Verwendet werden z.B. organisch modifizierte Nanocomposit-Füllstoffe in Pulverform ( $d_{50} < 30 \mu\text{m}$ ). Diese werden mit Additiven wie Fettsäuren, Fettsäurederivaten, nicht-anionischen, organischen Komponenten mit mindestens einem aliphatischen oder zyklischen Rest mit 6 bis 32 Kohlenstoffatomen und/oder Siloxankomponenten durch intensives Mischen in einem hochscherenden Mischaggregat ohne Zugabe von Wasser oder Lösungsmitteln umgesetzt. Während des Vermischens findet eine intensive Verwirbelung der Komponenten unter hohem Energieeintrag statt, das eine Erhöhung der Temperatur, bevorzugt zwischen 20 – 200 °C, des Mischgutes zur Folge hat und kontinuierlich neue Oberflächen am organophilen Tonmaterial geschaffen werden, die in Kontakt zum organischen Reagenz gelangen. Es findet dabei eine Beschichtung der Oberfläche des organophilen Tonmaterials mit dem Additiv statt. Das Additiv wird vermutlich zum Teil in die Zwischenräume benachbarter Lamellen eingearbeitet. Eine Nachvermahlung ist durch das Erhalten des pulverförmigen Füllstoffes von organophilem Tonmineral und Additiv nicht notwendig. Das hochscherende Mischaggregat besteht bevorzugt aus: a) Schaufelmischer, wie z.B. Pflugscharmischer mit sogenannten einfachen oder multiplen Kronenwerkzeugen; b) Schneckenmischer, wie z.B. Schneckenmischer, die über eine Doppelschnecke verfügen, die entweder gleich oder gegenläufig arbeitet, Segmentschneckenmischer, z.B. koaxiale Knetter; c) Fluidmischer, wie z.B. Kreiselmischer, mechanische oder pneumatische Fluidmischer. Es kann auch

ein mechanischer Fluidmischer verwendet werden, der nach dem Fließbettprinzip arbeitet.

Das Patent US 4695402 von Finlayson et al. (1987) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung organophil modifizierter Bentonite, wobei zuerst eine Aufschlämmung des Schichtsilikates unter Rühren mit hochscherenden Bedingungen und anschließend die Zugabe eines organischen Kations in der Menge von ca. 90 - 150 % der KAK erfolgt. Das organisch modifizierte Schichtsilikat wird unter schonenden Bedingungen unterhalb ca. 50 °C getrocknet. Als organische Kationen können beispielsweise Ammoniumverbindungen mit langkettigen linearen oder verzweigten Alkylketten verwendet werden.

Ein Aufheizen auf ca. 70 °C des in Wasser aufgeschlämmten Montmorillonites wird in Patent US 5429999 A (Nae, Reichert, & Eng, Organoclay compositions containing two or more cations and one or more organic anions, their preparation and use in non-aqueous systems, 1995) beschrieben, bevor zwei verschiedene Kationenarten mit hydrophoben Gruppen, z.B. quartäre Ammoniumsalze, und anschließend zur Komplexbildung organische Anionen zugegeben werden. Das Reaktionsprodukt wird filtriert und unter milden Bedingungen getrocknet.

Das Patent US 4474706 A (Clay, Frozzitta, & Brotherton, 1984) beinhaltet ein Trockenverfahren, bei dem trockener, quellbarer Ton ohne Zusatz von Wasser mit organischen Ammoniumverbindungen umgesetzt wird. Die Vermischung, intensiv durch Mörser und Pistill im Labor bzw. im industriellen Maßstab durch Bandmischer oder Extruder, findet bei Temperaturen von ~ 60 °C oberhalb des Schmelzpunktes der Ammoniumverbindung statt. Die Umsetzung der Ammoniumverbindung mit dem Ton kann durch die Zunahme des Abstandes zwischen benachbarten Schichten des Tons festgestellt werden. Der modifizierte Ton wird anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Während des Vermischens wird eine leichte Erwärmung der Reaktionsmischung beobachtet, die durch Verdichtung und Reibung erzeugt wird.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung organophiler Tone wird in Patent DE 3145043 A1 (Alther, 1982) beschrieben. Ein fein vermahlener, trockener

Rohton wird mit einer Lösung einer organischen Verbindung besprüht. Die organische Verbindung ist z.B. ein quartäres Ammoniumsalz. Der besprühte Ton wird dann mehrmals trocken verdichtet und dann erneut gemahlen, um einen organophilen Ton herzustellen. Für die Herstellung des organisch modifizierten Tons wird die Tonprobe zunächst in einen Mischer eingebracht und genug Wasser zugegeben, um den Ton auf einen Feuchtigkeitsanteil von 12 Gew.-% einzustellen. Dann wird die erforderliche Menge des in Wasser gelösten quartären Ammoniumsalzes zugegeben und der Ansatz gründlich vermischt. Nach dem Mischen wird die Probe durch ein Doppelrollenwerk geschickt, in welchem das Reaktionsgemisch unter hohem Druck verdichtet wird. Der resultierende verdichtete organophile Ton braucht nicht weiter getrocknet zu werden, sondern wird lediglich zerkleinert und auf die gewünschte Korngröße gesiebt.

Aus der industriellen Praxis sind Verfahren bekannt, bei denen der natürliche Natrium-Bentonit dispergiert und in durch Einleitung von Dampf erhitzter Suspension organophil aktiviert wird.

## **EXPERIMENTELLER TEIL**



## 5 Rohgut, Reagenzien, Gerätetechnik

### 5.1 Rohgut

Als Rohgut wurde, wenn nicht ausdrücklich anders erwähnt, ausschließlich der in Kapitel 3.5 charakterisierte Bentonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ verwendet. Im Folgenden wird daher aus Gründen der sprachlichen Vereinfachung auf die sich stets wiederholende Benennung verzichtet.

### 5.2 Reagenzien

#### 5.2.1 Natriumkarbonat für die alkalische Aktivierung

Für die alkalische Aktivierung wurde Natriumkarbonat (wasserfrei) der Fa. Carl Roth GmbH + Co KG verwendet, Tabelle 6.

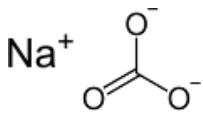
<b>Natriumcarbonat (wasserfrei)</b>	
<b>CAS Nr.</b>	497-19-8
<b>Chemische Formel</b>	$\text{Na}_2\text{CO}_3$
<b>Molekulargewicht [<math>\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}</math>]</b>	105,99 g/mol
<b>Strukturformel</b>	$\text{Na}^+$ 
<b>Reinheit [%]</b>	≥99,5
<b>Dichte [<math>\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}</math>]</b>	2,35
<b>Schüttdichte [<math>\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}</math>]</b>	1.100
<b>Löslichkeit (<math>\text{H}_2\text{O}</math>, 20 °C) [<math>\text{g}\cdot\text{l}^{-1}</math>]</b>	220
<b>Zustand und Farbe</b>	Festes, weißes Pulver
<b>Hersteller/Lieferant</b>	Carl Roth GmbH + Co KG

Tabelle 6: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von Natriumkarbonat

## 5.2.2 Reagenzien für die organophile Aktivierung

In der vorliegenden Arbeit wurden aus Vergleichbarkeitsgründen zwei quartäre Ammoniumchloride, wie sie bei der industriellen Herstellung von Nanofil®-Füllstoffen Verwendung finden (Tabelle 7), ausgewählt.

**A variety of suitable and proven Nanofil®-qualities are available for a lot of polymers.**

Product	Intercalation	Loss on Ignition	Humidity	Interlayer Distance	Recommended Polymer
Nanofil®15	Distearyldimethyl-ammonium chloride	About 35 %	< 2 %	2.8 nm	EVA, grafted PP
Nanofil®948	Distearyldimethyl-ammonium chloride	About 45 %	< 2 %	3.5 nm	grafted PP, EVA
Nanofil®32	Stearylbenzyl-dimethyl-ammonium chloride	About 30 %	< 2 %	1.8 nm	PBT
Nanofil®919	Stearylbenzyl-dimethyl-ammonium chloride	About 35 %	< 2 %	2,0 nm	PBT
Nanofil®848	Stearylamine	About 25 %	< 2 %	1.8 nm	grafted PP, EVA, PA 6, PA 66
Nanofil®804	Stearyldiethoxyamine	About 30 %	< 2 %	1.8 nm	PET,PBT, PU
Nanofil®784	Aminododecanoic acid	About 20 %	< 2 %	1.7 nm	PA 6, PA 66, PA 12

Tabelle 7: In kommerziellen Füllstoffen Nanofil® 15 und Nanofil® 948 für die Kunststoffanwendung verwendete organische Reagenzien (Firmenprospekt eh. Fa. Süd-Chemie AG (Moosburg, D), 2006)

Die Verwendung von Ölsäure als halogenfreies Reagenz geht auf eine Empfehlung des Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben zurück.

### 5.2.2.1 Dimethyldistearylammoniumchlorid (DDAC)

<b>Dimethyldistearylammoniumchlorid</b>	
<b>CAS Nr.</b>	107-64-2
<b>Chemische Formel</b>	$C_{38}H_{80}ClN$
<b>Molekulargewicht [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	586.5
<b>Strukturformel</b>	$CH_3(CH_2)_{17}-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N^+}-\underset{\underset{CH_3}{ }}{(CH_2)_{17}CH_3} Cl^-$
<b>Reinheit [%]</b>	>95.0
<b>Dichte [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	n.v.
<b>Schüttdichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	n.v.
<b>Zersetzungsbereich [°C]</b>	133,5 – 450,8
<b>Löslichkeit (H<sub>2</sub>O, 20 °C) [g·l<sup>-1</sup>]</b>	wasserunlöslich
<b>Zustand und Farbe</b>	Feste, weiße Flocken
<b>Hersteller/Lieferant</b>	TCI Deutschland GmbH.

Tabelle 8: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von DDAC

### 5.2.2.2 Benzyldimethylstearylammoniumchloridhydrat (BDSACH)

<b>Benzyldimethylstearylammoniumchloridhydrat</b>	
<b>CAS Nr.</b>	122-19-0
<b>Chemische Formel</b>	$C_{27}H_{50}ClN$
<b>Molekulargewicht [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	424.15
<b>Strukturformel</b>	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N^+}-\underset{\underset{CH_3}{ }}{(CH_2)_{17}CH_3} Cl^- \cdot xH_2O$
<b>Reinheit [%]</b>	>98.0 (max. 12% Wasser)
<b>Dichte [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	n.v.
<b>Schüttdichte [kg·m<sup>-3</sup>]</b>	n.v.
<b>Zersetzungsbereich [°C]</b>	129,5 – 387,7
<b>Löslichkeit (H<sub>2</sub>O, 20 °C) [g·l<sup>-1</sup>]</b>	löslich
<b>Zustand und Farbe</b>	Festes, weißes, kristallines Pulver
<b>Hersteller/Lieferant</b>	TCI Deutschland GmbH.

Tabelle 9: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von BDSACH

### 5.2.2.3 Ölsäure (OA)

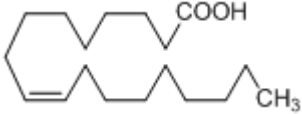
<b>Ölsäure</b>	
<b>CAS Nr.</b>	112-80-1
<b>Chemische Formel</b>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
<b>Molekulargewicht [g·mol<sup>-1</sup>]</b>	282,46
<b>Strukturformel</b>	
<b>Reinheit [%]</b>	>95.0
<b>Dichte [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	0,89
<b>Zersetzungsbereich [°C]</b>	141,8 – 483,2
<b>Löslichkeit (H<sub>2</sub>O, 20 °C) [g·l<sup>-1</sup>]</b>	wasserunlöslich
<b>Zustand und Farbe</b>	Flüssig, farblos-gelb
<b>Hersteller/Lieferant</b>	TCI Deutschland GmbH.

Tabelle 10: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von OA

## 5.3 Gerätetechnik

Es wird die für diese Arbeit wesentliche und spezifische Gerätetechnik beschrieben. Auf allgemein bekannte Laborausrüstungen wird nicht gesondert eingegangen.

### 5.3.1 I.B.O.-Technik

Verwendet wurde ein durch I.B.O. modifizierter Labor-Doppelwellen-Kneiter mit Z-Schaufeln, Fabrikat Werner & Pfleiderer, Abbildung 19. Die Zwangsführung des Mischgutes und die Ausbildung einer Zone autogener Zerkleinerung erfolgten durch eine geometrisch spezielle Form des, den offenen Mischtrogs abschließenden Stempels.

Er wurde mittels Frequenzumrichter gesteuert und in Abhängigkeit von der Stromaufnahme bei Getriebeabtriebs-Drehzahlen von 62 - 65 min<sup>-1</sup> betrieben. Das Kammervolumen betrug 1.000 ml.



Abbildung 19: Von I.B.O. modifizierter Labor-Doppelwellen-Kneeter mit Z-Schaufeln, Fabrikat Werner & Pfeleiderer

### 5.3.2 Labor-Rührwerk

Das verwendete Rührwerk ist eine Eigenentwicklung und dient vornehmlich zur Dispergierung von Probenmengen bis 350 ml und für die Gel-Sol-Transformation der Fließgrenzmessungen. Es kann sowohl mit einem Dissolver mit  $d_{\text{DISS}} = 30 \text{ mm}$  und mit einem Impeller-Rührer nach API Spezifikation (API Spec. 13 A, 2010) mit  $d_{\text{DISS}} = 25 \text{ mm}$  betrieben werden.

Rührwerkskenndaten:

Hersteller: Metabo®, Metabowerke GmbH. Deutschland

Typ: FMF 737 (Fräs- und Schleifmotor)

Leerlaufdrehzahl  $n_0 = 10.000 - 27.000 \text{ min}^{-1}$

Nennleistung  $P_N = 0,71 \text{ kW}$

Nennstrom  $I_N = 3,4 \text{ A}$  bei  $U = 230 \text{ V}$

Die beiden nachfolgenden Abbildungen zeigen die zum Einsatz gelangende Impeller-Scheibe, Abbildung 20a und Dissolverscheibe, Abbildung 20b.

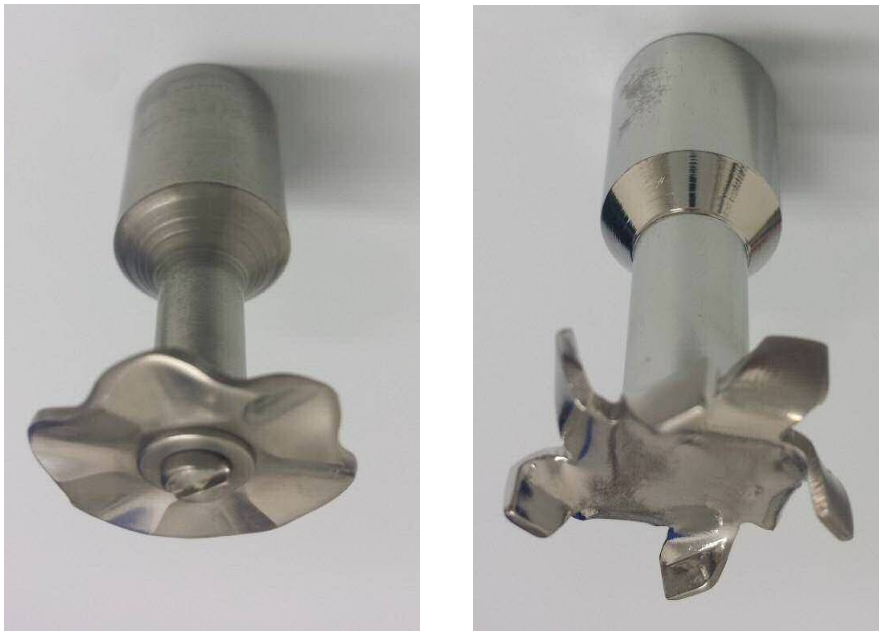


Abbildung 20 a und b: Impeller-Scheibe gemäß API-Spec. 13 A (a) und Dissolver-Scheibe (b)

Der Dissolver wurde anstelle des Impellers dort eingesetzt, wo aufgrund von hoher Thixotropie eine Suspension mit dem Impeller nicht mehr rührfähig war.

Der Rührbehälter (Abbildung 21) entspricht den Anforderungen der API Spec. 13 A des American Petroleum Institutes. Das Verhältnis Rührgefäß zu Dissolverdurchmesser beträgt 3:1 bzw. bei einer exzentrischen Rührerposition von genau einem Drittel des Rührgefäßdurchmessers (Ohrdorf, 2010).

Abbildung 22 zeigt das Laborrührwerk für die Probenaufbereitung zur Fließgrenzenmessung.



Abbildung 21: Labor-Rührwerk mit Rührbehälter gemäß API Spec. 13

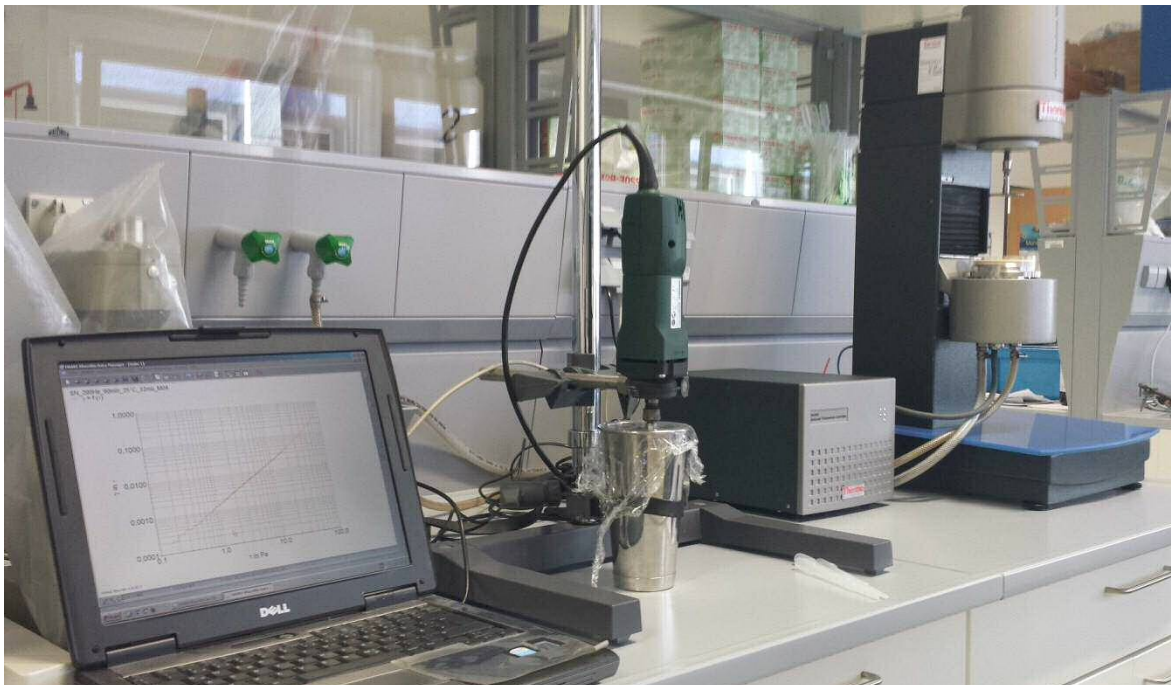


Abbildung 22: Labor-Rührwerk und Rheometer RS 600

In Tabelle 11 und Diagramm 3 sind die Abhängigkeiten der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{LAB\_IMP}$  (Impeller-Labor, blaue Kurve) und Umfangsgeschwindigkeit  $v_{LAB\_DISS}$  (Dissolver-Labor, rote Kurve) von der Leerlaufdrehzahl  $n_0$  des Labor-Rührwerkes dargestellt.

Stufe Labor-Rührwerk	Leerlaufdrehzahl für Impeller $n_0$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	Umfangsgeschwindigkeit $v_{LAB\_IMP}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]	Leerlaufdrehzahl für Dissolver $n_0$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	Umfangsgeschwindigkeit $v_{LAB\_DISS}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
1	11.347	29,71	11.064	34,76
2	17.318	45,34	17.301	54,35
2,5	20.287	53,11	19.732	61,99
3	23.028	60,29	22.776	71,55
4	26.103	68,34	25.929	81,46
5	28.281	74,04	27.739	87,14
6	28.850	75,53	28.409	89,25

Tabelle 11: Berechnung der experimentell ermittelten Leerlaufdrehzahlen  $n_0$  des Labor-Rührwerkes und der Umfangsgeschwindigkeiten  $v_{LAB\_IMP}$  (Impeller) und  $v_{LAB\_DISS}$  (Impeller)

Die Berechnung der Umfangsgeschwindigkeit erfolgt nach folgender Formel [2]:

$$v = n_0 \cdot d_{DISS} \cdot 60^{-1} \quad [2]$$

Aufgrund des geringen Probenvolumens von 350 ml und der hohen Motorleistung ist die Leerlaufdrehzahl  $n_0$  gleichzeitig auch die Drehzahl  $n_{LAB\_IMP}$  und  $n_{LAB\_DISS}$  unter Last.



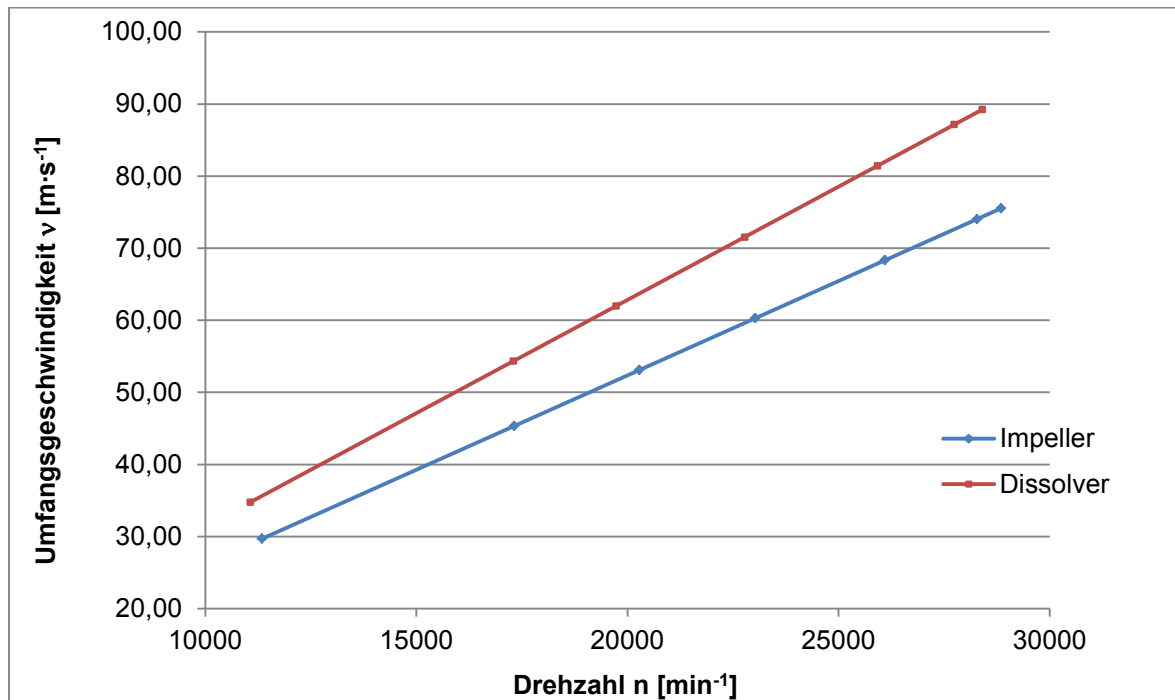


Diagramm 3: Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{LAB\_IMP}}$  und  $v_{\text{LAB\_DISS}}$  von der Drehzahl  $n$  des Labor-Rührwerkes (siehe Tabelle 11)

### 5.3.3 Technikums-Rührwerk

Das Technikums-Rührwerk wurde für diese Arbeit gemeinsam mit I.B.O. in Anlehnung an das Patent Nr. DE 19728503 C1 (Ohrdorf, 1999) entwickelt und von der Fa. Mentges Elektromotoren, Hallgarten (D) gebaut.

Rührwerkskenndaten:

~ Asynchronmotor 2-polig

Wicklung                    200 Hz für 12.000 min<sup>-1</sup>

Nennleistung             $P_N=1,5$  kW

Nennstrom                 $I_N=6,4$  A bei  $U=400$  V

Leerlaufstrom             $I_0=1,4$  A

Hybridlager mit gewuchteter Rührwelle

Wellendurchmesser  $d$         = 30 mm

Wellenlänge  $l$                 = 580 mm

Die Dissolverscheibe mit einem Durchmesser  $d_{\text{DISS}} = 80 \text{ mm}$  wurde von der Fa. Ystral GmbH, Ballrechten-Dottingen (D) angefertigt.

Die Steuerung der Drehzahl erfolgte über einen Frequenzumrichter vom Typ L 200: 3,0 kW, 380-480 V, 3-Ph und wurde von der Fa. Hitachi Industrial Equipment Systems Co., Ltd. (Jap) bezogen.

Der Rührwerksbehälter ist ein auf eine Plexiglasplatte als Boden verklebtes Plexiglasrohr mit einem Durchmesser  $d_B = 240 \text{ mm}$  und einer Höhe  $h_B = 50 \text{ mm}$ . Daraus ergibt sich ein Verhältnis  $d_B : d_{\text{DISS}} = 3 : 1$  (0,33), das die Bedingungen für ein effizientes Strömungsverhalten der Bentonitsuspensionen erfüllt (chemgeo.uni-jena, 2015). In den Behälter wurde ein Strömungsbrecher mit einer Blattbreite  $b = 25 \text{ mm}$  eingebaut.

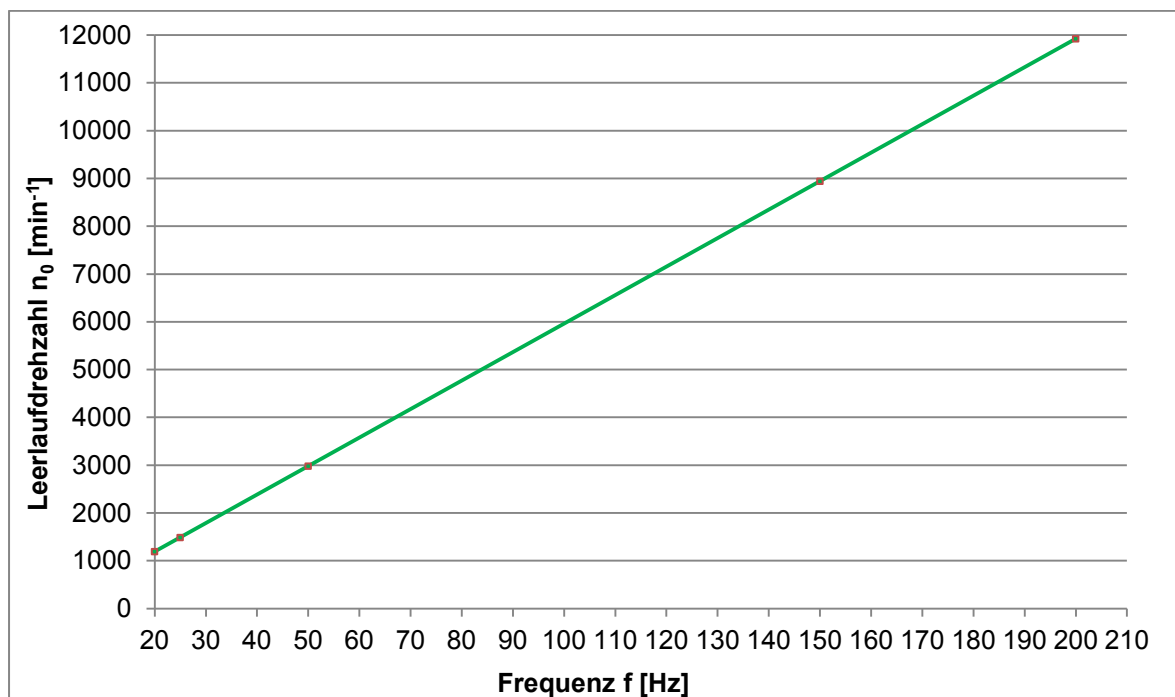


Diagramm 4: Technikums-Rührwerk - Abhängigkeit der Leerlaufdrehzahl  $n_0$  von der Frequenz  $f$

In Diagramm 4 ist die Abhängigkeit der Leerlaufdrehzahl  $n_0$  von der Frequenz  $f$  und in Diagramm 5 die Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{TR\_DISS}}$  von der Leerlaufdrehzahl  $n_0$  für das Technikums-Rührwerk mit Dissolver dargestellt.

Umfangsgeschwindigkeit:

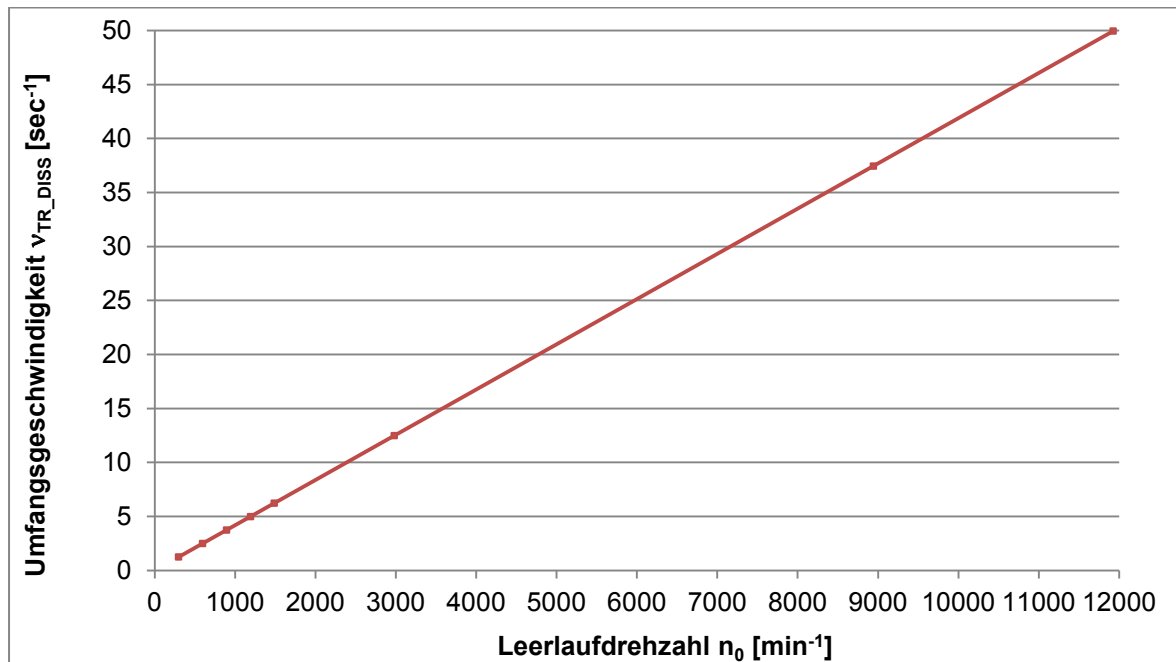


Diagramm 5: Technikums-Rührwerk - Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{TR\_DISS}}$  von der Leerlaufdrehzahl  $n_0$

In Abbildung 23 ist die Apparategeometrie dargestellt, in Abbildung 24 eine Gesamtansicht und in Abbildung 25 die verwendete Dissolverscheibe des Technikums-Rührwerkes abgelichtet.

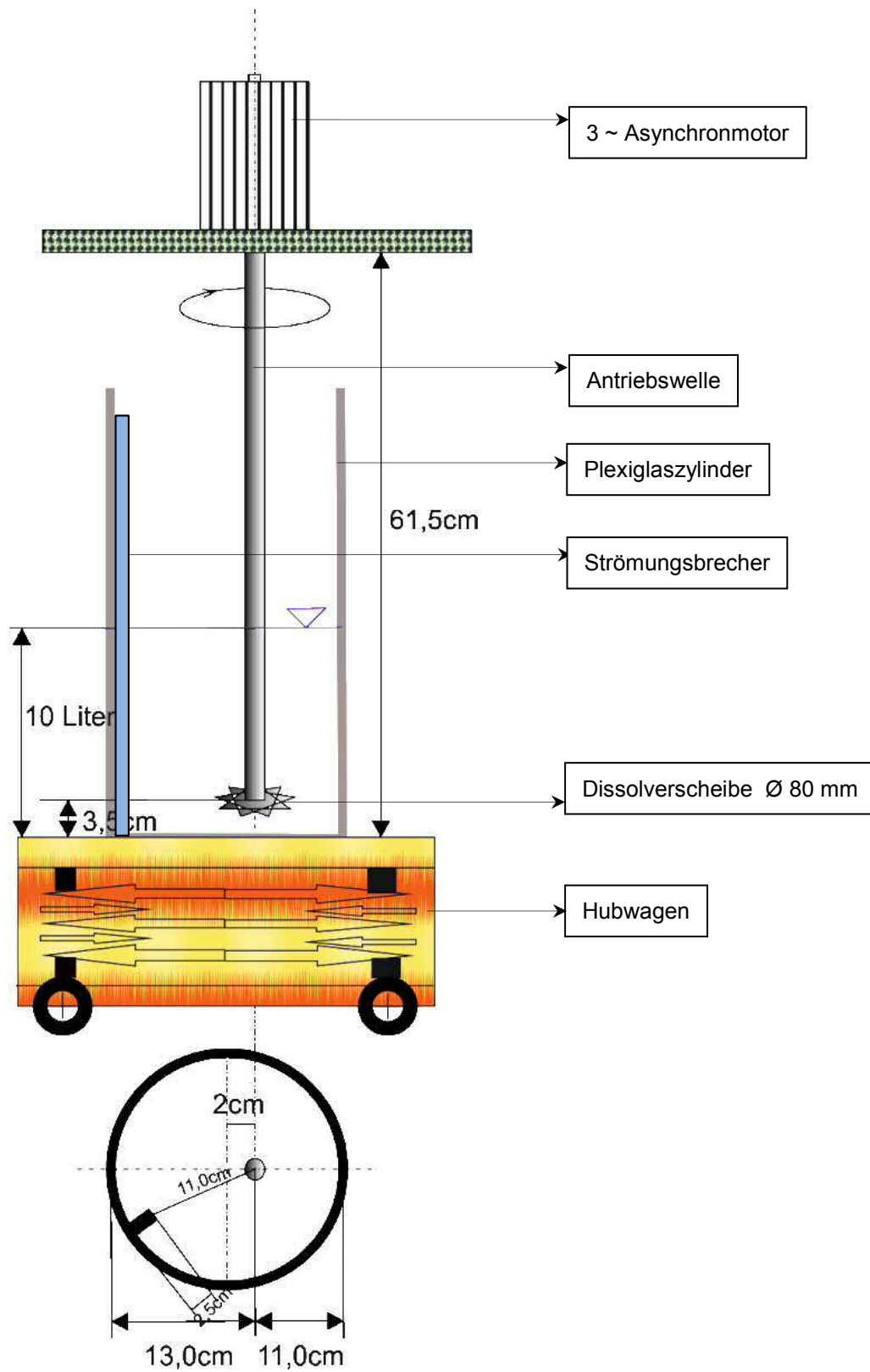


Abbildung 23: Apparategeometrie und Rührerposition des Technikums-Rührwerkes



Abbildung 24: Technikums-Rührwerk

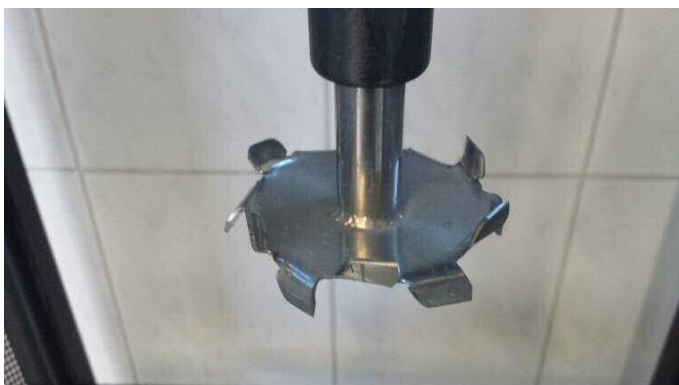


Abbildung 25: Dissolverscheibe des Technikums-Rührwerkes

Der Abstand zwischen der Dissolverscheibe und dem Behälterboden betrug 35 mm. Dadurch wurde verhindert, dass im Rührbehälter durch den von oben saugenden und nach unten drückenden Dissolver Ruhezone entstehen, die vom Stoffstrom nicht in die Umwälzung einbezogen werden.

### 5.3.4 Hydrozyklon-Anlage



Abbildung 26: Mobiler Hydrozyklonstand der Fa. FLSmidth Krebs GmbH

Das Kernstück der Anlage (Gesamtansicht Abbildung 26) ist ein in Abbildung 27 schematisch dargestellter Hochleistungs-Hydrozyklon, Type UO.5-1444, mit einem Nominal-Innendurchmesser  $d_i = 12 \text{ mm}$  für einen errechneten Trennschnitt  $d_{50} = 3 \text{ }\mu\text{m}$ .

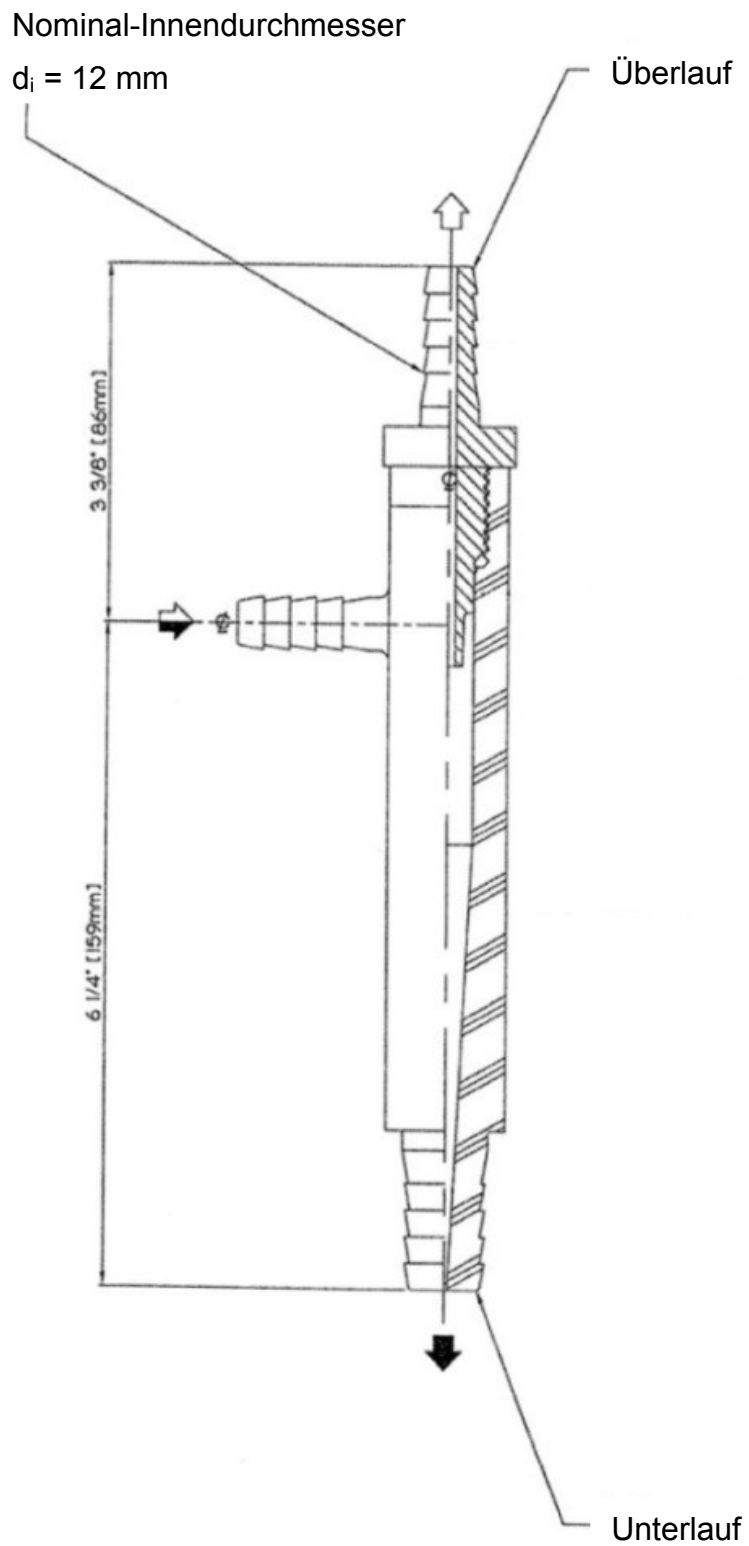


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Hydrozyklons, Type UO.5-1444 (Skizze Fa. FLSmidth Krebs GmbH)

### 5.3.5 Sprühtrockner Mini Spray Dryer B-290 der Fa. BÜCHI

Der zum Einsatz gelangende Sprühtrockner ist ein Mini Spray Dryer B-290 der Fa. BÜCHI Labortechnik AG, Flawil (CH) mit einer Zweistoffdüse (Düsendurchmesser = 0,7 mm) und einem Hochleistungszyklon, Abbildung 28.



Abbildung 28: Sprühtrockner Mini Spray Dryer B-290 (Quelle: Büchi Labortechnik AG)

Der erste Schritt ist das Aufheizen der Einlassluft auf 185 °C. Die Suspension wird angesaugt und über eine 2-Stoffdüse als Tröpfchen in die beheizte Trocknungskammer eingesprüht, wo sich ein leitender Wärmeaustausch zwischen Trocknungsgas und Probetröpfchen bildet. Die getrockneten Partikel werden anschließend aufgefangen, über einen Glaszyklon abgeschieden und in einem Behälter gesammelt.

### 5.3.6 Imhoff-Trichter

Das Gerät ist ein trichterförmiges, durchsichtiges bzw. einsehbares Gefäß mit genau definiertem Inhalt, wobei der spitz zulaufende, untere Teil in Milliliter gekennzeichnet und geeicht ist. Der Imhoff-Trichter, Abbildung 29, dient zur Quantifizierung der prinzipiell sedimentierbaren Inhaltsstoffe in Dispersionen. Die Trichterform gewährleistet, dass sinkfähige Partikel durch die spezifische Strömungssituation im Behälter schneller absinken, als in einem geraden Behälter.



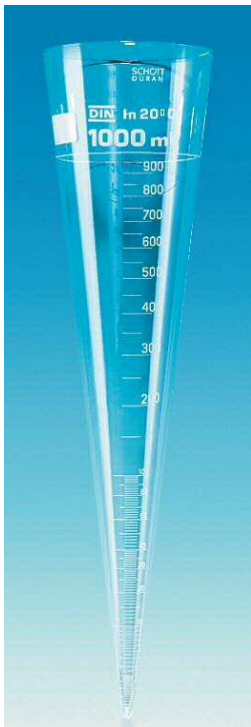


Abbildung 29: Imhoff-Trichter (Quelle: Carl Roth GmbH + Co. KG)

### 5.3.7 Messgerät: Rheometer Typ „Rheostress RS 600“

Das RS 600 ist ein modernes, modulares, luftgelagertes Rotationsrheometer der Fa. Thermo Scientific (vorm. Haake), Karlsruhe (D) und wurde von Ohrdorf (2010) für die grundlegenden Untersuchungen zur Bestimmung des Aktivierungsoptimums und der Zusammenhänge zur Delamellierung verwendet.



Abbildung 30: Ansicht des Rheometers RS 600

Der wesentliche Teil des Rheometers ist ein Messkopf, der mittels Drag Cup Motor angetrieben wird, dessen sehr geringes Trägheitsmoment von  $10 \mu\text{Nms}^2$  ein sehr schnelles Ansprechverhalten garantiert. Der mögliche Messfehler wird für diese Art der Messungen mit 3 % angegeben. Das RS 600 verfügt über eine hochsensible Temperatursteuerung und erlaubt Messungen mit ca.  $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  Toleranz. Die Steuer- und Auswertungssoftware „RheoWin“ vervollständigt das System. Die Software ermöglicht frei definierbare Messabläufe, die in sogenannten „Jobs“ abgespeichert und wieder aufgerufen werden können. Sie ist kombinierbar mit einer Reihe von Möglichkeiten der Auswertung bis hin zur grafischen Gestaltung der Diagramme (Thermo Scientific, Karlsruhe).

Für die Messungen wurde eine Kegel-Plattenkombination mit einem Kegelwinkel von  $2^\circ$  verwendet.

### 5.3.8 Analysette 22 NanoTec plus

Mit einem Gesamtmessbereich von  $0,01 - 2000 \mu\text{m}$  ist die Analysette 22 NanoTec plus von der Fa. Fritsch GmbH. (D) ein universell einsetzbares Laser-Partikelmessgerät zur effektiven und sicheren Bestimmung von Partikelgrößenverteilungen bis in den Nano-Bereich,



Abbildung 31: Analysette 22 NanoTec plus (Quelle: <http://www.fritsch-sizing.de>)

Um Partikel bis in den Nano-Bereich erfassen zu können, kommt neben einem Halbleiterlaser mit grünem Licht und einem Infrarot-Halbleiterlaser ein zusätzlicher, dritter Laser zur Messung des rückwärts gestreuten Lichtes zum Einsatz. Dieser dritte Laserstrahl bestrahlt die direkt vor den Detektor geschobene

Probe von hinten durch eine Mikrobohrung im Zentrum des Detektors. Der geringe Abstand zwischen Messzelle und Detektor erzeugt eine günstige Geometrie zur exakten Vermessung der Lichtsignale. Durch die Kombination der drei Laser mit zwei verschiedenen Messzellenpositionen kann man verschiedene Messbereiche nutzen. Für den Nachweis des gestreuten Lichtes kommt in allen Messbereichen immer der gleiche Detektor zum Einsatz. Durch die Kombination der unterschiedlichen Positionen lassen sich Messungen mit bis zu 165 effektiven Kanälen durchführen, wodurch eine exzellente Auflösung erreicht wird (Fritsch - Laserpartikelmessgeräte, 2014).

### 5.3.9 TGA - Gerätebeschreibung

Das Gerät zur thermogravimetrischen Analyse stammt von der Firma Mettler-Toledo AG, Greiffensee (CH), Abbildung 32.

Der Temperaturbereich reicht von Raumtemperatur bis 1.100 °C;

Temperaturpräzision 0,15 °C, Temperaturgenauigkeit 0,25 °C;

Wägepräzision 0,0025 %, Wägegenauigkeit 0,005 % (lt. Herstellerangaben).

Die Präzision ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen den unabhängigen Messergebnissen unter konstanten Bedingungen. Die Genauigkeit ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen dem Messergebnis und dem wahren Wert der Messgröße (Möller, 2003).



Abbildung 32: Thermogravimetrie Analysator von Mettler-Toledo (Quelle: <http://www.directindustry.de>)

### 5.3.10 Nanoparticle Size Analyzer 90plus

Das Gerät zur Kontrolle der Güte der Ausreinigung ist ein Nanoparticle Size Analyzer 90plus (mit DLS, Dynamic Light Scattering) von der Fa. Brookhaven Instruments (Abbildung 33). Die Untersuchungen wurden am Institute for Mineralogy and Crystallography Sofia, Bulgarian Academy of Sciences, bestimmt.



Abbildung 33: Nanoparticle Size Analyzer 90plus (mit DLS, Dynamic Light Scattering) von der Fa. Brookhaven Instruments (Quelle: Brookhaven Instruments)

Die dynamische Lichtstreuung wertet das an suspendierenden Nanopartikeln gestreute Licht eines Lasers aus. Dabei kommt es aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung zu einer zeitlichen Änderung bzw. Fluktuation der Streulichtintensität. Durch die unterschiedlich schnellen Bewegungen von größeren und kleineren Partikeln entsteht eine definierte Korrelationsfunktion, aus der wiederum ein Diffusionskoeffizient gebildet und zuletzt ein hydrodynamischer Radius nach der Einstein-Smoluchowski-Beziehung berechnet wird.

## 5.4 Probenvorbereitung, Messbedingungen, Messvorgang und Auswertung

### 5.4.1 Probenvorbereitung

Die Suspensionen wurden auf Grund des Platte-Kegel-Abstandes von 0,105 mm einer Schutzabsiebung  $< 0,075$  mm unterzogen. Unmittelbar vor der Aufgabe auf die Platte des RS 600 erfolgte ein nochmaliges 5-minütiges Rühren mit dem Laborrührwerk und Impeller-Rührer bei einer Rührer-Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{LAB\_DISS}} = 45,34 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  für die 1. Messung und 1 Minute für die weiteren Messungen pro Probe.

### 5.4.2 Bestimmung der Fließgrenzen

Die Fließgrenzenbestimmungen sind wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen zur Quantifizierung der Delamellierung.

Es wurde unter identischen Bedingungen gemessen, wie bei Ohrdorf (2010, S. 68 ff) beschrieben.

Die auf den Feststoffgehalt  $m_G$  einer Suspension bezogene spezifische Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  ist ein Maß für den erzielten Grad der Delamellierung der Montmorillonit-Schichtpakete. Maximierung der spezifischen Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  ist daher auch gleich bedeutend mit dem vorrangigen Ziel der Maximierung des aspect-ratios der morphologisch lagerstättengenetisch vorgegebenen Lamellen.

Sie ist prozesstechnisch im Wesentlichen abhängig von der Dissolver-Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{TR\_DISS}}$  und der Rührzeit  $t_{\text{RZ}}$ .

Eine vom Dissolver ausgeübte ziehende tangentielle Kraft  $F$  wirkt scherend auf die Grenzfläche  $A$  der Schichtpakete, definiert als Schubspannung  $\tau$ , deren Größe proportional der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{\text{TR\_DISS}} = f(\text{Durchmessers } d_{\text{DISS}}, \text{ Drehzahl } n_{\text{TR\_DISS}})$  und der Viskosität  $\eta$  der Suspension ist.

Die mit dem Dissolver-Rührwerk erzeugte und auf die suspendierten Montmorillonit-Schichtpakete einwirkende Scherkraft  $F$  kann jedoch nur bis zu

dem Grenzwert der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS}$  wirksam werden, bei dem es noch zu einem Dissolver-/ Suspensionskontakt (maximaler Feststoffgehalt  $m_{Gmax} = 6,0 \text{ m\%}$ ) kommt.

Da sich die Bentonitsuspension jedoch auch bei konstantem Feststoffgehalt rheologisch nicht statisch verhält und der charakteristische Thixotropiewert einem Maximum zustrebt, ist dieser Grenzwert zudem unter dem Aspekt der Fließfähigkeit der Suspension zu ermitteln.

#### **5.4.3 Messbedingungen**

Mit dem RS 600 wurde im „controlled stress“ - Modus bei einer linearen Schubspannungsrampe von 0,1 .... 300 Pa, bezogen auf die Dauer des Intervalls von 1.200 s, gemessen.

Die Probentemperatur wurde 3 min über die zugehörige Temperiereinheit auf  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$  eingestellt. Diese Zeit war gleichzeitig die Erstarrungszeit des Sols zum Gel.

#### **5.4.4 Messvorgang und Auswertung**

Für die Zuverlässigkeit der Messungen ist es wichtig, dass die Probe mittig aufgetragen wird Abbildung 34a und der Spalt zwischen Platte und Kegel vollständig mit Suspension gefüllt ist Abbildung 34b.

Nach dem Aufsetzen des Kegels startet die 3-minütige Temperier- und Erstarrungszeit. Danach beginnt der Messvorgang durch das Abfahren der Schubspannungsrampe.

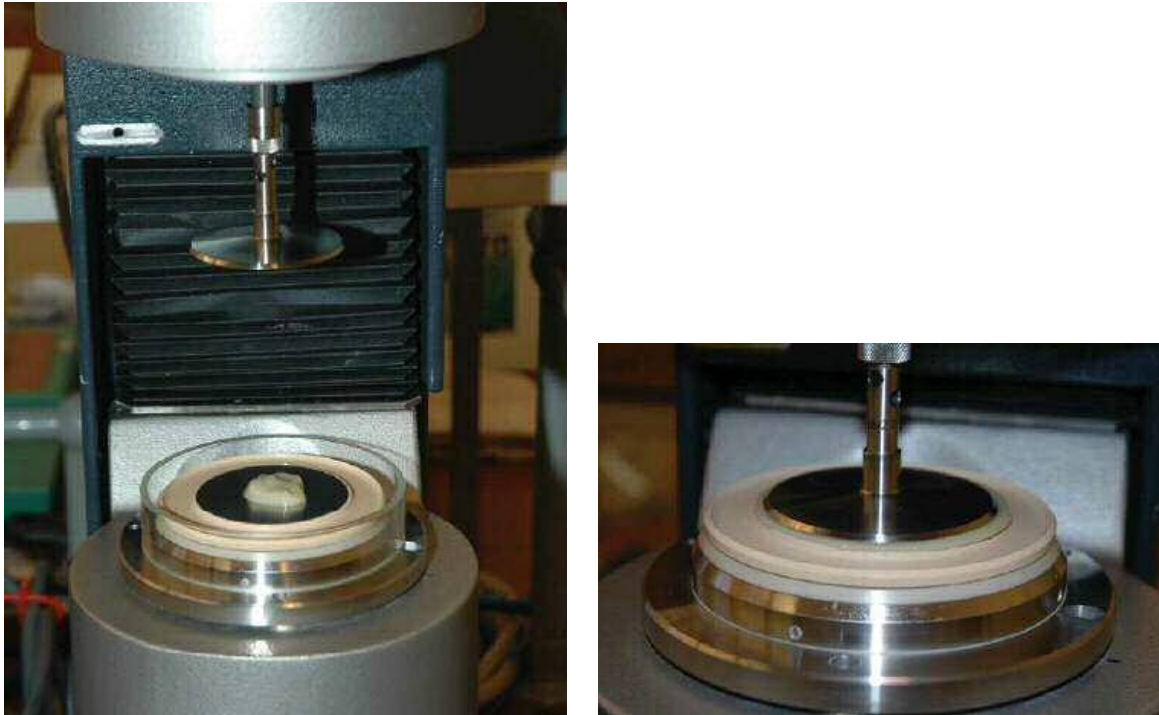


Abbildung 34 a und b: Aufgabe der Probe auf die temperierte Platte (a) und aufgesetzter Kegel beim Messvorgang (b)

Über den Motorstrom wird das Drehmoment  $M$  und über den Winkelaufnehmer die Deformation  $\gamma$  und die Drehzahl  $n$  ermittelt. Der Beginn des Fließvorganges wird durch die Drehbewegung des Rotors angezeigt, wobei dessen Auslenkung durch entsprechende Sensoren erfasst wird.

Das sukzessive Aufbrechen der Gelstrukturen durch die eingeleitete Schubspannung  $\tau$  [Pa] führt zu einem für Bentonitsuspensionen und in Abhängigkeit vom Feststoffgehalt typischen Deformationsverlauf.

Die in einem Diagramm mit doppel-logarithmischer Skalierung aufgezeichnete Deformation  $\gamma$  gegenüber der Schubspannung  $\tau$  zeigt zwei sich in ihrer Steigung deutlich voneinander unterscheidende Kurvenäste. Die Steigung der Tangente zum ersten Kurvenast ist ein Maß für die Elastizität des unterhalb der Fließgrenze als Festkörper anzusprechenden Fluides. Der Steigungswinkel ist flach und annähernd eine Gerade. Bei Erreichen der Fließgrenze erhöht sich der Steigungswinkel des beginnenden zweiten Kurvenastes als Zeichen des

beginnenden Fließens (DIN-Fachbericht 143, 2005). Aus dem Schnittpunkt der Tangenten aus beiden Kurvenästen errechnet sich die Fließgrenze, die im  $\lg\gamma/\lg\tau$ -Diagramm dargestellt wird, mit der Schubspannung  $\tau$  auf der Abszisse und der Deformation  $\gamma$  auf der Ordinate.

In Abbildung 35 sind beispielhaft vier Einzelmessungen an einer Suspension aus alkalisch aktiviertem „Serra Narbonis“ - Bentonit bei einem Feststoffgehalt  $m_G = 5,45 \text{ m\%}$  dargestellt, die die gute Reproduzierbarkeit dokumentieren.

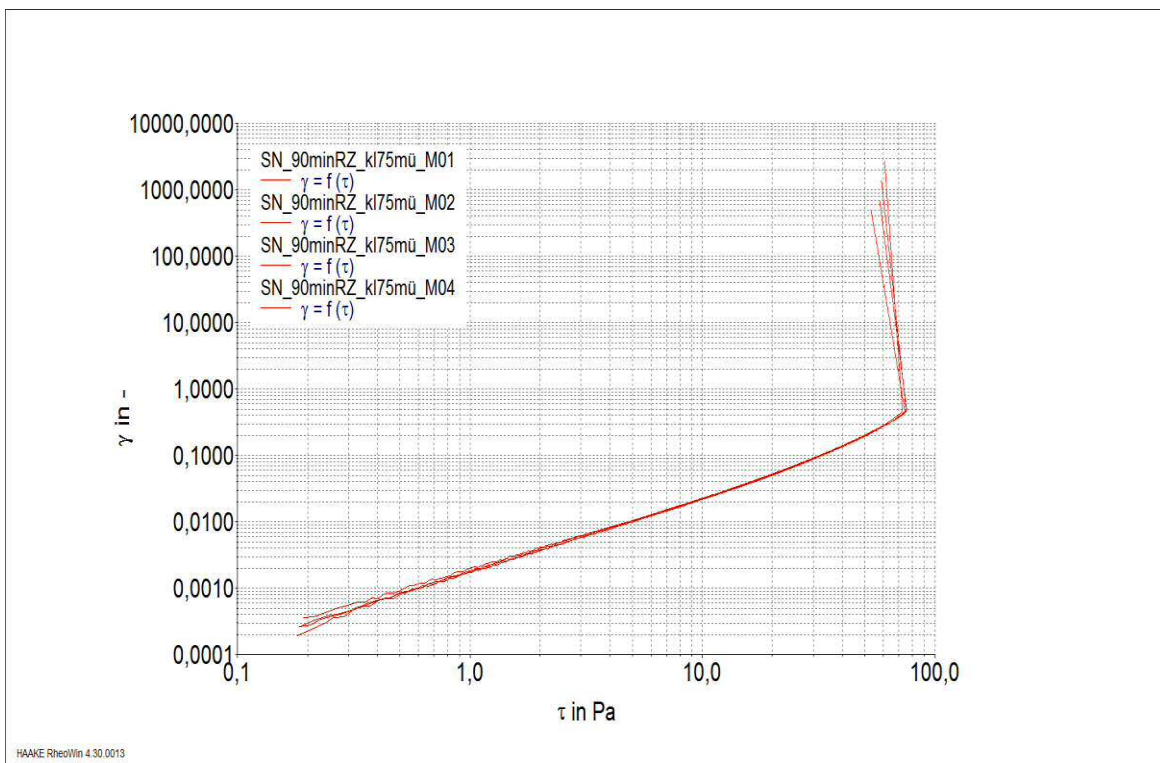


Abbildung 35: Charakteristischer Verlauf der Deformation  $\gamma$  durch die steigende Schubspannung  $\tau$

Die Bearbeitung und Auswertung der Kurven mittels „RheowinDataManager“ müssen aufgrund ihrer typischen Kurvenverläufe im manuellen Modus erfolgen, bei dem die in die Tangentenbildung einzubeziehenden Anfangs- und Endpunkte für die Schubspannung  $\tau$  des jeweiligen Kurvenastes vorgegeben werden. Als Endpunkt der ersten Tangente, bezeichnet als Regression 1 in Abbildung 36, wird



jener Wert aus der Messkurve abgelesen, bei dem dieser sichtbar von einer Geraden abweicht.

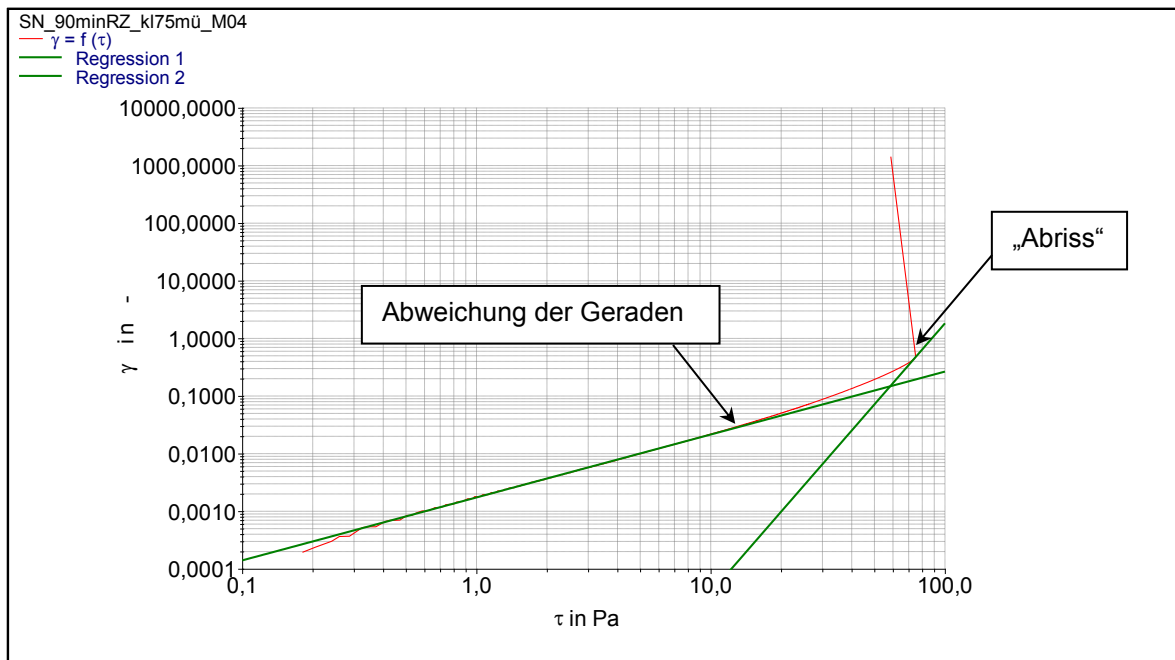


Abbildung 36: Bestimmung der Regressionsgeraden der Tangenten der beiden Kurvenäste

Die folgenden vier Auswertungen der Fließkurven der Abbildung 37 a-d erfolgten mit der Software „RheowinDataManager“ (Fa. Thermo Scientific) und gelten ebenso als Auswertebeispiel, auf dem alle weiteren Auswertungen der in dieser Arbeit durchgeführten RS 600 Messungen basieren.

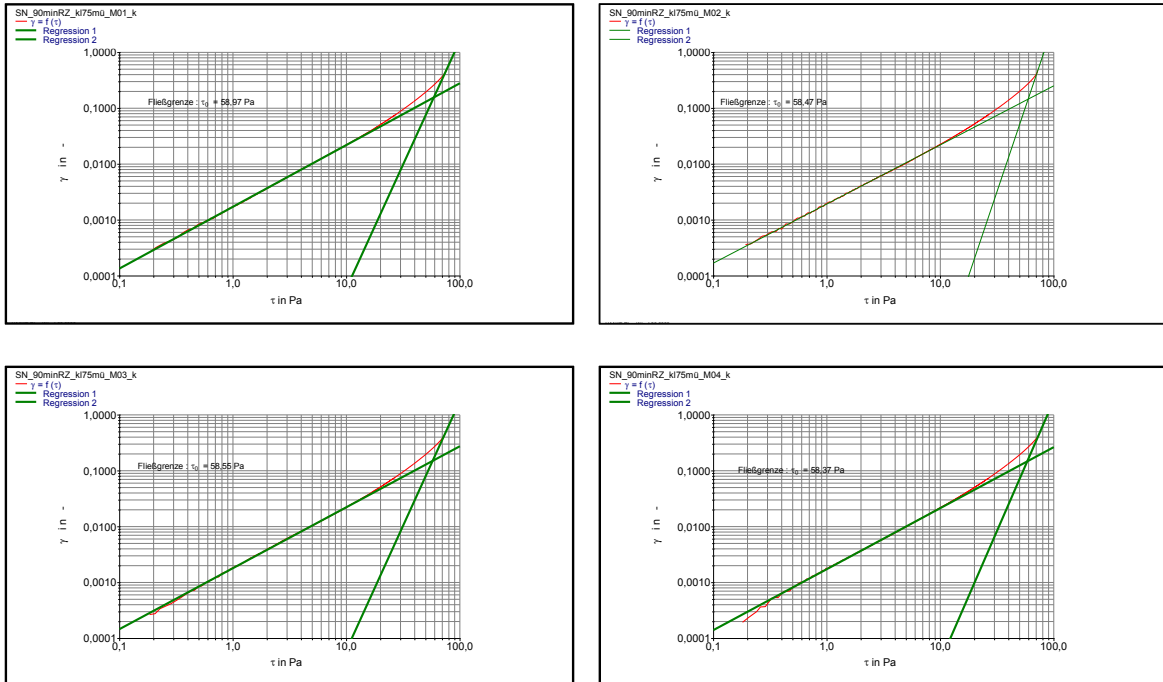


Abbildung 37 a, b, c, d: Grafische Bestimmung der Fließgrenzen der Proben gemäß Abbildung 36

In Tabelle 12 sind die aus den Abbildung 37 a-d ermittelten Einzelwerte der Fließgrenzen  $\tau_{M01}$ ,  $\tau_{M02}$ ,  $\tau_{M03}$ ,  $\tau_{M04}$  [Pa] und die daraus gemittelte Fließgrenze als arithmetisches Mittel

$$\tau_{M01} + \tau_{M02} + \tau_{M03} + \tau_{M04}$$

[3]

$$\tau_{M01} + \tau_{M02} + \tau_{M03} + \tau_{M04}$$

[4]

dargestellt.

Durch die Schutzabsiebung verändert sich der Feststoffgehalt  $m_G$  und damit auch der absolute Betrag der Messwerte. Damit die erhaltenen Fließgrenzenwerte untereinander vergleichbar werden, hat Ohrdorf (2010) eine „spezifische

Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}} [\text{Pa}\cdot\text{g}^{-1}]$  als Quotient der Fließgrenze  $\tau_0$  und dem Feststoffgehalt  $m_G$  eingeführt.

$$\tau_{\text{spez}} = \frac{\tau_0}{m_G} [\text{Pa}\cdot\text{g}^{-1}] \quad [5]$$

Dieser Wert hat sich als gut reproduzier- und interpretierbar erwiesen.

Dateiname	Probentemperatur [°C]	Fließgrenze $\tau_0$ [Pa]
SN_90minRZ_kl75mü_M01_k	Messung 1 bei 25°C	53,870
SN_90minRZ_kl75mü_M02_k	Messung 2 bei 25°C	49,690
SN_90minRZ_kl75mü_M03_k	Messung 3 bei 25°C	51,460
SN_90minRZ_kl75mü_M04_k	Messung 4 bei 25°C	47,050
SN_90minRZ_kl75mü_M05_k	Messung 5 bei 25°C	48,330
	<b>Mittlere Fließgrenze <math>\tau_0</math> [Pa]</b>	<b>50,08 Pa</b>
	<b>Feststoffgehalt <math>m_G</math> [g,%]</b>	<b>5,45</b>
<b>Spez. Fließgrenze <math>\tau_{\text{spez}}</math> [Pa·g<sup>-1</sup>]</b>		<b>9,2 Pa·g<sup>-1</sup></b>

Tabelle 12: Fließgrenze  $\tau_0$  der Messungen gemäß Abbildung 36 und Abbildung 37 a, b, c, d und daraus errechnete spezifische Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  der Probe

Erklärung des Dateinamens „SN\_90minRZ\_kl75mü\_M01\_k“:

SN	Serra Narbonis
90minRZ	90-minütige Rührzeit
Kl75mü	Absiebung < 75 $\mu\text{m}$
M01_k	Messung 01, das k (d oder b) steht für eine bearbeitete und ausgewertete Fließkurve

Der Feststoffgehalt  $m_G$  wurde abweichend von der DIN EN 15936 (2012) durch Ofentrocknung bis zur Massekonstanz bei 150 °C bestimmt. Die Temperaturabweichung zur DIN EN 15936 (2012) ergibt sich aus der TGA

(Diagramm 6) des Bentonites zur Austreibung des Zwischenschichtwassers und Bestimmung der Trockenmasse  $m_{TR}$  mit einer für diese Anwendung ausreichenden Genauigkeit.

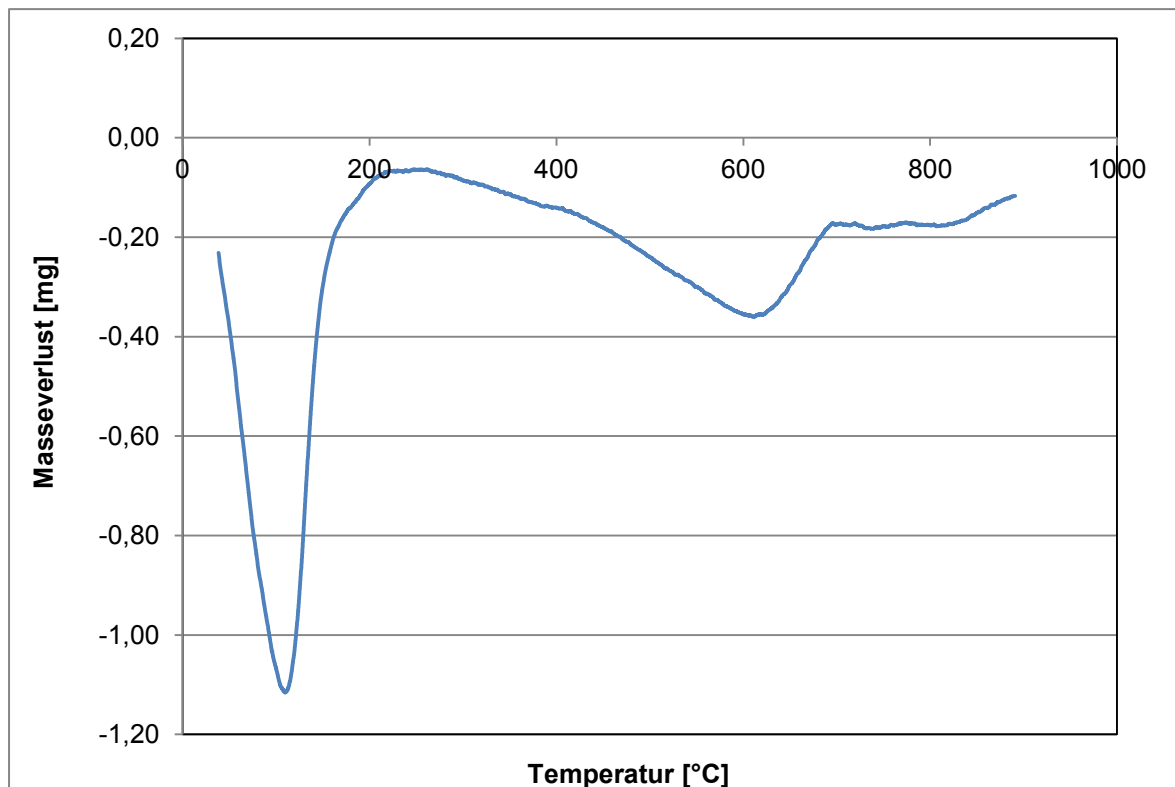


Diagramm 6: TGA des „Serra Narbonis“ - Bentonites

Die Kurve zeigt den Masseverlust eines „Serra Narbonis“ - Bentonites in Abhängigkeit von der Temperatur. Die TGA-Kurve ist lagerstättenspezifisch und kann durch aufbereitungstechnische Prozesse nicht beeinflusst werden (Ohrdorf, 2010).

## **6 Verfahrenstechnische Versuche**

Die Versuche in dieser Arbeit beschreiben in Kapitel 6.1 die Aufbereitung des Kalzium-Bentonites zum organophil aktivierten Füllstoff als plastischen Feststoff und in dispergierter Form, in Kapitel 6.2 die Ausreinigung und in Kapitel 6.3 die Entwässerung der Suspensionen.

### **6.1 Alkalische Aktivierung, Delamellierung und organophile Aktivierung**

Die nach oder parallel zur alkalischen Aktivierung hinsichtlich ihrer prozesstechnischen Parameter zu erarbeitende Delamellierung und organophile Aktivierung sind nicht nur Ziel der vorliegenden Arbeit, sondern bei der Versuchsdurchführung auch untrennbar miteinander verbunden. Beide Aspekte werden daher im Kontext diskutiert.

Die folgenden Abschnitte entsprechen der Chronologie der Versuche zur Verfahrensentwicklung und beschreiben drei aufbereitungstechnische Varianten zur Herstellung des Füllstoffes. Die Bewertung erfolgt in Kapitel 6.1.7.

Da die Versuchsbedingungen und -durchführungen zur Delamellierung und organophilen Aktivierung nur in Verbindung mit den jeweils zugrunde liegenden Überlegungen und Messungen verständlich werden, sind sie in die Beschreibung der Verfahren, zum Teil als Unterabschnitte, integriert.

Die alkalischen und organophilen Aktivierungen nach dem Semi-Dry-Verfahren wurden durch I.B.O. Ingenieurbüro für Bentonit-Technologie Dipl.-Ing. Ohrdorf ausgeführt.

#### **6.1.1 Kombiniertes „Semi-Dry“ und Suspensionsverfahren**

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Aktivierung im halb-trockenen, d.h., grubenfeuchten Zustand und die Delamellierung sowie organophile Aktivierung in der Suspension durchgeführt wird.

Aus den bisherigen Überlegungen war es naheliegend, den mit der I.B.O.-Technik bei einem CAG=100 % und TAG=100 % alkalisch aktivierten Montmorillonit als Ausgangsmaterial zu verwenden. Aus Gründen der besseren Verständlichkeit ist die Versuchsdurchführung des ersten Verfahrensschrittes: Alkalische Aktivierung, in Kapitel 6.1.4 „Semi-Dry-Verfahren“ detailliert beschrieben.

### 6.1.1.1 Zweiter Verfahrensschritt: Suspendierung und Delamellierung

Die im Sinne der Zielstellung angestrebte Delamellierung der Schichtpakete wurde gleichzeitig als positiv für die Reaktionskinetik des Kationenaustausches „organisches Kation gegen das anorganische Na<sup>+</sup>-Ion“ angesehen, da sich die Oberfläche bis zu dem unter den gegebenen Versuchsbedingungen möglichen Maximum vergrößert.

#### 6.1.1.1.1 Grenzwert des Feststoffgehaltes $m_G$ einer noch rührfähigen Suspension

Unter den vorgegebenen Konstruktionsmerkmalen des Dissolver-Rührwerkes wurden bei der maximal unter Last erreichten Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 11.925 \text{ min}^{-1}$  eine Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  erzielt, Tabelle 13, Diagramm 7.

Rührzeit $t_{RZ}$ [min]	Temperatur Suspension $T_s$ [°C]	Drehzahl $n_{TR\_DISS}$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	Umfangs- geschwindigkeit $v_{TR\_DISS}$ [ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ]
0	20,5		
5	26,2	11.915	49,91
10	32,1	11.917	49,92
20	44,3	11.908	49,88
30	52,6	11.905	49,87
45	62,7	11.920	49,93
60	67,7	11.921	49,93
90	79,7	11.925	49,95

Tabelle 13: Drehzahl  $n_{TR\_DISS}$  und Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS}$ , ermittelt an einer „Serra Narbonis“-Suspension bei einem Feststoffgehalt von 5,45 m% mit berührungslosem Drehzahlmesser Exttech RPM10

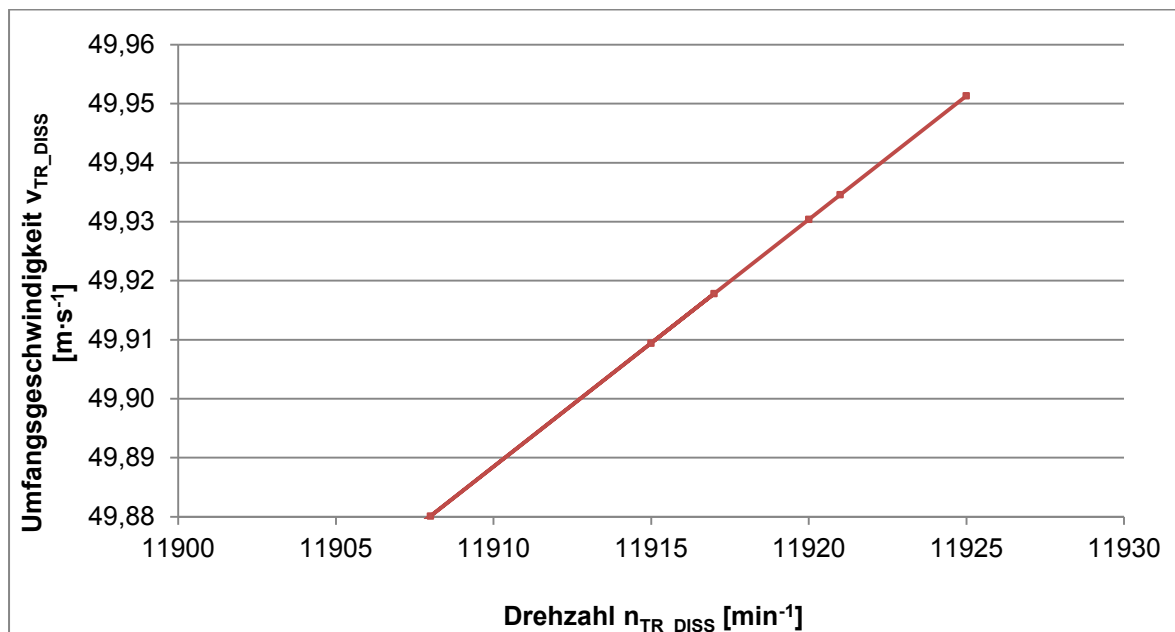


Diagramm 7: Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS}$  von der Drehzahl  $n_{TR\_DISS}$  unter Last bei einem Feststoffgehalt von 5,45 m%

Der zugehörige Grenzwert des Feststoffgehaltes  $m_{Gmax}$  einer bei dieser Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS}$  noch fließfähigen Suspension des bei CAG=100 % und TAG=100 % alkalisch aktivierten Bentonites beträgt 6,0 m%. Bei diesem Feststoffgehalt der Suspension stehen die Viskosität und die durch den Dissolver erzeugten Zentrifugalkräfte in einem dynamischen Gleichgewicht. Damit ist sichergestellt, dass ein permanenter Dissolver-Suspensionskontakt erhalten bleibt.

Überschreiten die Umfangsgeschwindigkeiten an der Dissolverscheibe diesen Grenzwert, dann bildet sich durch die Zentrifugalkräfte eine stehende Trombe aus, es gibt keinen Dissolver-Suspensionskontakt und eine Delamellierung findet nicht mehr statt. Ist die Viskosität durch einen zu hohen Feststoffgehalt zu hoch, dann reichen die Fliehkräfte nicht aus, die Suspension noch im Behälter umzuwälzen, d.h., der Dissolver läuft wirkungslos wie in einer Lagerschale. Ist die Viskosität zu gering, dann reicht die erzeugte Reibung zwischen Dissolver und Feststoff sowie den Feststoffpartikeln nicht aus, um die Schichtpakete zu delamellieren.

Aus Gründen der Gewährleistung einer ausreichenden guten Rührfähigkeit und damit Homogenität der Suspension wurde im Bereich 5,5 - 6,0 m% gearbeitet.

#### 6.1.1.1.2 Ermittlung der Rührzeit $t_{RZ}$ zur Maximierung der Delamellierung

In einem Vorversuch wurde ermittelt, bei welcher Rührzeit unter diesen Bedingungen in Verbindung mit der durch die gerätetechnisch wie auch der Partikel untereinander verursachten Reibungswärme (Diagramm 8) das Maximum der Delamellierung erreicht wird.

Für diesen Vorversuch wurde von I.B.O. ein ausgewählter und bei CAG=100 % und TAG=100 % aktivierter Bentonit zur Verfügung gestellt, der bei 6,0 m% Soda aktiviert wurde. Die an dieser Probe gemessene spez. Fließgrenze von  $12,9 \text{ Pa}\cdot\text{g}^{-1}$  ist daher nicht vergleichbar mit den für alle weiteren Versuche verwendeten Rohbentonitproben der Lagerstätte „Serra Narbonis“.

Das Rheometer RS 600 mit der offenen Platte/Kegel-Kombination erlaubt auf Grund des Ausdampfens der Proben und der damit einhergehenden Veränderung des Feststoffgehaltes nur Messungen bis zu einer Proben temperatur von  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Zur Vergleichbarkeit wurden daher alle Messungen bei  $T = 25^\circ\text{C} \pm 0,1$  und einer Temperierzeit (= Erstarrungszeit) der Proben von  $t_E = 3 \text{ min}$  durchgeführt.

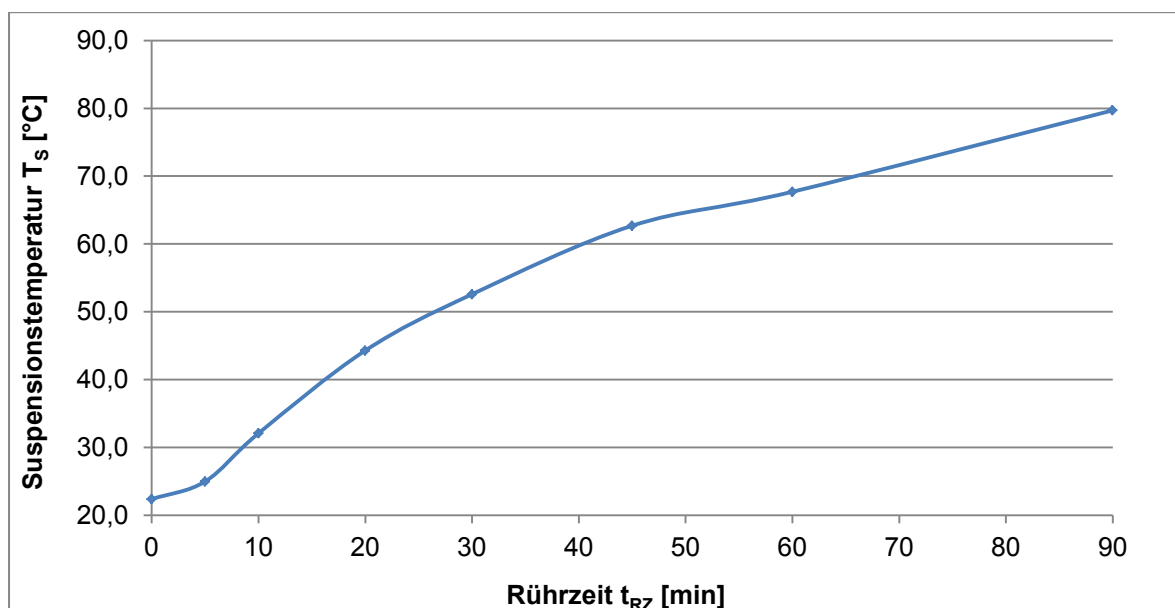


Diagramm 8: Anhängigkeit der Suspensionstemperatur  $T_s$  von der Rührzeit  $t_{RZ}$



### **6.1.1.1.3 Versuchsdurchführung**

In den Rührbehälter des Technikums-Rührwerkes wurden 8.274 g Leitungswasser bei Raumtemperatur vorgelegt.

Bei laufendem Dissolver-Rührwerk wurden zunächst bei einer geringeren Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 4.000 \text{ min}^{-1}$  817,9 g stückiger, alkalisch aktivierter Bentonit, entsprechend einem auf die Trockenmasse  $m_{TR} = 515,5 \text{ g}$  bezogenen Feststoffgehalt (aktiviert mit 31,91 g Soda), zugesetzt und bis zur visuell zu beobachtenden Klumpenfreiheit dispergiert. Danach wurde das Rührwerk auf die maximale, unter Last mögliche Drehzahl hochgefahren. Der sich aus der Einwaage errechnende Feststoffgehalt betrug  $m_G = 5,7 \text{ m\%}$ .

Die erreichten Maximalwerte der Viskosität der Suspension wurden mit einem optischen Drehzahlmesser  $n_{TR\_DISS} = 11.925 \text{ min}^{-1}$  unter Last gemessen. Das entspricht einer Dissolver-Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der zeitliche Endpunkt des Erreichens der unter den gegebenen versuchstechnischen Bedingungen maximal möglichen Delamellierung war gleichzeitig der Beginn der organophilen Aktivierung.

### **6.1.1.2 Fließgrenzenbestimmung zur Ermittlung des Grades der Delamellierung**

Der für die Produkteigenschaften wesentliche Zusammenhang von Delamellierung und aspect-ratio wird gesondert in Kapitel 6.1.8 diskutiert.

### **6.1.1.3 Dritter Verfahrensschritt: Organophile Aktivierung**

Die Versuchsdurchführung zur organophilen Aktivierung und deren Interpretation entspricht vollständig dem in Kapitel 6.1.2 vorgestellten „Suspensionsverfahren“ und wird aus Gründen der besseren Nachvollziehbarkeit der Verfahrensabläufe bereits hier erläutert.

Den Berechnungen der zu dosierenden Menge des jeweiligen organischen Reagenzes lag die Annahme einer stöchiometrisch im Verhältnis 1 : 1 stattfindenden Umsetzung der durch die alkalische Aktivierung eingebrachten  $\text{Na}^+$ -Ionen mit dem organischen Kation zugrunde.

$$1 \text{ mol Na}^+ \qquad \qquad \qquad 1 \text{ mol Reagenz} \qquad \qquad \qquad [6]$$

$$\text{Molmasse Na}_2\text{CO}_3 = 105,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{Molmasse Na}^+ = 22,99 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Aus der Chargeneinwaage von 515,5 g Bentonit-Trockenmasse errechnet sich bei einem CAG=100 % von 6,2 m% Soda die Molmasse von 6,93 g bzw. 0,30 mol Na<sup>+</sup>-Ionen, die gegen die organischen Moleküle ausgetauscht werden müssen.

Daraus ergeben sich für die gleiche Chargeneinwaage der Bentonit-Trockenmasse von 515,5 g die zu dosierenden Masse  $m_R$  der Reagenzien:

$$m_R = 0,3 \times \text{Molmasse Reagenz} \qquad \qquad \qquad [7]$$

$$\text{Dimethyldistearylammoniumchlorid (DDAC)} \qquad \qquad \qquad m_R = 176,79 \text{ g}$$

$$\text{Benzoldimethylstearylammoniumchloridhydrat (BDSACH)} \qquad m_R = 126,44 \text{ g}$$

$$\text{Ölsäure (OA)} \qquad \qquad \qquad m_R = 85,03 \text{ g}$$

Das jeweilige organische Reagenz wurde für den zugehörigen Versuch nach der Delamellierzeit bei laufendem Rührwerk in die 75 °C ± 3 heiße Suspension ohne Verzögerung eingegeben.

Nach einer Reaktionszeit  $t_R = 1$  min für DDAC und BDSACH bzw.  $t_R = 2$  min für OA wurde der Beginn der organophilen Aktivierung durch die farbliche Veränderung der Suspension beobachtet, Abbildung 38 bis Abbildung 41.



Abbildung 38: Zustand nach erfolgter partieller organophiler Aktivierung mit DDAC



Abbildung 39: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit, modifiziert mit DDAC



Abbildung 40: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit, modifiziert mit BDSACH



Abbildung 41: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit modifiziert mit OA

Für die drei Versuche ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Delamellierzeit in Diagramm 9 dokumentiert.

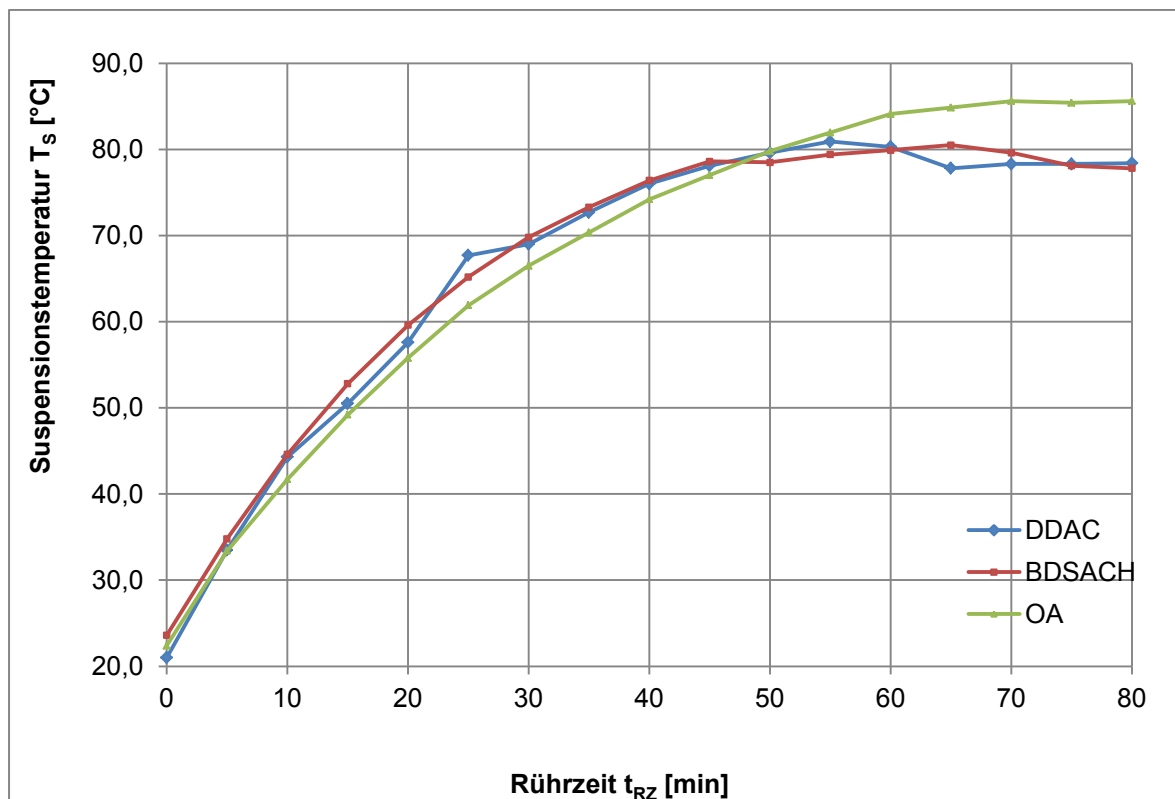


Diagramm 9: Abhängigkeit der Suspensionstemperatur  $T_s$  von der Rührzeit  $t_{RZ}$  während der Delamellierung - nach 80 min erfolgte die Zugabe der organischen Reagenzien

Da die spez. Fließgrenze  $\tau_{spez}$  nach einer Rührzeit  $t_{RZ} = 80$  min denselben Wert aufwies wie nach 90 min (Verweis: Diagramm 8), wurde die Rührzeit  $t_{RZ}$  für die weiteren Versuche auf 80 min verkürzt.

Das Diagramm 10 zeigt den Temperaturverlauf während der organophilen Aktivierung. Der Temperaturabfall bei DDAC und OA ab Minute 82 ist durch einen kurzen Rührstopp und einer Neupositionierung des Temperaturfühlers zu erklären.

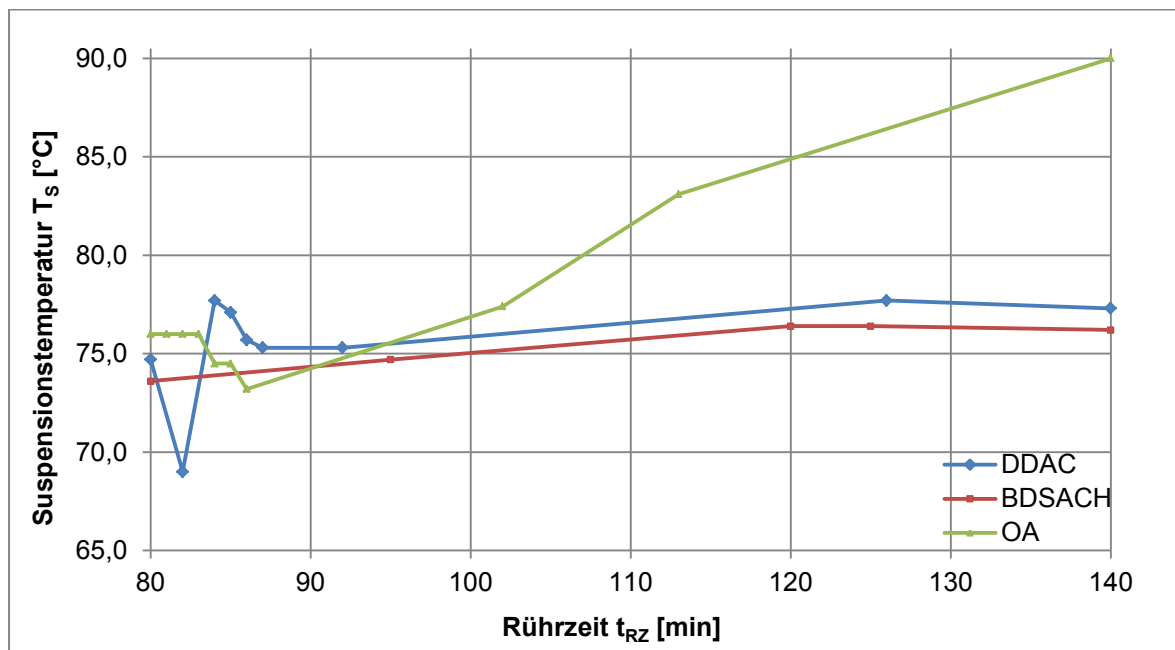


Diagramm 10: Verlauf der Suspensionstemperatur  $T_s$  bei fortlaufender Rührzeit  $t_{RZ}$  während der organophilen Aktivierung

Die Verdickung der Suspension durch Koagulation der Partikel im 1. Versuch mit DDAC machte 2 min nach Reaktionsbeginn eine Verdünnung durch Zugabe von 500 ml ca. 50 °C heißen Leitungswassers notwendig, um ein Rühren und kontinuierliches Eintragen von Scherkräften weiterhin zu ermöglichen. Nach 6 min musste erneut 250 ml heißes Wasser zugesetzt werden, was den Temperaturabfall der Suspension in Diagramm 10 erklärt.

Lagaly und Ziesmer (2003) beschreiben, dass die Adsorption der organischen Gegenionen nicht nur durch die elektrostatischen Kräfte geregelt wird, sondern auch eine Erhöhung durch die stärkeren Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den organischen Kationen und den anorganischen Kationen an der Oberfläche einher geht. Zusätzlich ist der Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften, ausgeprägt durch eine Erhöhung der Hydrophobierung mit zunehmender Kettenlänge, zu berücksichtigen. Die Störung der „Wasserstruktur“, d.h. die Organisation der Wassermoleküle um kurzkettige hydrophobe Alkylketten, verstärkt die Adsorption der Gegenionen und verringert die elektrostatische Abstoßung.

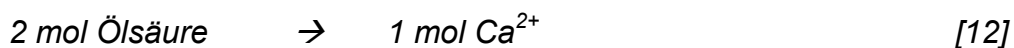
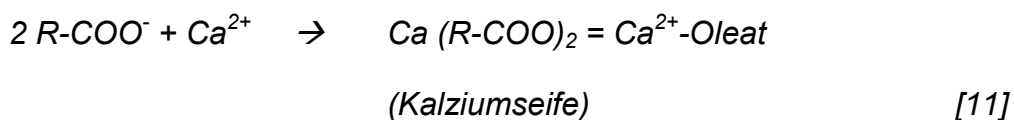
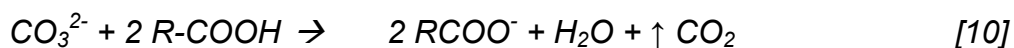
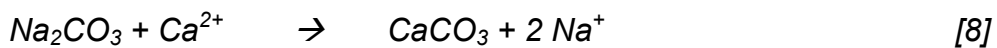


Nach der Zugabe von BDSACH musste keine Nachverdünnung mit heißem Wasser erfolgen, da im Gegensatz zum DDAC keine Verdickung durch Koagulation auftrat.

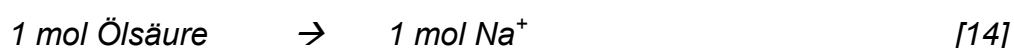
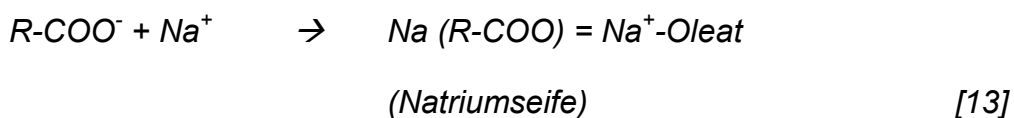
Bei der organophilen Aktivierung mit Ölsäure musste 5 min nach Reaktionsbeginn 2.000 ml ca. 50 °C heißes Leitungswasser in die stark verdickte Suspension zugegeben werden. Trotz der Rückverdünnung und damit verminderter Reibung stieg die Temperatur der Suspension nach 60-minütiger Reaktionszeit höher als bei den beiden Alkylammoniumchloriden auf ca. 90 °C an.

Dies ist auf die exothermen Reaktionen der Verseifung von Ölsäure mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen zu Kalziumoleat bzw. Ölsäure mit  $\text{Na}^+$ -Ionen zu Natriumoleat zurückzuführen.

Die organophile Aktivierung verhielt sich bei Verwendung der Ölsäure anders als bei den beiden quartären Ammoniumsalzen. Neben der höheren Endtemperatur wurde auch eine starke Schaumbildung beobachtet, Abbildung 42 a und b. Die Ursache dafür wird ebenfalls in Verseifungsreaktionen vermutet:



bzw.



Das Kalziumoleat kann durch seine negative Ladung nicht in die negativ geladenen Zwischenschichten des Montmorillonites eindringen. Für die Umsetzung von 1 mol werden gemäß den Reaktionsgleichungen [10], [11] und [12] 2 mol Ölsäure benötigt. Diese nicht an der organophilen Aktivierung beteiligte Molmenge an Ölsäure ist aber bei der Dosierung unbedingt zu berücksichtigen. Das Kalziumoleat ist schwer in Wasser löslich (Riess, 2015).



Abbildung 42 a und b: Organophile Aktivierung mit Ölsäure - Schaumbildung durch das bei der Verseifungsreaktion entstehende  $\text{CO}_2$

Nach Abkühlung der Suspensionen flockt der durch die organophile Aktivierung hydrophobierte Montmorillonit aus. Damit ist der Beweis erbracht, dass die Überführung eines Kalzium-Montmorillonites über die alkalische Aktivierung in einen organophilen Montmorillonit aufbereitungstechnisch im Suspensionsverfahren gelungen ist, Abbildung 43.

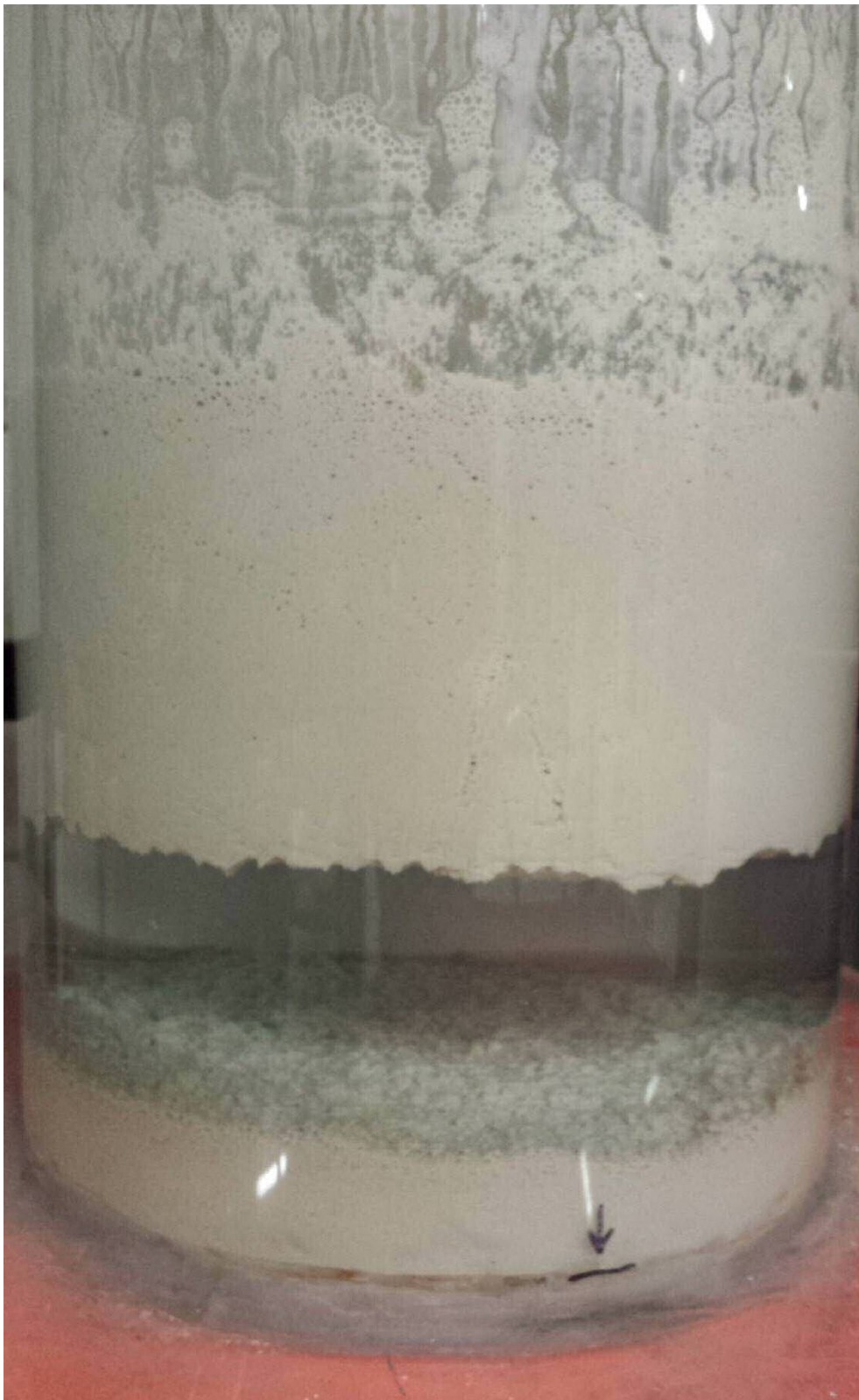


Abbildung 43: Ausflocken des mit BDSACH hydrophobierten Montmorillonites

Die nachfolgenden Verfahrensschritte „Ausreinigung“ und „Entwässerung“ werden in den Kapiteln 6.2 und 6.3 gesondert beschrieben.

### **6.1.2 Suspensionsverfahren 1**

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass alle drei Prozessstufen - die alkalische Aktivierung, die Delamellierung und die organophile Aktivierung - in der Suspension durchgeführt werden.

#### **6.1.2.1 Erster Verfahrensschritt: Dispergieren des Kalzium-Bentonites**

In den Rührbehälter wurden 8.454 g Leitungswasser bei Raumtemperatur von 21,6 °C vorgelegt.

Bei laufendem Dissolver-Rührwerk und einer reduzierten Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 4.000 \text{ min}^{-1}$  wurden 638,7 g des bis auf ca. 3 cm Korndurchmesser vorzerkleinerten, lufttrockenen Rohbentonites mit einem Wassergehalt von 19,28 m%, entsprechend einer Trockenmasse  $m_{TR} = 515,5 \text{ g}$ , eingestreut und bis zur visuell erkennbaren Klumpenfreiheit dispergiert. Danach wurde die Dissolver-Drehzahl auf das Maximum  $n_{TR\_DISS} = 11.925 \text{ min}^{-1}$  erhöht und 80 min mit höchster Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  weiter gerührt.

Nach 30-minütiger Dispergierzeit und maximaler Drehzahl sind die vom Montmorillonit abgetrennten Begleitminerale als dunkles Band an der Wand des Rührwerksbehälters erkennbar, Abbildung 44.



Abbildung 44: Abscheidung von Begleitmineralen an der Behälterwand, erkennbar als dunkles Band

### **6.1.2.2 Zweiter Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung bei gleichzeitiger Delamellierung**

Aus der Trockenmasse  $m_{TR} = 515,5$  g errechnet sich die erforderliche Sodamenge für einen CAG=100 % zu 31,91 g.

Der Feststoffgehalt  $m_G = 6,0$  m% entsprach den in Kapitel 6.1.1.1 genannten Versuchsbedingungen.

Nach Ende der Dispergierzeit des Rohbentonites wurde die Soda bei reduzierter Dissolver-Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 4.000$  min<sup>-1</sup> in die Trombe der Suspension zügig eingestreut und die Drehzahl auf das Maximum hochgefahren. Die visuell erkennbare Viskositätserhöhung der Suspension zeigte den sich vollziehenden Kationenaustausch an.

Da eine vollständige Realisierung des CAG=100 % nur bei einem TAG=100 % gelingen kann, musste ein dem Semi-Dry-Verfahren adäquater TAG der Suspensionstechnik ermittelt werden. Der Nachweis dafür war über die Fließgrenzenmessungen zu führen.

Das Maximum der spez. Fließgrenze  $\tau_{spez}$  war nach 80 min Rührzeit erreicht und betrug 9,03 Pa·g<sup>-1</sup>, bei einer Suspensionstemperatur  $T_S$  von 81,5 °C.

Unmittelbar nach Ablauf der 80-minütigen Rührzeit erfolgte die Zugabe des jeweiligen organischen Reagenzes und die organophile Aktivierung, wie sie als dritter Verfahrensschritt in Kapitel 6.1.1.3 beschrieben wurde.

Abbildung 45 a und b zeigen ESEM-Aufnahmen der delamellierten Schichtpakete.

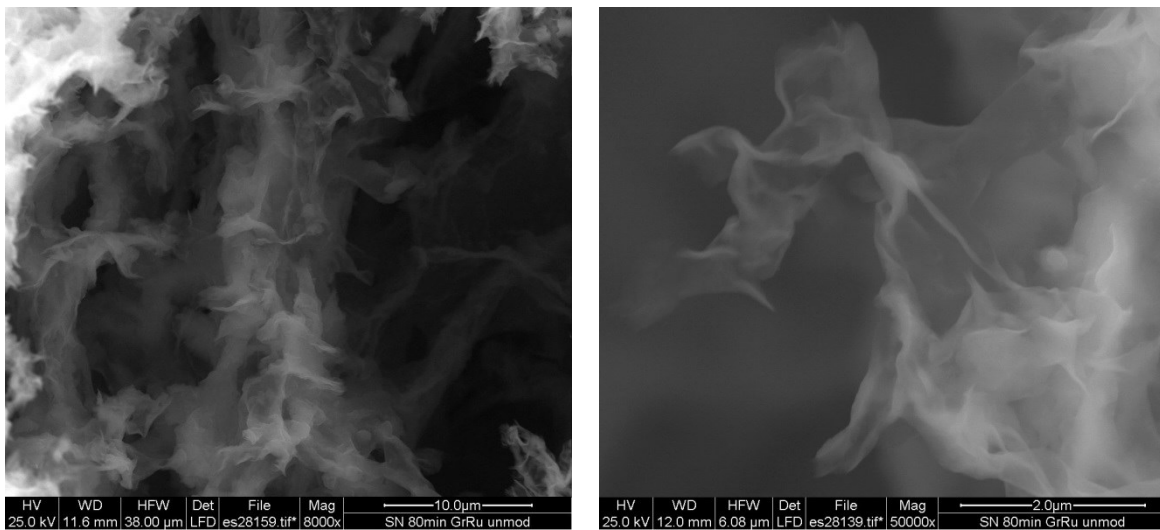


Abbildung 45 a und b: ESEM-Aufnahmen des alkalisch aktivierten und delamellierten Montmorillonites des Suspensionsverfahrens

Zum Vergleich und in Anlehnung an industrielle Herstellungsverfahren wurde der Zustand der Delamellierung nach 10-stündigem Kochen der Bentonitsuspension ohne Eintrag von Scherkräften elektronenmikroskopisch untersucht. Erkennbar ist eine fortgeschrittene aber nicht vollständige Delamellierung, Abbildung 46.

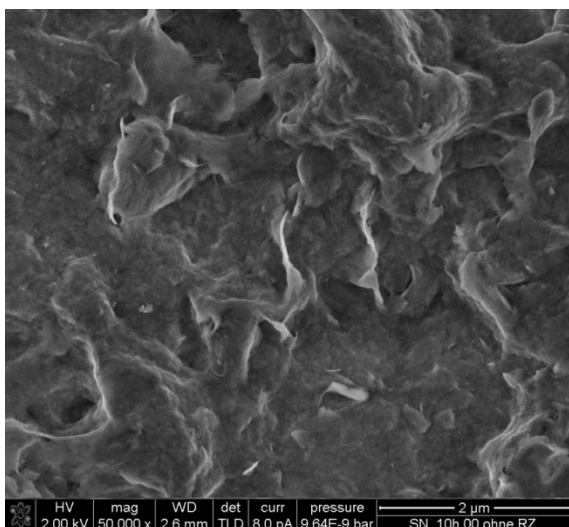


Abbildung 46: NanoSEM-Aufnahme des alkalisch aktivierten und delamellierten Montmorillonites nach 10-stündiger Kochzeit

Für die Delamellierung einer Bentonitsuspension hat die Erhöhung der Temperatur nur einen eingeschränkten Einfluss, wichtiger ist der Eintrag von hohen Scherkräften mit einem Rührwerk über eine längere Zeit.

Die nachfolgenden Verfahrensschritte „Ausreinigung“ und „Entwässerung“ werden in den Kapiteln 6.2 und 6.3 gesondert beschrieben.

### **6.1.2.3 Technischer Aktivierungsgrad des Suspensionsverfahrens ( $TAG_S$ )**

Die Delamellierbarkeit der Montmorillonit-Schichtpakete aus alkalisch aktivierten Kalzium-Montmorilloniten ist abhängig von deren Aktivierungsgraden. Daher wurde auch im Suspensionsverfahren stets mit einem Chemischen Aktivierungsgrad  $CAG=100\%$  gearbeitet.

Da der  $CAG=100\%$  nur in Verbindung mit dem Technischen Aktivierungsgrad  $TAG=100\%$  zur maximal möglichen Delamellierung führt, und im durchgängigen Suspensionsverfahren die alkalische Aktivierung nach der I.B.O.-Technik nicht zur Anwendung kommt, musste zunächst nach einem gleichwertigen  $TAG_S=100\%$  für die alkalische Aktivierung in der Suspension gesucht werden.

Der Vergleich der spezifischen Fließgrenzenwerte  $\tau_{spez}$  beider Verfahren belegt (Tabelle 14), dass mit den gewählten und in den Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 beschriebenen Versuchsbedingungen

- Feststoffgehalt  $m_G = 5,7 - 6,0\%$  der Suspension,
- Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  des Dissolvers,
- Rührzeit  $t_{RZ} = 80\text{ min}$ , und der
- geometrischen Konfiguration des Dissolver-Rührwerkes

gleichwertige  $TAG_S=100\%$  erzielt werden konnten.



Probe		Kombiniertes Semi-Dry- und Suspensionsaktivierung	Suspensionsaktivierung 1
CAG=100 %	[m% Soda]	6,2	
Fließgrenze $\tau_0$	[Pa]		
M01		62,54	59,59
M02		61,87	61,94
M02		61,75	59,93
M04		62,22	60,25
M05		60,93	60,65
x		61,86	60,47
Feststoffgehalt $m_G$	[m%]	6,67	6,60
Spez. Fließgrenze $\tau_{spez}$	[Pa·g <sup>-1</sup> ]	9,3	9,2

Tabelle 14: Vergleich der spezifischen Fließgrenzen  $\tau_{spez}$  der beiden Verfahren „Kombinierte Semi-Dry-Aktivierung“ und „Suspensionsaktivierung“

Die Temperaturerhöhung bewirkt ein starkes Abdampfen des Wassers, das zu einer Erhöhung des Feststoffgehaltes auf 6,7 bzw. 6,6 m% geführt hat.

### 6.1.3 Suspensionsverfahren 2

Das Suspensionsverfahren 2 ist dadurch gekennzeichnet, dass alle Reaktanden gleichzeitig in Wasser eingerührt werden und sich parallel und überlappend alkalische Aktivierung, Delamellierung und organophile Aktivierung vollziehen.

Der Gedanke war, alle Verfahrensschritte in einem Prozessschritt ablaufen zu lassen und das Verfahren dadurch wirtschaftlicher zu gestalten.

#### 6.1.3.1 Versuchsdurchführung und Ergebnisbeschreibung

In den Rührbehälter wurden 8.454 g Leitungswasser bei Raumtemperatur von 21,2 °C vorgelegt.

Bei laufendem Dissolver-Rührwerk und einer reduzierten Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 4.000 \text{ min}^{-1}$  wurden 638,6 g des bis auf ca. 3 cm Korndurchmesser vorzerkleinerten lufttrockenen Rohbentonites mit einem Wassergehalt von

19,28 m%, entsprechend einer Trockenmasse  $m_{TR} = 515,5$  g, eingestreut und bis zur visuell erkennbaren Klumpenfreiheit dispergiert.

#### **6.1.3.2 Verfahrensschritt: Alkalische und organische Aktivierung bei gleichzeitiger Delamellierung**

Nach Ende der Dispergierzeit des Rohbentonites wurde die aus der Trockenmasse  $m_{TR} = 515,5$  g und für einen CAG=100 % berechnete Sodamenge von 31,91 g, bei reduzierter Dissolver-Drehzahl  $n_{TR\_DISS} = 4.000 \text{ min}^{-1}$  in die Trombe der Suspension zügig eingestreut. Der Feststoffgehalt  $m_G = 6,0$  m% entsprach den in Kapitel 6.1.1.1 genannten Versuchsbedingungen.

Ohne jegliche Zeitverzögerung erfolgte nach der Sodadosierung die Zugabe des jeweiligen organischen Reagenzes für die organophile Aktivierung, wie sie als dritter Verfahrensschritt in Kapitel 6.1.1.3 beschrieben wurde.

Danach wurde die Dissolver-Drehzahl auf das Maximum  $n_{TR\_DISS} = 11.925 \text{ min}^{-1}$  erhöht und 80 min mit höchster Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  weiter gerührt, bis aufgrund der Temperaturkonstanz der Suspension  $T_{SUSPENSION}$  bei 74,7 °C nach einer Gesamt-Rührzeit  $t_{RZ} = 105$  min der Prozess als beendet angesehen werden konnte.

#### **6.1.4 „Semi-Dry-Verfahren“**

Das Semi-Dry-Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die alkalische als auch organophile Aktivierung im grubenfeuchten Zustand erfolgen.

Die nachgeschalteten Verfahrensschritte nach alkalischer und organophiler Aktivierung mit der I.B.O.-Technik zur Erzeugung eines anwendungsfertigen Füllstoffproduktes sind die thermische Trocknung nach den bekannten Verfahren und die Desagglomerierung, vorzugsweise mit Spiralstrahlmühlen.

##### **6.1.4.1 Erster Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung**

Der im Anlieferungszustand luftgetrocknete Bentonit mit einer Feuchte von 22,8 m% wurde über einen Walzenstuhl < 3 mm zerkleinert, in einem Mischgefäß

manuell homogenisiert und im Fritsch-Probeteiler in gleiche Teilproben aufgeteilt, die jeweils der Füllung des Kneters entsprachen. An diesen Teilproben wurde die Feuchtigkeit durch Ofentrocknung bei 150 °C ermittelt. Anschließend erfolgte die alkalische Aktivierung nicht bei dem zuvor an diesem Bentonit ermittelten CAG=100 % von 6,0 m%, sondern bei 6,2 m% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dieser Wert der Sodadosierung ergab sich aus der ermittelten Standardabweichung von 5,8 – 6,2 m% bezogen auf die Trockensubstanz Bentonit (Ohrdorf, 2010).

Die Obergrenze wurde gewählt, um Unteraktivierungen und den Verbleib nicht alkalisch aktivierter und damit nicht delamellierbarer Anteile weitestgehend auszuschließen.

Die optimale Aktivierungsfeuchte für diesen Bentonit zur Erzielung des Maximums maschinenbezogener Scherkräfte wurde in Vorversuchen ermittelt und durch Zugabe von destilliertem Wasser auf 36 m% ± 1 eingestellt.

Zunächst wurde das Rohgut 1 min mit der Soda bei offenem Trog vorgemischt und nach der Wasserzugabe weitere 2 min nachgemischt. Dabei dissoziiert das Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wodurch sich die Plastizität des Bentonites durch die beginnende Aktivierung und Hydratation für das Kneten verbessert.

Anschließend wird der Trog durch den Stempel geschlossen und in eine Art Reaktionskammer verwandelt. Der TAG=100 % wurde unter diesen Versuchsbedingungen mit 5 min Knetzeit ermittelt, Diagramm 11 und Diagramm 12 (Ohrdorf 2010), aus Gründen der Wertesicherheit aber auf 15 min erhöht.

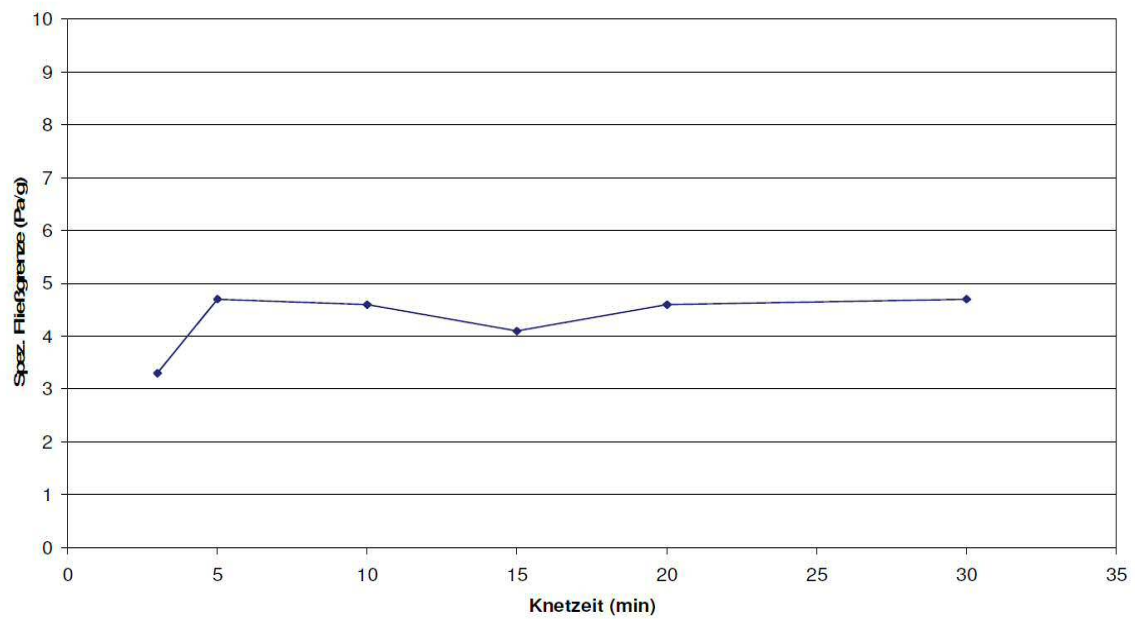


Diagramm 11: Bestimmung des TAG=100 % mit V2 – Agheria (Ohrdorf, 2010, S. 97)

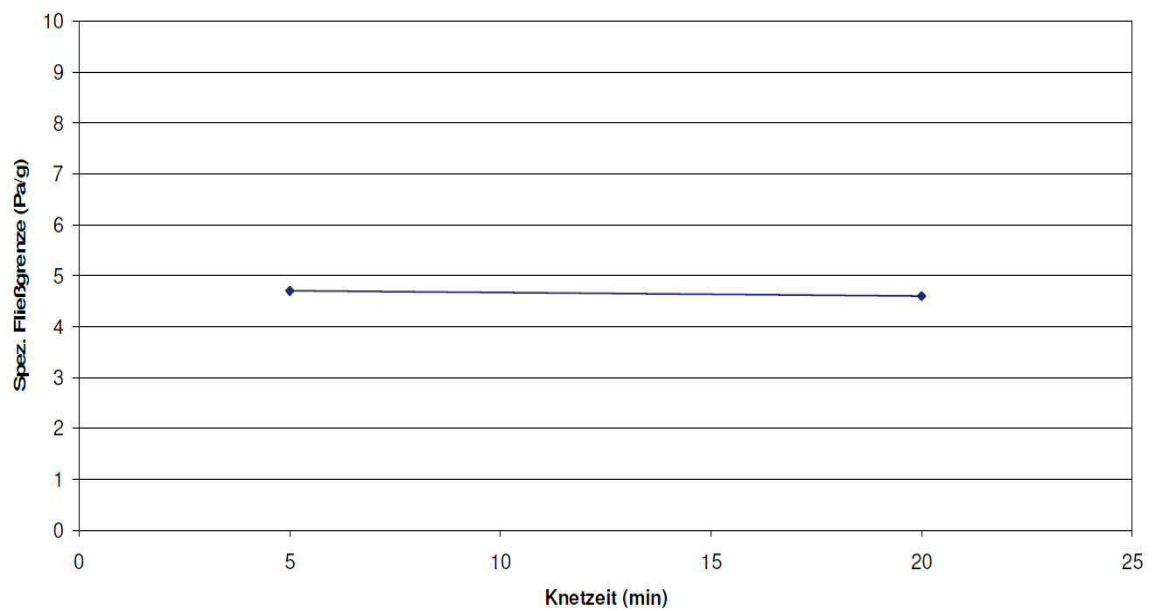


Diagramm 12: Bestimmung des TAG=100 % mit V3 – Asprovounalo (Ohrdorf, 2010, S. 99)

Die Daten zu den Einzelchargen sind der Tabelle 15 zu entnehmen.

Charge Nr.	Feuchtegehalt [m%]	Masse Bentonit/Charge [g]	Masse Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [g]
1	22,76	220,0	10,53
2	22,91	220,5	10,53
3	22,72	220,0	10,53
4	22,72	220,0	10,53
5	22,94	220,5	10,53
6	22,72	220,0	10,53
7	22,85	220,3	10,53
8	22,73	220,0	10,53

Tabelle 15: Chargendaten zur alkalischen Aktivierung (Ohrdorf, Beschreibung der I.B.O.-Technik zur organophilen Modifizierung, 2014)

#### **6.1.4.2 Zweiter Verfahrensschritt: Organophile Aktivierung**

Grundsätzliche Überlegungen (Ohrdorf, 2010, S. 52ff) und allgemeine Hinweise in der Literatur - wie etwa in der Patentschrift PCT-Nr. EP2004/006397 von Seeling et al. (2006) oder von Lagaly (1993, S. 366) - ließen den Schluss zu, dass mit der I.B.O.-Technik neben der alkalischen auch die organophile Aktivierung mit gleicher Effizienz gelingen müsste. Die I.B.O.-Technik könnte daher eine technologische Alternative zur Suspensionsaktivierung im hoch scherenden Rührwerk oder zur bisherigen industriellen Praxis durch mehrstündige Reaktion bei erhöhter Temperatur unter geringen Scherkräften darstellen.

##### **6.1.4.2.1 Aktivierungskurve und „Organophiler Chemischer Aktivierungsgrad OCAg“**

###### **6.1.4.2.1.1 Aktivierungen mit der I.B.O.-Technik**

Analog zur alkalischen Aktivierung wurde daher versucht, die Aktivierungskurve zu bestimmen und dazu als quartäres Amin DDAC gewählt. Aus dieser Aktivierungskurve sollte evaluiert werden, ob die organophile Aktivierung mit der beschriebenen Verfahrenstechnik effizient gelingt.

In der Literatur wird als Bezugsgrundlage für die Berechnung der zu dosierenden Menge an organischem Reagenz stets die KAK benannt.

Im Gegensatz dazu und aus den Erkenntnissen zur alkalischen Aktivierung im Semi-Dry-Verfahren resultierend, wird in der vorliegenden Arbeit jedoch der CAG=100 % zur Berechnungsgrundlage gemacht.

Als weiteres Unterscheidungsmerkmal zu Literaturangaben, die von Dosierungen im Bereich von 75 (Nae, 1994), (Nae, Reichert, & Eng, Organoclay compositions containing two or more cations and one or more organic anions, their preparation and use in non-aqueous systems, 1995) bzw. 90 bis 150 % der KAK ausgehen (Finlayson, et al., 1987), wird in der vorliegenden Arbeit von einer Umsetzung im Verhältnis



ausgegangen.

Für die Ermittlung der OCAG-Kurve ist die auf m% umgerechnete Zugabe von 40 m%, 60 m%, 80 m%, 100 m%, 110 m% und 120 m% DDAC willkürlich gewählt.

Unmittelbar nach der alkalischen Aktivierung bei CAG=100% und TAG=100% wurde der Knetter geöffnet, das DDAC zugegeben und 2 min bei offener Kammer gemischt. Danach wurde der Stempel eingefahren und die Kammer geschlossen, damit auch bei der organophilen Aktivierung die gleichen Verhältnisse der Stoffströme im Knetter herrschen, wie bei der alkalischen Aktivierung. Aktiviert wurde wiederum mit einem TAG=100 % und einer zusätzlichen 6-fachen Sicherheit, in der Summe 30 min Misch- und Knetzeit, da der zeitliche Verlauf der organophilen Aktivierung nicht bekannt ist, Tabelle 16.

<b>OCAG [%]</b>	<b>Bentonit atro [g]</b>	<b>Masse DDAC [g]</b>	<b>Masse Soda [g]</b>	<b>Reaktionszeit <math>t_R</math> [min]</b>	<b>Temp. T [°C]</b>
<b>40</b>	170,00	22,77		60	58,3
<b>60</b>	167,39	34,72	10,36	60	68,6
<b>80</b>	165,70	45,85	10,26	60	70,2
<b>100</b>	162,39	56,14	10,05	60	66,8
<b>110</b>	159,23	55,10	9,86	60	72,0
<b>120</b>	160,68	55,58	9,95	60	68,0

Tabelle 16: Chargendaten zur Bestimmung des OCAG (Ohrdorf, Beschreibung der I.B.O.-Technik zur organophilen Modifizierung, 2014)

Der OCAG=100 % der Semi-Dry-Aktivierung sollte mit dem übereinstimmen, der bei der hoch scherenden Suspensionsaktivierung bei einer Reaktionszeit von 80 min und einer Temperatur von  $81\text{ °C} \pm 4$  erzielt wurde, was durch spätere Messungen zur Effizienz des Kationenaustausches zu verifizieren war.

Beurteilung der Proben:

Abbildung 47 zeigt den Rohbentonit aus der Lagerstätte mit gut erkennbaren Sediment-Strukturen und Begleitmineralen, Abbildung 48 den daraus mit der I.B.O.-Technik alkalisch aktivierten Bentonit.



Abbildung 47: Rohbentonit mit erkennbaren Sedimentstrukturen



Abbildung 48: Alkalisch aktivierter Bentonit mit vollständig zerstörten Sedimentstrukturen



Bei einem OCAG=40 % und 60 % waren strukturell und hinsichtlich der Plastizität des Mischeraustragsmaterials keine Unterschiede zum alkalisch aktivierten Bentonit erkennbar, Abbildung 49.



Abbildung 49: Struktur bei einem OCAG=40 %

Ab einem OCAG=80 % zeigten sich durch die Hydrophobierung der Lamellen eine speckig-glänzende Oberfläche, ein schieferartiger Aufbau, eine krümelige Struktur mit leichter Zerteilbarkeit des ansonsten zähplastischen, alkalisch aktivierten Bentonites und eine farbliche Aufhellung als visueller Nachweis der organophilen Aktivierung, Abbildung 50.



Abbildung 50: Struktur bei einem OCAG=80 %

Abbildung 51 zeigt die Struktur bei einem OCAG=100 %:



Abbildung 51: Struktur bei einem OCAG=100 %

Aus diesen Versuchen sollte nun wiederum in Analogie zum CAG der alkalischen Aktivierung durch Fließgrenzenmessungen mit dem RS 600 eine Aktivierungskurve ermittelt werden. Die Messmethodik wurde nicht geändert.

#### *6.1.4.2.1.2 Probenaufbereitung*

Der Einsatz organophil aktivierter Bentonite als Geliertmittel beruht auf der Fähigkeit, in bestimmten organischen Lösungsmitteln thixotrope Fluide zu bilden, deren Fließgrenze damit über das RS 600 messbar sein muss.

Lagaly (1993, S. 396) beschreibt, dass eine Verdickung in unpolaren, organischen Lösungsmitteln durch organophile Bentonite zumeist sehr gering ist. Eine gute Verdickung bis zur Gelbildung wird durch polare Additive, meist Wasser oder Alkohole, erreicht. Ein angeführtes Beispiel erläutert, dass eine Erhöhung der Fließgrenze von Dieselöl mit organophil modifiziertem Bentonit durch Wasser als polares Additiv möglich ist. Die Wirkung der polaren Additive beruht auf der Ausbildung versteifter Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen. In Dispersionen aus organophilen Bentoniten schafft das polare Additiv durch seine Adsorption am Alkylammonium-Montmorillonit und durch die Veränderung der Alkylkettenorientierung die Voraussetzung für eine Netzwerkbildung zwischen den Teilchen. Bei zu hoher Dosierung des polaren Additivs unterbrechen die assoziierten polaren Moleküle diese Wechselwirkungen und die Viskosität sinkt wieder.

Die Probe des bei einem OCAG=100 % organophil aktivierten Bentonites zeigte in Suspension mit reinen organischen Lösungsmitteln wie Diesel, Xylol, Toluol oder auch Paraffinöl keine Gelierung, auch nicht nach dem Eintrag hoher Scherkräfte eines Rührwerkes oder einer nachgeschalteten Nachquellzeit.

In einem weiteren Versuch wurde eine Rezeptur erarbeitet, bestehend aus 10 ml Dieselöl handelsüblicher Tankstellenqualität + 2,5 g (atro) organophil aktivierter Bentonit als Granulat (< 3 mm, Wassergehalt = 25 m%) + 35 g destilliertes Wasser + 2,5 g Ethanol (als polaren Aktivator, 96%ig mit 4 % Wasser), die eine mit dem RS 600 messbare Gelierung aufwies.

Zuerst wurde destilliertes Wasser in ein 50 ml Becherglas aufgegeben, unter Rühren bei  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 11.347 \text{ min}^{-1}$  mit dem Dissolver-Labor-Rührwerk der organophil aktivierte Bentonit zugesetzt und 1 min dispergiert. Anschließend wurde die Drehzahl für 15 min zur Intensivierung des Dispergiervorganges auf  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 20.287 \text{ min}^{-1}$  erhöht. Danach erfolgte die Zugabe des Dieselöles und des Aktivators Ethanol und eine weitere 5 minütige Dispergierzeit bei  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 11.347 \text{ min}^{-1}$ .

Da es sich bei Tankstellendiesel um kein definiertes Lösungsmittel handelt, wurde analog der Rezeptur mit Dieselöl eine Rezeptur mit Xylol als organischem Lösungsmittel erarbeitet. Hierfür wurden 10 ml Xylol mit einer Dichte  $\rho = 0,87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} + 2,5 \text{ g}$  (atro) organophil modifizierter Bentonit als Granulat ( $< 3 \text{ mm}$ , Wassergehalt = 25 m%) und 35 g destilliertes Wasser verwendet. Da genügend Verdickung nur durch die Zugabe von destilliertem Wasser als polarem Aktivator eintrat, wurde von der Zugabe eines weiteren Aktivators (Ethanol) abgesehen.

Zuerst wurde destilliertes Wasser in ein 50 ml Becherglas aufgegeben, unter Rühren bei  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 11.347 \text{ min}^{-1}$  mit dem Dissolver-Labor-Rührwerk der organophil aktivierte Bentonit zugesetzt und 1 min dispergiert. Anschließend wurde die Drehzahl für 15 min zur Intensivierung des Dispergiervorganges auf  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 20.287 \text{ min}^{-1}$  erhöht. Danach erfolgte die Zugabe des Xylols und eine weitere 5 minütige Dispergierzeit bei  $n_{\text{LAB\_IMP}} = 11.347 \text{ min}^{-1}$ .

Sofort nach der Zugabe von Xylol verdickt die Suspension deutlich und eine Farbänderung in hellbeige trat ein.

Die Quellung und Ausbildung thixotroper Fluide in organischen Lösungsmitteln ist sehr stark durch den Zeitfaktor beeinflusst. Daher wurde vor den Fließgrenzenmessungen eine 24-stündige Quellzeit eingehalten.

#### 6.1.4.2.1.3 Fließgrenzenmessungen

Aus den Messungen der Fließgrenze  $\tau_0$  und der daraus errechneten spez. Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  konnte der Verlauf des OCAG mit DDAC dargestellt werden.

Der OCAG=40 % ergab keine für die Messungen ausreichende Thixotropie der Suspension.

Aus den Messungen mit Dieselöl als organisches Lösungsmittel ergab sich ein Maximum exakt bei einem OCAG=100 %, Tabelle 17 und Diagramm 13:

OCAG	[%]	60	80	100	110	120
CAG=100 %	[m% Soda]	6,2				
Fließgrenze $\tau_0$	[Pa]					
M01		29,27	69,32	109,70	84,87	68,12
M02		29,37	72,50	117,20	83,39	70,74
M02		29,72	70,20	111,10	84,38	69,74
M04		29,84	71,44	115,80	85,34	72,23
M05		29,45	69,85	110,30	85,83	70,24
x		29,53	70,66	112,82	84,67	70,21
Feststoffgehalt $m_G$	[m%]	4,38	4,43	4,41	4,39	4,28
Spez. Fließgrenze $\tau_{spez}$	[Pa·g <sup>-1</sup> ]	6,74	15,95	25,58	19,31	16,41

Tabelle 17: Tabellarische Darstellung der Fließgrenzenwerte in Abhängigkeit vom OCAG mit DDAC (Dieselöl als Lösungsmittel)

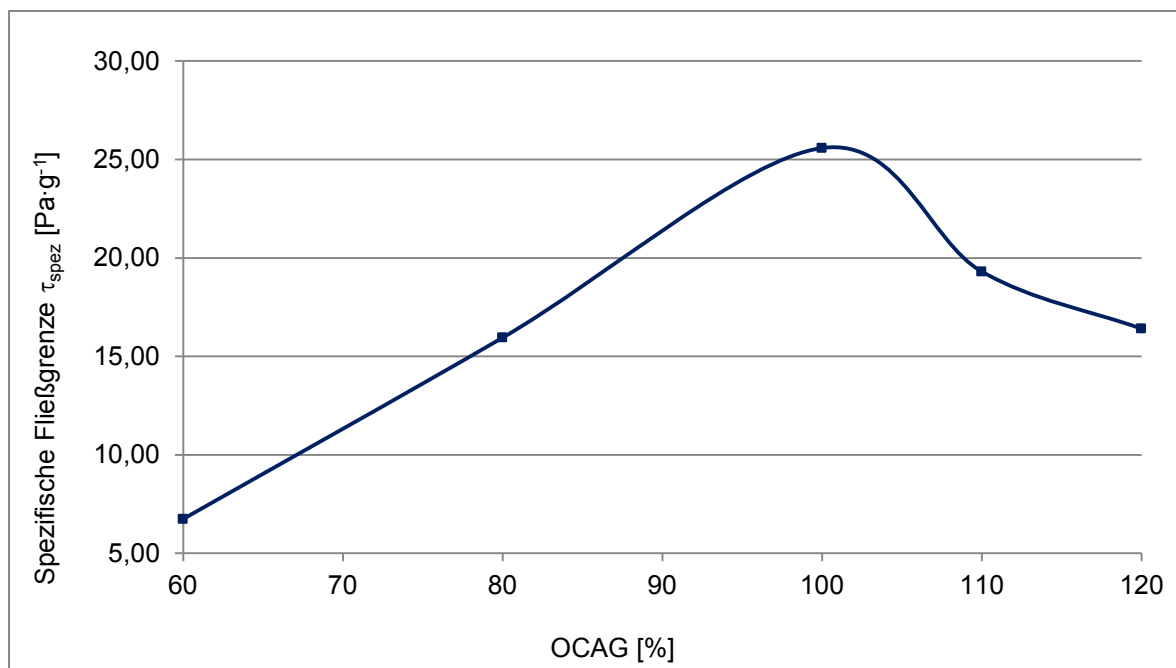


Diagramm 13: Abhängigkeit der spez. Fließgrenze  $\tau_{spez}$  vom OCAG mit DDAC und Dieselöl

Bei Xylol tritt das Maximum der spez. Fließgrenze bereits bei einem OCAG=80 % auf, Tabelle 18 und Diagramm 14:

OCAG	[%]	60	80	100	110	120
CAG=100 %	[m% Soda]	6,2				
Fließgrenze $\tau_0$	[Pa]					
M01		36,98	53,63	42,91	24,84	22,46
M02		38,05	51,09	44,78	26,96	22,94
M02		37,16	53,26	42,87	25,97	22,46
M04		38,14	52,61	43,93	26,10	22,76
M05		37,29	51,22	44,75	25,64	22,87
x		37,52	52,26	43,85	25,90	22,70
Feststoffgehalt $m_G$	[m%]	4,25	4,28	2,24	3,84	4,10
Spez. Fließgrenze $\tau_{\text{spez}}$	[Pa·g <sup>-1</sup> ]	8,83	12,23	10,34	6,75	5,54

Tabelle 18: Tabellarische Darstellung der Fließgrenzenwerte in Abhängigkeit vom OCAG mit DDAC (Xylol als Lösungsmittel)

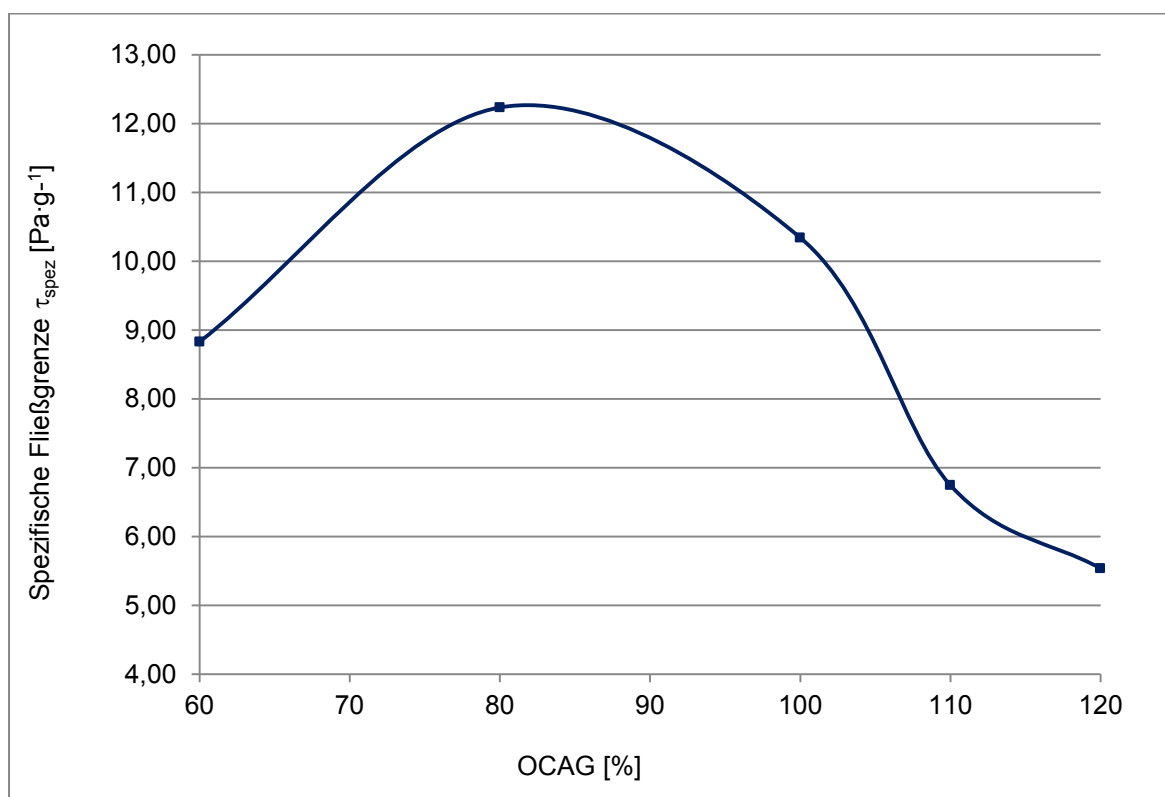


Diagramm 14: Abhängigkeit der spez. Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  vom OCAG mit DDAC und Xylol

Für diese Nicht-Übereinstimmung gibt es auch in der Literatur keine eindeutige Erklärung, denn die komplizierten Wechselverhältnisse organophil aktivierter Montmorillonite mit organischen Lösungsmitteln und polaren Aktivatoren sind in ihrer Wirkung auf die rheologischen Eigenschaften nur schwer zu beschreiben. Eine mögliche Erklärung besteht darin, dass die Wirkung polarer Additive, wie Wasser, auf der Ausbildung versteifender Netzwerke aus Wasserstoffbrückenbindungen beruht. In Dispersionen aus organophilen Bentoniten schafft das polare Additiv durch seine Adsorption am Alkylammonium-Montmorillonit und durch eine Veränderung der Alkylkettenorientierung diese Voraussetzung für eine Netzwerkbildung zwischen den Teilchen. Bei zu hoher Dosierung des polaren Additivs (Wasser) unterbrechen die assoziierten polaren Moleküle diese Wechselwirkung und die Viskosität sinkt wieder ab.

In den meisten Fällen wird die maximale Viskositätserhöhung erreicht, wenn das Verhältnis Alkylammonium-Ionen zu Bentonit etwa dem Kationenaustauschvermögen an  $\text{Na}^+$ -Ionen entspricht, Diagramm 15, jedoch kann sich genau dieses Verhältnis sehr empfindlich auf die Gelierfähigkeit auswirken.

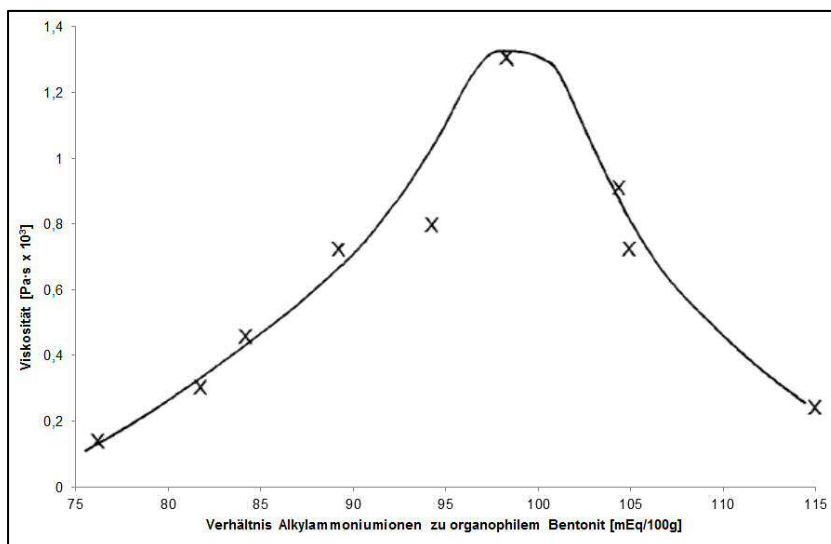


Diagramm 15: Effekt des Verhältnisses von Alkylammoniumionen zu organophilem Bentonit auf die Viskosität von organophilen Montmorillonitsuspension mit Mineralöl (leicht), verändert nach Jones (1983)

Eine weitere Erklärung für den Kurvenabfall nach Erreichen des OCAG=80 % kann darin liegen, dass beim Semi-Dry-Verfahren zur Herstellung des organophilen Montmorillonites die freien Alkylammoniumsalze im Endprodukt nicht ausgewaschen werden (Lagaly, 1993, S. 396).

Da die rheologischen Eigenschaften des organophil aktivierten Montmorillonites aber nicht Ziel dieser Untersuchung waren, sondern lediglich ein messtechnisches Hilfsmittel, sollten die vorliegenden Ergebnisse nur als Interpretationshilfe zur Effizienz der verfahrenstechnischen Umsetzung des Kationenaustausches mit organischen Molekülen angesehen werden.

Der Nachweis zur Effizienz des Kationenaustausches mit den vorgeschlagenen Verfahren wird durch die Thermogravimetrischen Analysen in Kapitel 6.1.6.1 „Thermogravimetrischen Analyse – TGA“ erbracht.

### **6.1.5 Semi-Dry-Verfahren mit zuvor ausgereinigtem Kalzium-Bentonit**

Diesem Konzept lagen zwei Überlegungen zugrunde:

Die Abtrennung von Begleitmineralen mit Korngrößen  $> 5 \mu\text{m}$  gilt als eine zu erfüllende Produkthanforderung. Montmorillonit ist nach den Verfahrensstufen der alkalischen Aktivierung, Delamellierung und organophilen Aktivierung nur mit großen Anstrengungen filtrierbar.

Aufgrund ihres geringen Quellvermögens sedimentieren suspendierte Kalzium-Bentonite schnell. Der Feststoffgehalt nach der Filtration des sedimentierten Schlammes sollte für eine alkalische Aktivierung mit der I.B.O.-Technik ausreichen.

#### **6.1.5.1 Erster Verfahrensschritt: Dispergieren des Kalzium-Bentonites**

In den Rührbehälter wurden 8.460 g Leitungswasser bei Raumtemperatur von  $19,1 \text{ }^\circ\text{C}$  vorgelegt.

Bei laufendem Dissolver-Rührwerk und einer reduzierten Drehzahl  $n_{\text{TR\_DISS}} = 4.000 \text{ min}^{-1}$  wurde so viel des bis auf ca. 3 cm Korndurchmesser



vorzerkleinerten lufttrockenen Rohbentonites mit einem Wassergehalt von 18,96 m% eingestreut und zur visuell erkennbaren Klumpenfreiheit dispergiert, bis die Viskosität der Suspension der Viskosität eines mit alkalisch aktiviertem Bentonit entsprach. Daraus ergab sich entsprechend der Trockenmasse  $m_{TR} = 2.090,8$  g des Rohbentonites ein Feststoffgehalt der Suspension von 18,94 m%.

Danach wurde die Dissolver-Drehzahl auf das Maximum  $n_{TR\_DISS} = 11.925 \text{ min}^{-1}$  erhöht und der suspendierte Bentonit 80 min mit höchster Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  weiter aufgeschlossen, um die Fremdminerale freizusetzen.

Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Rührzeit bzw. Delamellierzeit ist in Diagramm 16 dokumentiert.

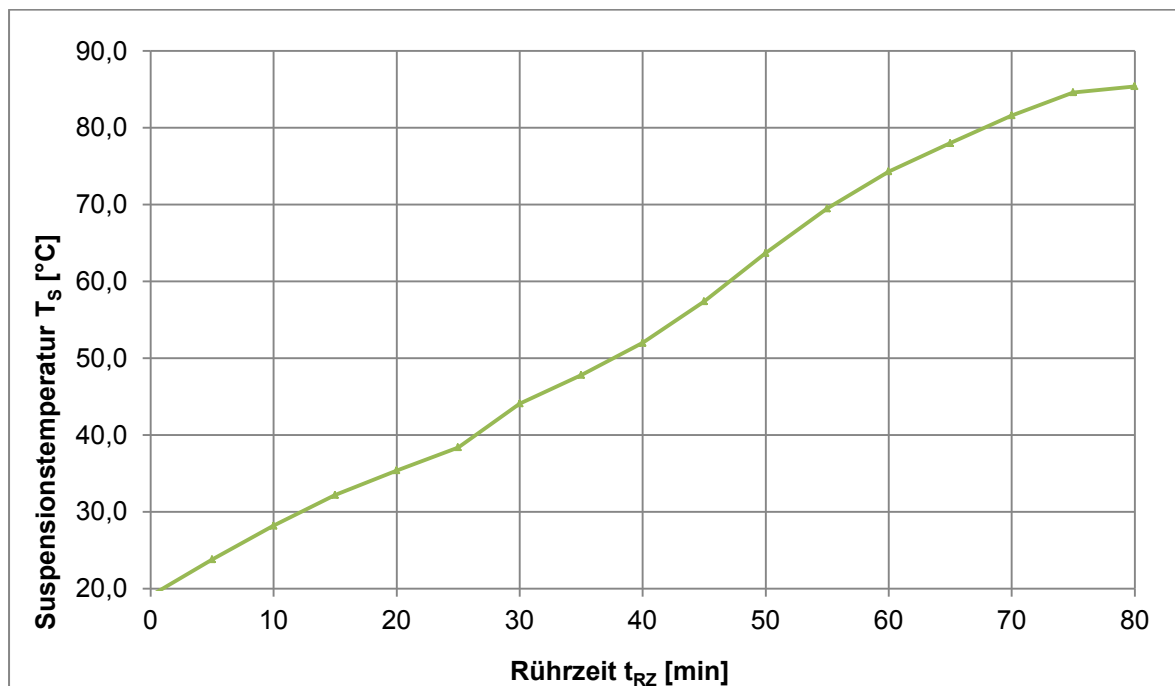


Diagramm 16: Abhängigkeit der Suspensionstemperatur  $T_s$  von der Rührzeit  $t_{RZ}$  während des Rohbentonit-Aufschlusses

Da diese beiden Verfahrensschritte von der Ausreinigung und Entwässerung der anderen Versuche abweichen, werden sie hier gesondert dargestellt.

### 6.1.5.2 Zweiter Verfahrensschritt: Ausreinigung des Kalzium-Bentonites

Die Ausreinigung des Kalzium-Bentonites mit dem Hydrozyklon erfolgte wie in Kapitel 6.2.1 beschrieben.

Die auf 0,8 m% mit Leitungswasser verdünnte Suspension wurde im Kreislauf (7-stufig) ausgereinigt. Die Anlage wurde mit einem Betriebsdruck  $p = 3,5 - 4,5$  bar und bei einer Suspensions-Temperatur von  $T_s = 22$  °C betrieben.

### 6.1.5.3 Dritter Verfahrensschritt: Entwässerung durch Sedimentation und Filtration

Nach der Ausreinigung sedimentierte die Suspension drei Tage. Hierauf konnten ca. 80 Vol-% überstehendes Klarwasser abdekantiert werden und die eingedickte Suspension mit einem Büchnertrichter über Vakuumfiltration ( $p = 0,7$  bar) in drei Chargen weiter entwässert werden. Nach der Entwässerung wurde der Feststoffgehalt der Filterkuchen durch Ofentrocknung bei 150 °C bestimmt. Die Feststoffgehalte sind in folgender Tabelle 19 dargestellt:

Charge	Feststoffgehalt $m_G$ der Filterkuchen [m%]
1	48,43
2	48,76
3	49,00

Tabelle 19: Feuchtegehalte der drei Chargen für die alkalische Aktivierung

### 6.1.5.4 Vierter Verfahrensschritt: Alkalische Aktivierung mit der I.B.O.-Technik

Bei den in Tabelle 19 genannten Feststoffgehalte ist der Bentonit sehr plastisch, fast schlammig, und ein Eintrag von Scherkräften im Kneeter nicht in dem Maße möglich, wie beim grubenfeuchten Bentonit. Dem gegenüber steht der Vorteil, dass durch die lange Suspendierung unter hohen Scherkräften bereits ein sehr hoher Aufschlussgrad des Bentonites mit großen reaktiven Oberflächen vorliegt. Der Feststoffgehalt pro Mischer-Charge bezogen auf Trockensubstanz wurde mit  $m_G = 171,27$  g Trockensubstanz festgelegt. Daraus errechnet sich bei einem CAG=100 % entsprechend 6,2 m% eine  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zugabe von 10,63 g.

Der TAG=100 % wurde bei einer Mischzeit von 30 min, der 6-fachen Reaktionszeit im Vergleich zum grubenfeuchten Bentonit, angenommen. Die Reaktionszeit nach anschließender Zugabe der organischen Reagenzien betrug jeweils ebenfalls 30 min. Eine Zusammenstellung der Versuchsdaten wird in Tabelle 20 wiedergegeben.

Feststoffgehalt $m_c$	Einwaage Filterkuchen/ Charge	Trocken- substanz	Einwaage		Reaktionszeit		Reaktionstemperatur		
			[g]	Soda/ Charge	Alk. Aktivierung	Org. Aktivierung	[°C]	Reagenz	
[m%]	[g]	[g]	[g]	[%]	[min]	[min]	[min]	[°C]	Reagenz
48,43	353,6	171,27	6,2	10,63	30	30	30	54,0	DDAC
48,76	351,3	171,27	6,2	10,63	30	30	30	53,2	BDSACH
49,00	349,5	171,27	6,2	10,63	30	30	30	53,2	OA

Tabelle 20: Versuchsdaten der alkalischen und organophilen Aktivierung aus ausgereinigtem und als Sediment gewonnenem Kalzium-Bentonitschlamm

Auch bei diesen Versuchen entstand bei Verwendung der quartären Amine ein organophiler Bentonit mit schichtartigem Aufbau und krümeliger Struktur, wie er in Kapitel 6.1.4 „Semi-Dry-Verfahren“ beschrieben wird.

Die Prozesstechnik für die Umsetzung mit Ölsäure hingegen erfordert eine andere Verfahrensweise, die durch eine schrittweise Zugabe der Ölsäure gekennzeichnet ist und einem Abwarten, bis diese mit dem Montmorillonit reagiert hat. Dieser Vorgang dauert deutlich länger und es entsteht eine Paste. Hier sind weitere Untersuchungen künftiger Forschungsarbeit überlassen, die zur Festlegung der Verfahrensparameter notwendig sind, um die Vollständigkeit der Umsetzung unter besonderer Berücksichtigung der Verseifungsreaktionen festzustellen.

### **6.1.6 Nachweis der organophilen Aktivierung**

Die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen organophil aktivierter Bentonite in organischen Lösungsmitteln wie Dieselöl und Xylol sowie die damit mögliche Darstellung einer Aktivierungskurve stellen nur einen qualitativen Beweis für den organophilen Kationenaustausch dar. Es wurde daher nach einer Möglichkeit der quantitativen Ermittlung gesucht, auch um die Effizienz der verfahrenstechnischen Varianten in Bezug auf den Kationenaustausch beurteilen und sie untereinander vergleichen zu können. Sie wurde in der vom Lehrstuhl für Chemie der Kunststoffe vorgeschlagenen Methode der „Thermogravimetrischen Analyse“ (TGA) gefunden, wo die Untersuchungen auch durchgeführt wurden.

#### **6.1.6.1 Thermogravimetrische Analyse - TGA**

Die thermogravimetrische Analyse ist eine analytische Methode, bei der die Massenänderung der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zeit gemessen wird. Hierfür wird die Probe in einem Tiegel aus Aluminiumoxid aufgegeben und auf einen Probehalter gesetzt, der sich in der Ofenkammer befindet. Die Kammer wird anschließend geschlossen und von 25 auf 900 °C erhitzt, wobei diese mit 50 ml·min<sup>-1</sup> reinem Stickstoff N<sub>2</sub> gespült wurde. Die Aufheizrate betrug 10 °C·min<sup>-1</sup>. Der Probehalter ist an eine Mikrowaage gekoppelt,

die die Massenänderung während des Aufheizvorganges registriert. Zwei Thermoelemente messen die Temperatur, einmal die der Kammertemperatur und einmal die der Probe.

Aus der gemessenen Massenänderung lässt sich der prozentuelle Anteil des organischen Reagenzes bezogen auf die Gesamtmasse der Probe berechnen.

#### **6.1.6.1.1 *Probenvorbereitung***

Die Proben wurden vor der Messung bei 80 °C im Trockenschrank auf Gewichtskonstanz getrocknet. Die Einwaage der Probe betrug  $20 \text{ g} \pm 2$ .

#### **6.1.6.1.2 *Messergebnisse***

Verfahren	Formel Nr.	Gesamtcharge		Einwaage pro Charge		Messwert		Δ	Messfehler		korrigierter Messwert		Belegungsrate (Effizienz der organophilen Aktivierung)
		organophiles Reagenz	(atro)	alkalisch aktivierter Bentonit (atro)	g	organophiles Reagenz bezogen auf Gesamtcharge (atro)	g		Reagenz	TGA	organophiles Reagenz	TGA	
			[16]		[17]		m%	Einwaage	± 0,5 m%	min.	max.	min.	max.
Semi-Dry-Verfahren	DDAC		241,28	182,35	58,93	24,42	24,50	0,1		24,00	25,00	0,98	[22]
Semi-Dry-Suspensions- Verfahren	DDAC		692,29	515,5	176,79	25,54	22,90	-2,6		22,40	23,40	0,88	1,00
Suspensionsverfahren 1	DDAC		692,13	515,54	176,59	25,51	22,60	-2,9		22,10	23,10	0,87	0,92
Suspensionsverfahren 2	DDAC		692,24	515,62	176,62	25,51	22,90	-2,6		22,40	23,40	0,88	0,91
Semi-Dry-Verfahren	BDSACH		224,97	182,35	42,62	18,94	20,00	1,1		19,50	20,50	1,00	0,92
Semi-Dry-Suspensions- Verfahren	BDSACH		641,64	515,2	126,44	19,71	17,80	-1,9		17,30	18,30	0,88	1,00
Suspensionsverfahren 1	BDSACH		643,52	515,76	127,76	19,85	18,10	-1,8		17,60	18,60	0,89	0,93
Suspensionsverfahren 2	BDSACH		643,59	515,82	127,77	19,85	17,60	-2,3		17,10	18,10	0,86	0,94
Semi-Dry-Verfahren	OA		210,73	182,35	28,38	13,47	12,60	-0,9		12,10	13,10	0,90	0,91
Semi-Dry-Suspensions- Verfahren (1-fache Menge OA)	OA		584,93	499,9	85,03	14,54	4,20	-10,3		3,70	4,70	0,25	0,32
Suspensionsverfahren 1 (3-fache Menge OA)	OA		601,36	516,21	85,15	14,16	11,20	-3,0		10,70	11,70	0,76	0,83

Tabelle 21: Ergebnisse der TGA Messungen

Erläuterungen der Berechnungen zu den Positionen gemäß Tabelle 21:

$$\text{Gesamtcharge [g]} = \text{alkal. aktiv. Bentonit (atro) [g]} + \text{org. Reagenz [g]} \quad [16]$$

$$\text{Org. Reagenz bez. auf Gesamtcharge [m\%]} = (100 \cdot \text{org. Reagenz [g]}) / (\text{org. Reagenz [g]} + \text{Gesamtcharge [g]}) \quad [17]$$

$$\Delta \text{ Messwert Einwaage [\%Punkte]} = \text{org. Reagenz TGA [m\%]} - \text{org. Reagenz bez. auf Gesamtcharge [m\%]} \quad [18]$$

$$\text{Korr. Messwert org. Reagenz TGA min [m\%]} = \Delta \text{ Messwert Einwaage [\%Punkte]} - \text{Messfehler 0,5 [m\%]} \quad [19]$$

$$\text{Korr. Messwert org. Reagenz TGA max [m\%]} = \Delta \text{ Messwert Einwaage [\%Punkte]} + \text{Messfehler 0,5 [m\%]} \quad [20]$$

$$\text{Belegungsrate min} = \text{Korr. Messwert org. Reagenz TGA min [m\%]} / \text{Org. Reagenz bez. auf Gesamtcharge [m\%]} \quad [21]$$

$$\text{Belegungsrate max} = \text{Korr. Messwert org. Reagenz TGA max [m\%]} / \text{Org. Reagenz bez. auf Gesamtcharge [m\%]} \quad [22]$$

#### **6.1.6.1.3 Beurteilung der Messergebnisse**

Die gemessenen Werte weisen unter Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenze des Messverfahrens von 0,5 %-Punkten einen nahezu vollständigen Umsetzungsgrad bzw. eine nahezu vollständige Belegungsrate der eingesetzten Reagenzien auf. Die geringfügige Differenz kann beim Suspensionsverfahren sowohl durch einen unvollständigen Austausch als auch daran liegen, dass bei der anschließenden Verdünnung der Suspension zur Ausreinigung ein Teil der organischen Reagenzien ausgewaschen werden.

Da es sich beim Semi-Dry-Verfahren um einen Prozess handelt, bei dem in den nachfolgenden Prozessen eine teilweise Ausreinigung der Fremdminerale nur über das Sichten und nicht in der Suspension erfolgt, ist die gemessene Differenz  $v$  nur als Messfehler zu interpretieren.

Für das „Semi-Dry-Suspensionsverfahren“ wurde die einfache Menge Ölsäure (1 mol Ölsäure für 1 mol  $\text{Na}^{2+}$  bzw. 2 mol  $\text{Ca}^{2+}$ ) zugesetzt. Das spiegelt sich im Ergebnis der TGA durch 4,2 % gemessenes organophiles Reagenz wider. Im Gegensatz dazu wurde für das Suspensionsverfahren 1 die dreifache Menge Ölsäure (3 mol Ölsäure für 1 mol  $\text{Na}^{2+}$  bzw. 2 mol  $\text{Ca}^{2+}$ ) eingesetzt, das sich im Ergebnis der TGA von 11,2 % zeigt. Wie in Kapitel 6.1.1.3 beschrieben, ist die dreifache Menge Ölsäure einzusetzen, da 2 mol der Ölsäure Oleate bilden und 1 mol für die organophile Aktivierung verwendet wird. Das  $\text{CO}_2$  vom Karbonat entweicht, das durch Schaumbildung an der Oberfläche der Suspension sichtbar ist. Die Differenz von 3,0 % bezogen auf die Einwaage geht verloren durch Verdünnung und Auswaschung, da die Ölsäure durch Wasserstoffbrückenbindungen an den Montmorillonit gebunden ist, (Riess, 2015).

Die Suspensionen des Suspensionsverfahren 1 wurden auf einen Feststoffgehalt von 0,8 m% verdünnt, jedoch anders als beim Semi-Dry-Suspensionsverfahren nicht über den Hydrozyklon, sondern durch Siebung bei 20  $\mu\text{m}$  „ausgereinigt“.

Die Belegungsrate bzw. die Effizienz der organophilen Aktivierung ist für das Semi-Dry-Verfahren mit Alkylammoniumsalzen sehr hoch (0,98-1,00) bzw. für das Semi-Dry-Suspensionsverfahren und den beiden Suspensionsverfahren 1 und 2 als gut zu bewerten. Die Effizienz der organophilen Aktivierung mit der Ölsäure ist beim Semi-Dry-Verfahren mit 0,90-0,97 etwas geringer, aber noch als gut zu bewerten. Ursache hierfür könnte die amphiphile Eigenschaft der Ölsäure liefern, deren Tendenz es ist, sich an Oberflächen anzuhaften und somit einen Verlust im Produkt herbeizuführen (Riess, 2015).

## **6.1.7 Bewertung der Verfahren**

### **6.1.7.1 Generelle Bewertung**

Mit den vorliegenden Messergebnissen ist der Nachweis erbracht, dass der erzielte Umsetzungsgrad der organophilen Aktivierung der Kalzium-Bentonite über die Zwischenstufe der alkalischen Aktivierung in einer für die industrielle Herstellung dieser Aktiv-Füllstoffe ausreichenden Effizienz gelungen ist. Mit diesen



beiden, sich verfahrenstechnisch grundsätzlich unterscheidenden Varianten und einer Kombination von Semi-Dry-Verfahren und Suspensionsverfahren sind annähernd gleichwertige Ergebnisse zu erzielen. Damit ist eine auf das Compoundierverfahren abgestimmte Verfahrensentscheidung zur Nutzung der jeweiligen variantentypischen Vorteile möglich.

Der Gedanke zur Vereinfachung und wirtschaftlicheren Gestaltung des Prozesses durch gleichzeitige Zugabe aller Reagenzien in einem Verfahrensschritt alkalisch und organophil zu aktivieren, führte bislang noch nicht zum Ziel.

#### **6.1.7.2 Bewertung unter dem Aspekt der Einarbeitung in den Kunststoff**

Ziel war es, den erzielten Delamellierungsgrad bis zur Einarbeitung in den Kunststoff zu erhalten.

Das ist aus aufbereitungstechnischer Sicht nur möglich, wenn als nachgeordnetes Verfahren keine thermische Trocknung und die damit verbundene Reagglomerierung der Lamellen zu harten Agglomeraten erfolgt, die durch die Scherkräfte beim Compoundieren nicht wieder vollständig zu Einzellamellen oder dünnen Schichtpaketen aufgeschlossen werden können. Dies steht im Widerspruch dazu, dass für die Schmelzcompoundierung nur pulverförmige Füllstoffprodukte dosierfähig sind. Hinzu kommt die Schwierigkeit, ein thermisch getrocknetes, granulatartiges Produkt durch Feinstvermahlung in den Bereich  $< 4 \mu$  - dem derzeitigen Bestwert industrieller Produkte - zu desagglomerieren.

Die mit der Schmelzcompoundierung befassten Kunststoffverarbeiter vertreten dazu eine andere Ansicht. Dort gilt die Überzeugung, dass die Kunststoffmoleküle durch Interkalation in die Zwischenschichten des Montmorillonites eindringen können, und zwar trotz der geringen Kontaktzeiten im geschmolzenen Zustand des Polymers. Wie im Kapitel 6.4.3 nachgewiesen, konnte diese Annahme der Interkalation nicht bestätigt werden.

Folgt man trotz des erbrachten Gegenbeweises dieser Auffassung, dann kann sowohl das aus dem Semi-Dry-Verfahren durch thermische Trocknung in herkömmlichen Trocknern, wie z.B. Band- oder Fließbettrockner, mit

anschließender Feinstvermahlung und integrierter Sichtung ein marktüblicher Füllstoff hergestellt werden. Durch die in Kapitel 6.3.3 behandelte Sprühtrocknung wird ein nach dem Suspensionsverfahren 1 hergestelltes, vergleichbares Produkt erzeugt.

#### **6.1.7.2.1 Interkalation**

Bei der Schmelzcompoundierung zur Herstellung von Polymer-Compounds werden organophile Schichtsilikate direkt in die Schmelze einer polymeren Matrix eingemischt. Um eine optimale Compoundierung des geschmolzenen thermoplastischen Kunststoffes mit den eingemischten organophilen Schichtsilikaten zu erzielen, ist eine hinreichende Wechselwirkung zwischen den Silikaten und der polymeren Matrix notwendig. Durch die Einwirkung von Scherkräften während der Verarbeitung der Schmelzcompoundierung wird eine Einlagerung (Interkalierung) von Makromolekülen zwischen den Silikatschichten erreicht, wodurch sich der Schichtabstand erhöht. Teilweise gelingt es darüber hinaus, sogar die individuellen Schichten der Schichtsilikate voneinander abzulösen (zu exfolieren), so dass eine extrem feine Dispergierung der Silikate in der Polymermatrix erreicht wird (Kim, 2007).

Mattausch, et al. (2013) kamen zu dem Ergebnis, dass eine Interkalierung des Schichtsilikates (Nanofil® SE 3010) bessere mechanische Eigenschaften in PP hervorruft, als eine komplette Exfolierung der Schichten.

Die Idee, delamelliert vorliegenden Montmorillonit in Pastenform im Schmelzcompoundierverfahren einzuarbeiten, schlug fehl. Versuche belegten, dass die Einarbeitung eines solchen Dickschlammes oder einer Paste beim Schmelzcompoundieren nicht gelingt, da die Schmelztemperatur des verwendeten Polypropylens mit 130 – 170 °C (Produktsicherheitsinformationsblatt Borealis, 2011) in Verbindung mit der maschinentechnisch notwendigen Aufheizzeit zu einer schnellen Wasserverdampfung führt, die einem für Montmorillonit extremen Trocknungsvorgang gleich kommt. Noch ehe eine Homogenisierung im Kunststoff stattfinden konnte, entstanden harten Granulate, die im Compounder nicht mehr zu desagglomerieren sind, siehe Kapitel 6.4.4.

### **6.1.7.2.2 *in-situ-Compoundierung***

Für den Einsatz nach dem in-situ-Compoundierverfahren ist es vorteilhafter, das Suspensionsverfahren anzuwenden und den Füllstoff bis zum Zustand eines Dickschlammes oder einer Paste mechanisch zu entwässern (Kapitel 6.3.2), da nur in diesem Zustand der erzielte Delamellierungsgrad der Montmorillonit-Lamellen erhalten bleibt.

### **6.1.7.3 *Problem der Verwendung von Ölsäure als organophiles Reagenz***

Die Ölsäure wurde als halogenidfreies, organophiles Modifizierungsreagenz ausgewählt, denn bei Anwendungen, wie z.B. als Flammenschutzmittel, sind Halogenide im Füllstoff nicht erlaubt.

Ölsäure und speziell ihre Salze sind amphiphil, das heißt, sie beinhalten sowohl einen polaren, hydrophilen Teil (Carboxygruppe) als auch einen unpolaren, lipophilen Teil (Kohlenwasserstoffkette).

Anders als bei quartären Ammoniumsalzen, die durch Ionenaustausch an Montmorillonit gebunden werden, dringen Fettsäuren wie die Ölsäure nicht in den Zwischenraum von Montmorillonit ein, sondern werden durch Wasserstoffbindung an der Oberfläche adsorbiert (Khalil & Abdelhakim, 2002).

Wie in Kapitel 6.1.1.3 beschrieben, bildet Ölsäure mit dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion Kalziumoleat  $\text{Ca}(\text{COO})_2$  (Kalziumseife) und mit dem  $\text{Na}^+$ -Ion Natriumoleat  $\text{Na}(\text{COO})$ . Daher muss die dreifache Menge an Ölsäure zur organischen Aktivierung zugesetzt werden (Riess, 2015).

Bei der organischen Aktivierung mit Alkylaminen ist die alkalische Aktivierung mit einem leichten Sodaüberschuss eher vorteilhaft, da nicht auf rheologische Suspensionseigenschaften abgezielt wird, die sich dadurch verringern, sondern auf einen vollständigen Kationenaustausch zur maximal möglichen Delamellierung. Bei Verwendung von Ölsäure würde ein Sodaüberschuss aber die Verseifung noch fördern. Daraus entstehen prozesstechnische Probleme, wie Schaum und vor allem ökologische Probleme der Abwasserentsorgung. Aus

diesen Erwägungen ist bei Verwendung von Ölsäure das Semi-Dry-Verfahren dem Suspensionsverfahren vorzuziehen.

#### **6.1.7.4 Ökologische Aspekte**

Beim Semi-Dry-Verfahren entstehen außer den CO<sub>2</sub>-Emissionen der thermischen Trocknung keine Umweltbelastungen. Dies ist sicherlich ein wesentlicher Punkt für ein Zulassungsverfahren.

Beim kombinierten und reinen Suspensionsverfahren dürfen die folgenden ökologischen Aspekte nicht unberücksichtigt bleiben.

##### **6.1.7.4.1 Chloride im Abwasser**

Chloride kommen geogen bedingt z.B. durch Salzlagerstätten in höheren Konzentrationen (in A bis 50 mg·l<sup>-1</sup>), aber auch anthropogen verursacht durch Industrie- und Haushalt in Abwässern vor. Chloride sind sehr gut wasserlöslich und können weder in Abwasserreinigungsanlagen, noch in Gewässern abgebaut werden. Bei Wasserhärten < 10 °dH und einer Chlorid-Konzentrationen von 100 mg·l<sup>-1</sup> im Wasser können diese zu Korrosionsschäden an Metall führen (Wasser und Gesundheit - Chloride im Trinkwasser, 2009). Hohe Konzentrationen sind nur durch Verdünnung der Wässer verringierbar.

Nach dem für die Ausreinigung notwendige Verdünnung der Suspension auf einen Feststoffgehalt m<sub>G</sub> von 0,8 m% ergeben sich folgende Chlorid-Konzentrationen, Tabelle 22.

Reagenz	Chlorid-Konzentration im Abwasser [g Cl <sup>-</sup> ·m <sup>-3</sup> ]
DDAC	144
BDSACH	83

Tabelle 22: Berechnete Chlorid-Konzentrationen der auf 0,8 m% Feststoffgehalt verdünnten Suspensionen.

Es fallen bei DDAC pro Ansatz 10,69 g Chlorid an. Abzüglich der Menge Chlorid 0,28 g, die im Filterkuchen verbleibt, umgerechnet auf die Menge Wasser von 0,091 m<sup>3</sup>, die für eine Verdünnung auf 0,8 m% Feststoffgehalt notwendig ist errechnet sich eine -Km Abwasser von 144 g Cl<sup>-</sup>·m<sup>-3</sup> DDAC [23]. Für das BDSACH ergibt sich eine Konzentration von 83 g Cl<sup>-</sup>·m<sup>-3</sup> [24].

Die angegebenen Konzentrationen errechneten sich wie folgt:

$$DDAC [g \cdot m^{-3}] = \frac{(10,69 \text{ g Chlorid pro Ansatz} - 0,28 \text{ g Chlorid aus dem Filterkuchen})}{0,091 \text{ m}^3 \text{ Menge Wasser für Verdünnung auf 0,8\%}} \quad [23]$$

$$BDSACH [g \cdot m^{-3}] = \frac{(7,64 \text{ g Chlorid pro Ansatz} - 0,09 \text{ g Chlorid aus dem Filterkuchen})}{0,091 \text{ m}^3 \text{ Menge Wasser für Verdünnung auf 0,8\%}} \quad [24]$$

In der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung - AAEV (BGBl. Nr. 186/96, 1996) wird kein Grenzwert für Chlorid bzw. Natriumchlorid angegeben. Dieser wird lediglich über die Fischtoxizität bestimmt.

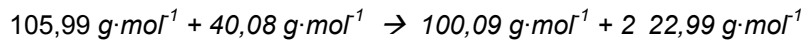
#### **6.1.7.4.2 Natrium- und Kalziumseifen (Kalkseifen) im Abwasser**

Seife gilt in der Regel als leichter biologisch abbaubar als die meisten synthetischen Tenside. In der Regel ist Seife, wie Kalkseife in 24 Stunden zu 80% und in ca. drei Tagen zu 99% abgebaut (Abwasserlexikon, 2015). Die Abbaugeschwindigkeit hängt allerdings auch entscheidend von der Seifenkonzentration und von der Art der Fettsäuren ab.

Es können sowohl Kalziumseifen, als auch Natriumseifen entstehen. Die Berechnung wurde aber unter der Annahme durchgeführt, dass sich 100 % Kalziumseife (Kalkseife) ausbildet.

Die nachfolgenden Berechnungen wurden unter der Vereinfachung, dass alle austauschfähigen Gegenionen des Montmorillonites aus Ca<sup>2+</sup>-Ionen bestehen, durchgeführt.

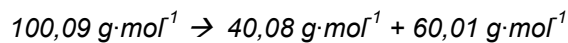
Die für einen CAG=100% notwendige Menge an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  betrug 31,91 g pro Versuchscharge.



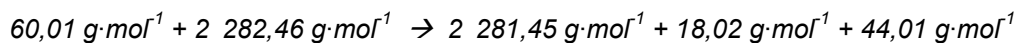
Die eingesetzte Menge von 31,91 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entspricht 0,301 mol.

Aus 1 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  entsteht 1 mol  $\text{CaCO}_3$ .

Daraus entstehen gemäß Gleichung [8] 0,301 mol  $\text{CaCO}_3$ .



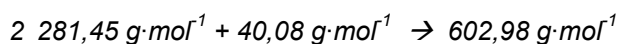
Zuerst reagieren 2 Teile Ölsäure mit 1 Teil  $\text{CO}_3^{2-}$ .



In 0,301 mol  $\text{CaCO}_3$  sind gemäß [9]  $60,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 0,301 \text{ mol} = 18,07 \text{ g}$   $\text{CO}_3^{2-}$  enthalten.

Daraus entstehen gemäß [10]  $18,07 \text{ g} \text{CO}_3^{2-} / 60,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot 562,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 169,50 \text{ g}$   $\text{R-COO}^-$ .

Danach erfolgt die Umsetzung zum Kalziumoleat (Kalkseife):



Aus Gleichung [8], [10] und [11] errechnet sich die entstehende Menge an Kalkseife mit 0,301 mol  $602,98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 181,5 \text{ g}$  pro Versuchscharge.

Vorgelegt waren 8,274 l Wasser pro Versuchscharge.

Daraus errechnet sich die zu entsorgende Menge von 21,9 kg Kalkseife pro m<sup>3</sup> Abwasser.

Die aus dem Leitungswasser stammenden  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen (Tabelle 23) haben keinen Einfluss auf die Oleatbildung (Riess, 2015).

Ion	Messwert [mg·ml <sup>-1</sup> ]
Ca <sup>2+</sup>	68,9
Mg <sup>2+</sup>	7,3

Tabelle 23: Konzentrationen an Ca<sup>2+</sup>- und Mg<sup>2+</sup>-Ionen im Leitungswasser; Quelle: Prüfbericht für Stadtwerke Leoben (AGES, 2015)

Da zwar Kalziumseifen auch über normale Abwässer in die Kläranlagen gelangen und dort abgebaut werden, ist die Menge von ca. 22 kg Seife pro m<sup>3</sup> Abwasser als ein ernsthaftes Hindernis für die Erlangung von Betriebsgenehmigungen im Suspensionsverfahren gegeben. Auch wenn eine Rückgewinnung der Ölsäure aus dem Oleat technisch machbar ist, würde die dazu notwendige Technik der Verarbeitung von HCl und NaOH zu erneuten Problemen betriebsgenehmigungstechnischer und ökonomischer Art führen.

Ein solcher Prozess könnte wie folgt aussehen.

Zugabe von z.B. Salzsäure HCl im Überschuss [25]:



Danach muss durch die Zugabe von z.B. NaOH wieder vom sauren Milieu auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert werden [26], um die daraus gewonnenen Produkte NaCl und H<sub>2</sub>O direkt in das Abwasser einleiten zu können.



Der Einfluss der Kalziumseifen auf den Kunststoff in den Füllstoffen, die nach dem Semi-Dry-Verfahren hergestellt werden, muss von der Seite der Kunststoff-Chemie beantwortet werden.

#### 6.1.7.4.3 Chloridgehalt im Filterkuchen

Die Abschätzung wurde getätigt, um zu prüfen, ob der Einsatz als Flammschutzmittel unbedenklich ist. Bei den Filterkuchen mit DDAC und BDSACH

wurde jeweils der Chloridgehalt am Lehrstuhl für Allgemeine und Analytische Chemie der Montanuniversität Leoben bestimmt, Tabelle 24:

Reagenz	Chloridgehalt im Filterkuchen [g·100g <sup>-1</sup> ]
DDAC	0,054
BDSACH	0,017

Tabelle 24: Chloridgehalte der Filterkuchen aus dem Semi-Dry-Suspensionsverfahren

## 6.1.8 Delamellierung und aspect-ratio

### 6.1.8.1 Technischer Delamellierungsgrad TDG

Eine wichtige Erkenntnis, die sich aus den Versuchen ergab, bestand darin, dass es einen Zusammenhang zwischen dem Grad der Delamellierung einer Bentonitsuspension und der daran messbaren Fließgrenze  $\tau_0$  gibt und daraus ein Versuch zur Definierung eines „Technischen Delamellierungsgrades TDG“ ermöglicht wurde.

Die Bestimmung von Länge und Durchmesser der äußerst biegsamen Montmorillonit-Lamellen und der daraus ableitbaren Delamellierung bei bekannter Dicke der Lamellen stößt an derzeit messtechnisch nicht überwindbare Hürden. Etablierte Methoden der Sedimentationsanalyse scheitern an der irregulären Partikelform, der geringen Sedimentationsgeschwindigkeit auch unter der Einwirkung von Zentrifugalkräften und der Neigung zur Agglomeration.

Auch modernste Geräte der Lasertechnik, wie etwa die Analysette 22 NanoTec plus der Fritsch GmbH, Idar-Oberstein (D) scheitern bereits daran, dass es kaum möglich ist, den dafür notwendigen und in die Berechnung eingehenden Brechungsindex des Montmorillonites zu bestimmen.

Die Versuchsprotokolle der Partikelmessungen der organophilen Suspension aus dem Hydrozyklonüberlauf mit DDAC zeigen, dass sowohl der Brechungsindex einen erheblichen Einfluss, als auch die Probenvorbereitung mit und ohne Ultraschall auf das Ergebnis der Korngrößenverteilung haben.



Das Diagramm 17 zeigt den starken Einfluss des Brechungsindex  $n_B$  auf die Korngrößenverteilung. Es wurde ein durchschnittlicher Brechungsindex  $n_B$  für Montmorillonit von 1,5 bzw. 1,6 angegeben:

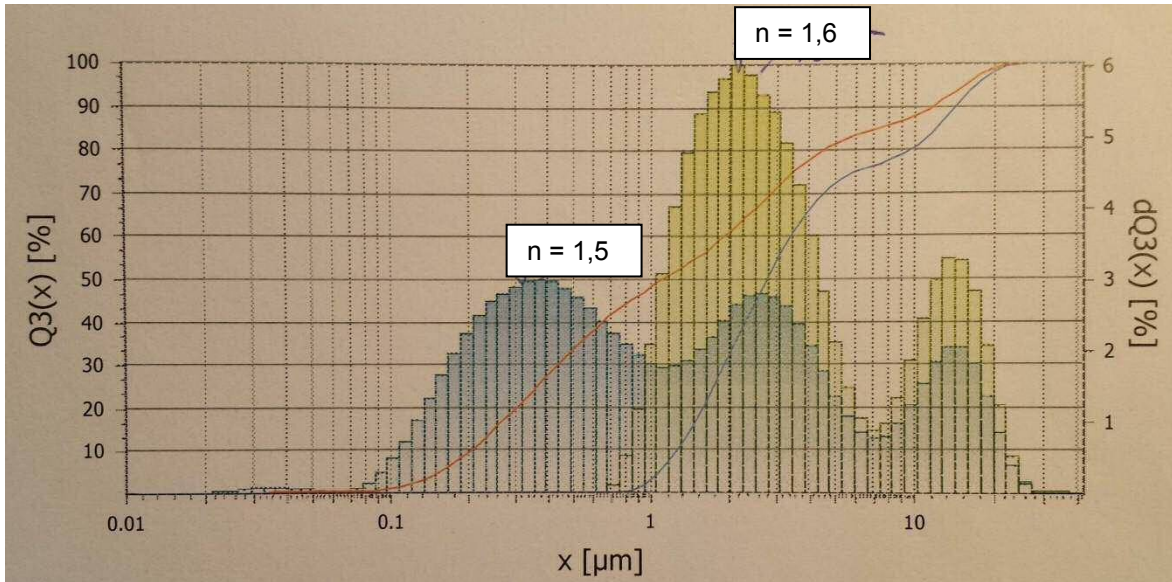


Diagramm 17: Auswirkung des Brechungsindex  $n_B$  auf die Korngrößenverteilung

Auch die Probenvorbereitung mit oder ohne Ultraschall wie auch die Intensität des Ultraschalls und die Ultraschalldauer bei konstantem Brechungsindex haben Einfluss auf das Messergebnis, Diagramm 18.

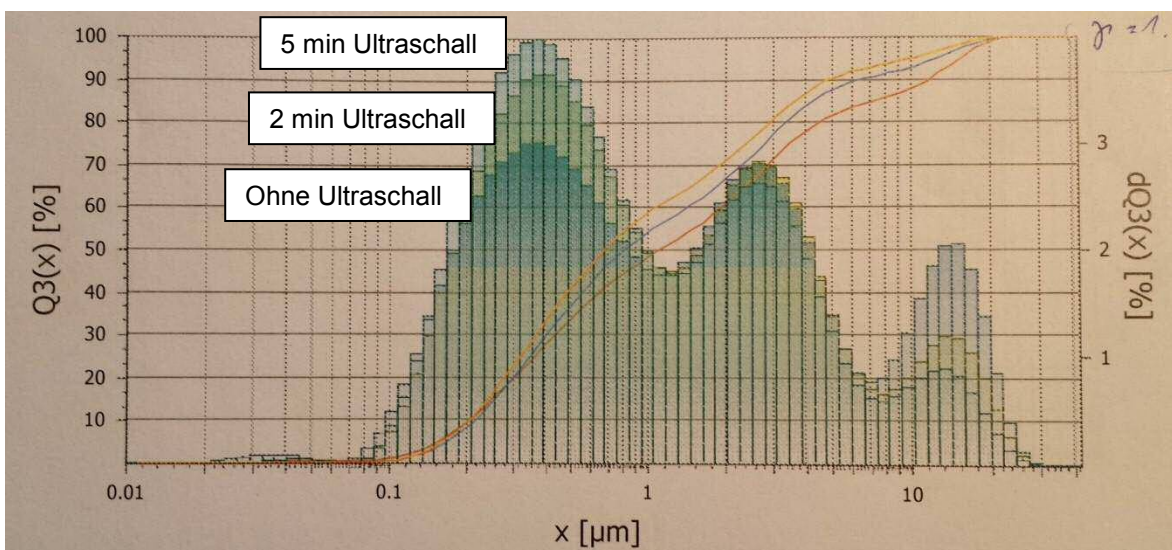


Diagramm 18: Einfluss der Ultraschalldauer auf die Korngrößenverteilung

Elektronenmikroskopische Messungen lassen zwar Einzelbestimmungen zu (Abbildung 52) und geben einen qualitativen Aufschluss darüber, ob eine Delamellierung gelungen ist oder nicht, eine im industriellen Maßstab praktikable und statistisch auswertbare Methode ist hiermit jedoch nicht gegeben.

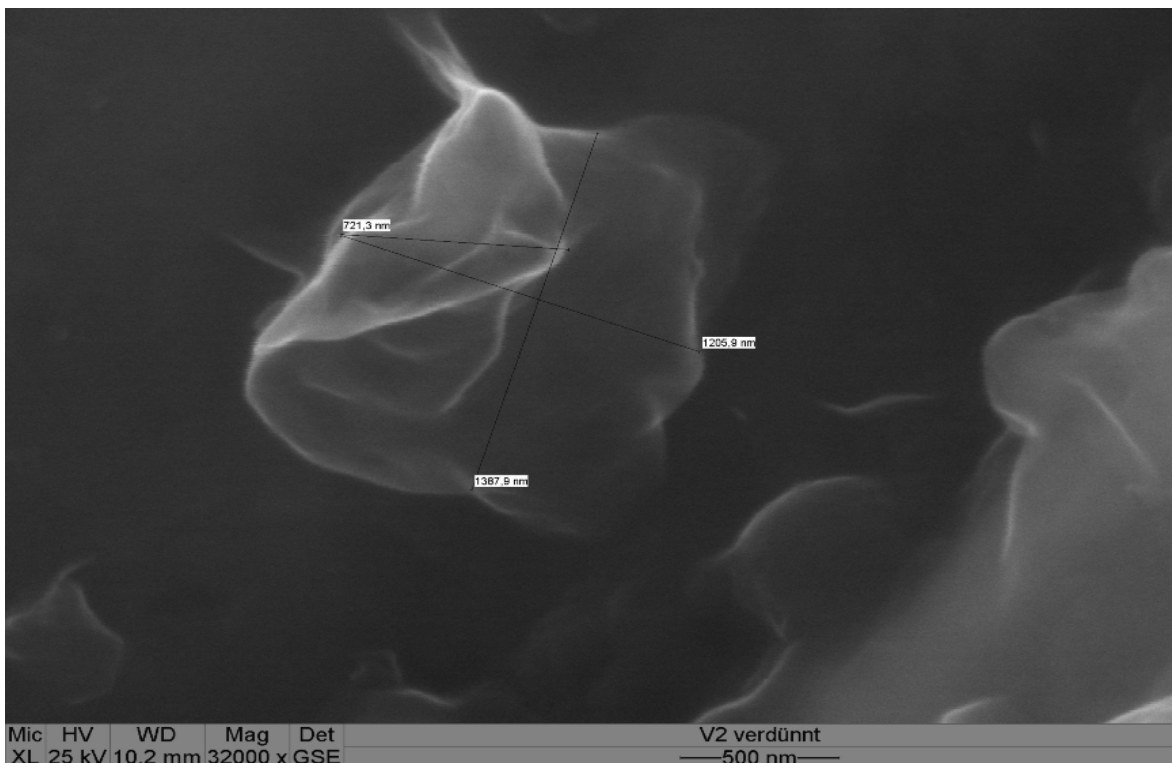


Abbildung 52: ESEM-Aufnahme einer Einzellamelle (Ohrdorf, 2010)

An Stelle der nicht praktikablen direkten Partikelgrößenbestimmung wurde nach einem indirekten Messverfahren gesucht, das einfach anwendbar ist und zu einer Aussage führt, die verlässliche Rückschlüsse auf den Grad der erreichten Delamellierung zulässt.

Daher lag es nahe, die Bestimmung der spezifischen Fließgrenze  $\tau_{\text{spez}}$  erneut für die Aussage zur Delamellierung heranzuziehen, da unter sonst gleichen Bedingungen ihrem Maximum immer auch das Maximum der jeweils erreichten Delamellierung entspricht.

In Analogie zum CAG=100 % und TAG=100 % wird nun als

*„Delamellierungsgrad“ DG=100 %*

der Zustand definiert, bei dem alle Schichtpakete in Einzellamellen aufgespalten vorliegen. Dieser Zustand wird bei alkalisch aktivierten Montmorilloniten in der industriellen Produktion nicht erreichbar sein. Trotz einer Aktivierung bei CAG=100 % und TAG=100 % ist nicht vollständig auszuschließen, dass geringste Anteile in den Produktionschargen als nicht-aktivierter Kalzium-Montmorillonit verbleiben, der keine kolloidale Dispersion bildet. Daher kann auch einem Maximum der spezifischen Fließgrenze  $\tau_{spez}$  niemals ein DG=100 % zugeordnet werden.

Deshalb ist es sinnvoll, von einem

*„Technischen Delamellierungsgrad TDG=100 %“*

zu sprechen, der einen Zustand abbildet, der den optimalen Herstellungsbedingungen entspricht, für die das Maximum der spezifischen Fließgrenze  $\tau_{spez}$  ermittelt wurde.

$$TDG (100 \%) = \tau_{spez, max} \quad [27]$$

Er ist eine Funktion der Rührzeit  $t_{RZ}$ , Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ , Feststoffgehalt  $m_G$  der Suspension, des Montmorillonitgehaltes  $g_M$  und der Apparategeometrie

$$TDG (\tau_{spez, max}) = f(t_{RZ}, \dot{\gamma}, m_G, g_M) \quad [28]$$

und gilt seinem in % ausgedrückten Betrag nach nur bei konstanten Bedingungen der die Delamellierung bestimmenden Einflussgrößen.

Dem TDG wurde also die Überlegung zugrunde gelegt, dass es eine fortschreitende Delamellierung proportional zur Rührzeit  $t_{RZ}$  gibt und die ermittelten Werte der spez. Fließgrenze  $\tau_{spez}$  einen asymptotischen Kurvenverlauf annehmen muss, aus dem der prozesstechnisch wichtige Punkt des Endes der Vorstufe „Delamellierung und Beginn der organophilen Aktivierung“ abzuleiten ist.

Die Abhängigkeit der spez. Fließgrenze  $\tau_{spez}$  von der Rührzeit  $t_{RZ}$  unter den beschriebenen versuchstechnischen Bedingungen wurde ermittelt, Tabelle 25, Diagramm 19.

Rührzeit $t_{RZ}$	[min]	5	10	20	30	45	60	90
CAG=100%	[m% Soda]	6,2						
Fließgrenze $\tau_0$	[Pa]							
M01		40,56	48,43	57,79	61,90	68,49	70,08	73,60
M02		40,07	50,18	56,72	60,04	67,38	71,00	73,94
M02		41,69	47,81	56,59	62,91	67,28	71,42	75,63
M04		40,96	48,91	56,58	60,31	67,41	71,38	74,01
M05		41,79	45,76	56,92	61,29	65,18	70,36	75,14
x		41,01	48,22	56,92	61,29	67,15	70,85	74,46
Feststoffgehalt $m_G$	[m%]	5,78	5,42	5,45	5,44	5,50	5,32	5,77
Spez. Fließgrenze $\tau_{spez}$	[Pa·g <sup>-1</sup> ]	7,1	8,9	10,4	11,3	12,2	12,8	12,9

Tabelle 25: Fließgrenzenwerte des alkalisch aktivierten Montmorillonites (I.B.O.-Technik) nach abhängig von der Rührzeit  $t_{RZ}$

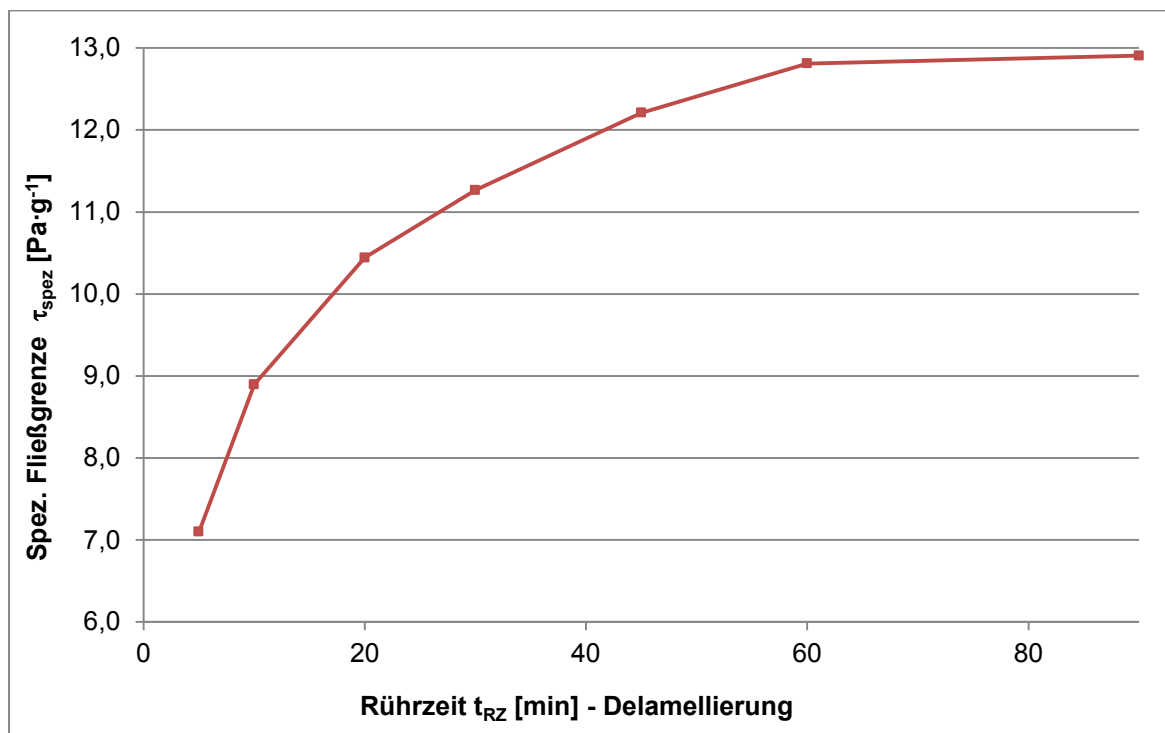


Diagramm 19: Abhängigkeit der Fließgrenze  $\tau_{spez}$  und der Suspensionstemperatur  $T_S$  von der Rührzeit  $t_{RZ}$  des alkalische aktivierten Montmorillonites (I.B.O.-Technik), (Krischey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015)

Das Maximum, erkennbar an der Asymptote der spez. Fließgrenze  $\tau_{\text{spez.}}$  versus Rührzeit  $t_{\text{RZ}}$ , konnte mit 90 min Rührzeit ermittelt werden.

Als reaktionskinetisch positiver Nebeneffekt des Verfahrens kann die bei der Delamellierung unter dem Grenzgehalt  $m_{\text{Gmax}}$  erzielte Temperaturerhöhung durch Reibungswärme angesehen werden. Sie entsprach mit  $80\text{ °C} \pm 5$  der Reaktionstemperatur der organophilen Aktivierung, wie er in der Patentschrift PCT-Nr. EP2004/006397 von Seeling et al. (2006) beschrieben wird.

#### **6.1.8.2 Probenvorbereitung**

Für den Versuch wurde der nach der I.B.O.-Technik mit einem CAG=100% (gem. Kapitel 6.1.1) und TAG=100 % alkalisch mit 6,2 m% Soda aktivierte Bentonit in 8.274 g Leitungswasser von  $T = 21,0\text{ °C}$  im Rührbehälter des Technikums-Rührwerkes suspendiert.

Bei laufendem Dissolver-Rührwerk wurden zunächst bei einer geringeren Drehzahl  $n_{\text{TR\_DISS}} = 4.000\text{ min}^{-1}$  817,9 g stückiger, alkalisch aktivierter Bentonit, entsprechend einem auf die Trockenmasse  $m_{\text{TR}} = 515,5\text{ g}$  bezogenen Feststoffgehalt (aktiviert mit 31,91 g Soda), zugesetzt und bis zur visuell zu beobachtenden Klumpenfreiheit dispergiert. Danach wurde das Rührwerk auf die maximale, unter Last mögliche Drehzahl hochgefahren. Der sich aus der Einwaage errechnende Feststoffgehalt betrug  $m_{\text{G}} = 5,7\text{ m\%}$ .

Die erreichten Maximalwerte der Viskosität der Suspension wurden mit einem optischen Drehzahlmesser  $n_{\text{TR\_DISS}} = 11.925\text{ min}^{-1}$  unter Last gemessen. Das entspricht einer Dissolver-Umfangs-geschwindigkeit  $v_{\text{TR\_DISS}} = 49,95\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Der zeitliche Endpunkt des Erreichens der unter den gegebenen versuchstechnischen Bedingungen maximal möglichen Delamellierung war gleichzeitig der Beginn der organophilen Aktivierung.

### 6.1.8.3 Versuchsdurchführung und -auswertung

Die von Anbeginn eingestellte maximale Umfangsgeschwindigkeit  $v_{TR\_DISS} = 49,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  des Technikum-DissolVERRührwerkes sollte auch im Hinblick auf die Prozesstechnik einer möglichen Produktionsanlage Hinweise geben, welche Zeit zur Delamellierung vorzugeben ist.

In willkürlich festgelegten Zeitintervallen wurden Proben gezogen und damit die Fließgrenze  $\tau_o$  auf dem RS 600 bei einer Temperatur  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  und einer Temperierzeit  $t_T = 3 \text{ min}$  bestimmt. Die mit der fortschreitenden Versuchsdauer einhergehende Temperaturerhöhung  $\Delta T_{max.} = 12,2 \text{ }^\circ\text{C}$  der Suspension erlaubte durch die zu beobachtende Nachverdampfung keine direkten Messungen mehr, da es ab einer Temperatur  $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$  zu einer den Messwert verfälschenden Erhöhung des Feststoffgehaltes  $m_G$  und der Thixotropiewerte kam. Die Proben wurden daher auf ca.  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und vor dem Aufbringen auf die Platte des RS 600 erneut 1 min mit einem Impeller-Rührer bei einer Umfangsgeschwindigkeit von  $26 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  in den Sol-Zustand überführt. Mit dem Aufbringen beginnt die 3-minütige Probentemperierzeit  $t_T$ , die gleichzeitig die Erstarrungszeit  $t_E$  im Gel-Zustand ist. Beide Parameter haben sich aus zahlreichen Voruntersuchungen ergeben und sind das zeitlich notwendige Minimum für reproduzierbare Messungen. Der besonders im Zustand geringer Delamellierung noch vorhandene Einfluss des Impeller-Rührers kann insofern vernachlässigt werden, da es entsprechend der Zielstellung nur auf die Ermittlung des Maximums der spezifischen Fließgrenze  $\tau_{spez}$  ankommt, nicht aber auf die Zwischenstufen.

Der asymptotische Werteverlauf in Diagramm 19 zeigt, dass ein TDG=100 % gefunden werden konnte, der unter den gegebenen Versuchsbedingungen und unter Berücksichtigung der methodischen Fehlergrenzen bei einer Rührzeit  $t_{RZ} \geq 90 \text{ min}$  angenommen werden kann. Aus Diagramm 19 lässt sich als Prozessparameter dieser Versuchsanlage eine notwendige Rührzeit  $t_{RZ} = 90 \text{ min}$  für die Erzielung eines technisch maximal notwendigen Delamellierungsgrades ableiten, Abbildung 53.

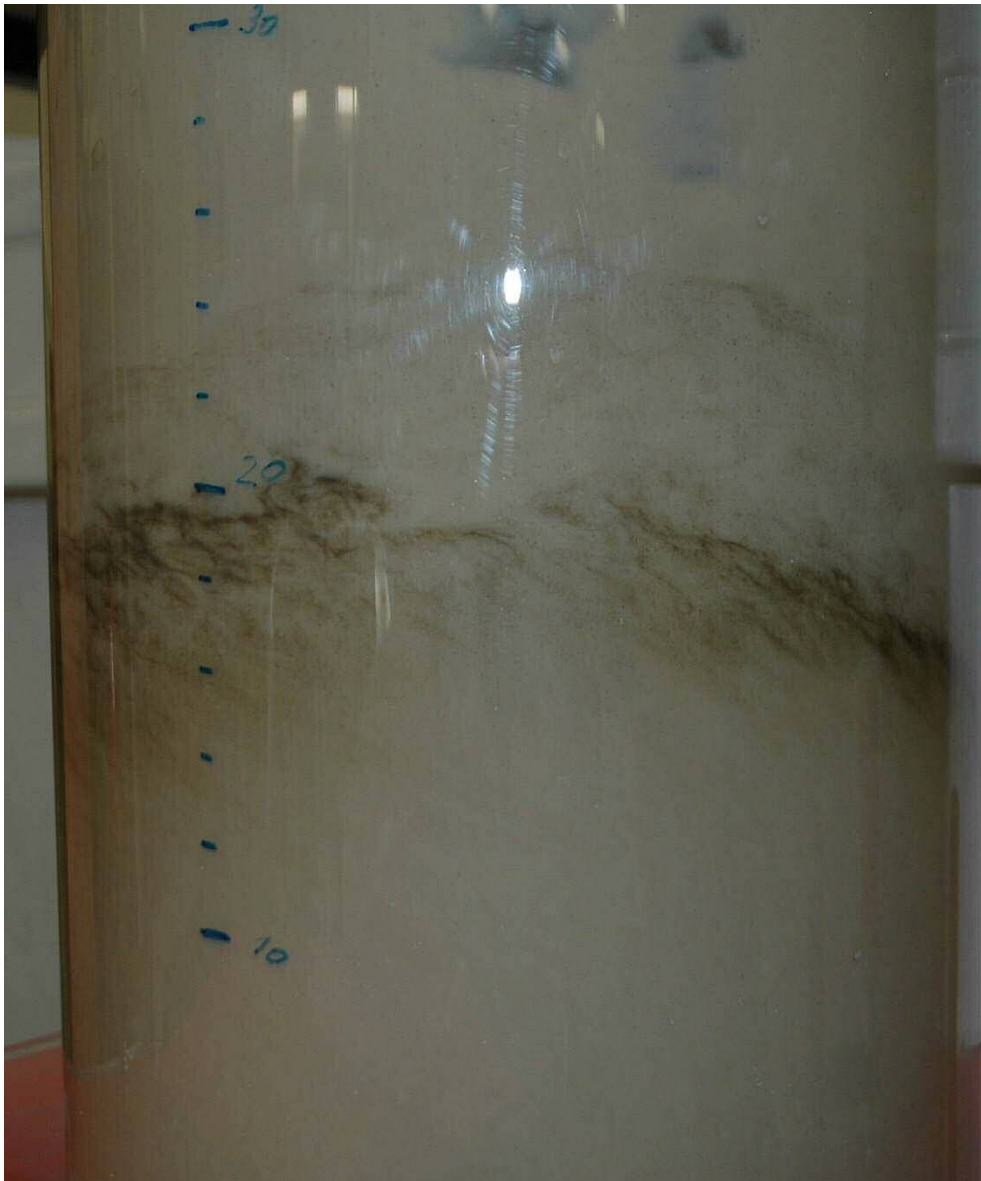


Abbildung 53: Suspension nach 90 min Rührzeit des alkalisch aktivierten Montmorillonites



## 6.1.9 Bestimmung des aspect-ratios durch Elektronenmikroskopie

### 6.1.9.1 Definition

Da das aspect-ratio  $a$  in seinem maximal möglichen Wert lagerstättengenetisch vorgegeben ist und die Montmorillonit-Lamellen irregulär in Form und Größe sind, ist für die einmal getroffene Entscheidung zugunsten einer Lagerstätte die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in absoluten Zahlen für die Herstellung des Produktes nicht mehr von Bedeutung.

Definiert wird das aspect-ratio  $a$  einer Einzellamelle als Quotient aus größtem Lamellendurchmesser  $l_{\max}$  und der Schichtdicke  $d_s$ , Abbildung 54:

$$a = \frac{l_{\max}}{d_s} \quad [29]$$

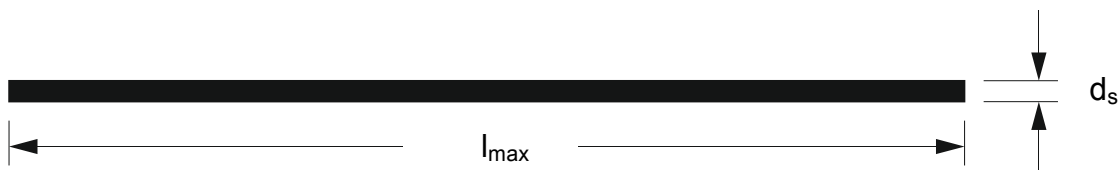


Abbildung 54: Schematische Darstellung zur Berechnung des aspect-ratios  $a$

### 6.1.9.2 Gerätebeschreibung der Elektronenmikroskope

Die Funktion des Rasterelektronenmikroskops basiert auf der zeilenweisen Abtastung der Probenoberfläche mittels eines fokussierten Elektronenstrahls. Die hochenergetischen Elektronen des abtastenden, primären Strahls dringen in die Probe ein und treten in Wechselwirkung mit den Probenatomen. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Probe sind zwei Arten der Wechselwirkung zu unterscheiden: In den oberen Nanometern werden relativ energiearme Sekundärelektronen herausgeschlagen, in größerer Tiefe (bis  $\mu\text{m}$ ) werden die Primärelektronen zurückgestreut. Die von der Probe kommenden Elektronen können aufgrund ihrer unterschiedlichen Energie voneinander getrennt detektiert werden. Die Sekundärelektroden bilden dabei die Topographie des Objektes ab und die Rückstreuielektronen den Materialkontrast (Röper, 2010).



### **6.1.9.2.1 NanoSEM – Nano Scanning Electron Microscope**

Die NanoSem-Untersuchungen wurden am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der Bauhaus Universität Weimar (D) mit einem FEI Nova NanoSEM 230 durchgeführt, Abbildung 55.



Abbildung 55: NanoSEM, Bauhaus Universität Weimar

Durch geringere Beschleunigungsspannungen können höhere Auflösungen und geringere Aufladungserscheinungen erzielt werden. Arbeiten mit Niedrigvakuum ermöglicht die Untersuchung feuchter Proben.

### **6.1.9.2.2 ESEM – Environmental Scanning Electron Microscope**

Die ESEM-Untersuchungen wurden am Institut für Elektronenmikroskopie und Feinstrukturforchung (FELMI) der TU Graz und des Zentrums für Elektronenmikroskopie (ZFE) Graz (A) mit einem ZEISS Ultra 55 - Field Emission Scanning Electron Microscope durchgeführt, Abbildung 56.



Abbildung 56: ZEISS Ultra 55 (Quelle: Zeiss Deutschland, [www.zeiss.de](http://www.zeiss.de))

Das ESEM ermöglicht es, den Druck in der Probenkammer zu erhöhen. Dadurch ist es möglich, Untersuchungen an feuchten bzw. feuchtigkeitsenthaltenden Proben ohne Strukturveränderungen durchzuführen. Damit hohe Strahlströme mit hohen Stromdichten zur Abbildung erzeugt werden, sind sehr hohe Feldstärken erforderlich. Diese erreicht man mit einer Feldemissionskathode, die aus einem gebogenem Wolframdraht besteht, auf dem ein Wolframkristall in Orientierung mit sehr feiner Spitze aufgebracht wird (ZFE Graz, 2015).

#### **6.1.9.2.3 TEM – Transmission Electron Microscopy**

Bei einem TEM wird der Strahl aus Elektroden durch eine elektrisch leitende Kathode geleitet. Die Kathode hat die Form einer dünnen Nadel und wird vom Stromfluss stark aufgeheizt. An der korrespondierenden Anode liegt Hochspannung an, dass ein Elektronenfluss von der Kathode zur Anode ermöglicht. Je höher die angelegte Spannung ist, umso höher ist auch das Auflösungsvermögen bis hin zu 0,2 - 0,3 nm. Die Anode hat an ihrem Boden ein Loch, durch das die beschleunigten Elektronen austreten können und sich ihren Weg durch das Gerät zum Präparat bahnen. Das Prinzip ähnelt einem Lichtmikroskop. Der gebündelte Elektronenstrahl fließt durch das zu mikroskopierende Präparat hindurch und wird leicht abgelenkt. Je stärker die Elektronendichte des Atoms ist, auf das der Strahl trifft, desto stärker wird er abgelenkt. Nach dem die Elektronen das zu untersuchende Objekt passieren, werden sie von einem Objektiv eingefangen, wodurch ein Bild entsteht (Müller, 2015).

Die TEM-Untersuchungen wurden am Zentrum für Medizinische Forschung (ZMF), Medizinische Universität Graz (A) mit einem FEI Tecnai 20 durchgeführt, Abbildung 57.



Abbildung 57: TEM FEI Tecnai 20

### **6.1.9.3 *Probenvorbereitung***

Für Untersuchungen unter den Mikroskopen wurden die Suspensionen mit einer Pipette auf den Probenträger aufgetragen und in das Mikroskop eingesetzt. Um zu vermeiden, dass die Dichte der Montmorillonit-Lamellen aufgrund des Feststoffgehaltes in den Bildern der Mikroskope zu hoch war, wurden die Suspensionen mit Wasser bzw. Isopropanol verdünnt.

Bei Feststoffproben wurde der mit einer haftenden Folie bedeckte Probenträger direkt in die Probe gedrückt und in den Probenhalter des Mikroskops eingesetzt.

### **6.1.9.4 *Elektronenmikroskopische Bestimmung des Lamellendurchmessers und der Lamellendicke***

Ting, Fasulo & Rodgers (2010) untersuchten die Wirkung von Scherbeanspruchung auf das aspect-ratio  $a$  von Montmorillonit-Lamellen mittels AMF (atomic force microscopy). Sie verwendeten Cloisite® Na<sup>+</sup>, ein natürlicher Natrium-Bentonit, der dem Produkt Cloisite® 20 entspricht, das jedoch zusätzlich

durch quartäre Ammoniumsalzen organisch modifiziert wurde. Die Dispergierung fand in deionisiertem Wasser bzw. Toluol statt. Die Delamellierung der Schichtpakete und der Eintrag von Scherkräften erfolgten mittels Ultraschallstab zur Exfolierung. Daraus ergaben sich große Spannweiten des aspect-ratios  $a$  bei Cloisite® Na<sup>+</sup> bzw. Cloisite® 20, die von 180 – 2.900 nm bzw. von 192 – 2.800 nm reichen. Mehr als 40 % der Cloisite® Na<sup>+</sup>-Lamellen und 77 % der Cloisite® 20 - Lamellen weisen ein aspect-ratio  $a$  von mehr als 1.000 auf. Neben dem Ultraschall verwendeten sie einen nicht weiter beschriebenen hochscherenden mechanischen Homogenisierer, mit dem das Cloisite® Na<sup>+</sup> 8 h bei 12.000 min<sup>-1</sup> homogenisiert wurde. Das Ergebnis war eine Zerstörung der Lamellen und somit eine Verringerung des aspect-ratios  $a$  auf 200 – 300.

Eine Zerstörung der Lamellen des Montmorillonites aus der Lagerstätte „Serra Narbonis“ und somit eine Verringerung des aspect-ratios  $a$  durch den Eintrag hoher Scherkräfte mit dem Technikums-Rührwerk und Dissolver bei annähernd  $n_{TR\_DISS} = 12.000 \text{ min}^{-1}$  konnte in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden.

Problematisch ist die genaue Abgrenzung von Anfang und Ende der biegsamen und in der Suspension knäuelartig auftretenden Lamellen, vor allem dann, wenn sie sich bei dünnen Schichtpaketen überlappen, Abbildung 58 a, b, Abbildung 59.

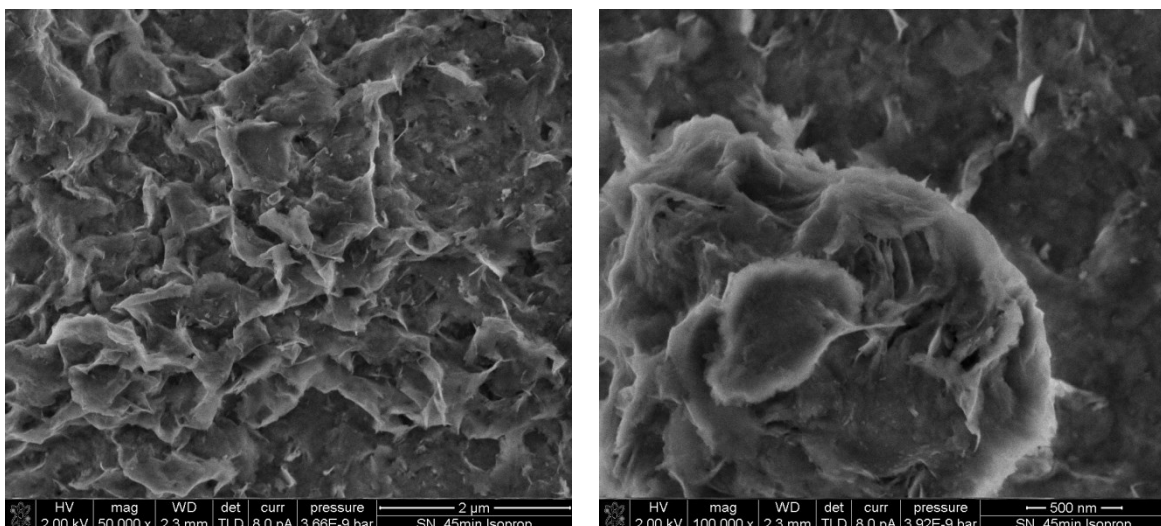


Abbildung 58 a und b: NanoSEM-Aufnahmen von Montmorillonit-Lamellen der Lagerstätte „Serra Narbonis“ nach 45-minütiger Rührzeit mit dem Technikums-Rührwerk (siehe Kapitel 6.1.9.1)

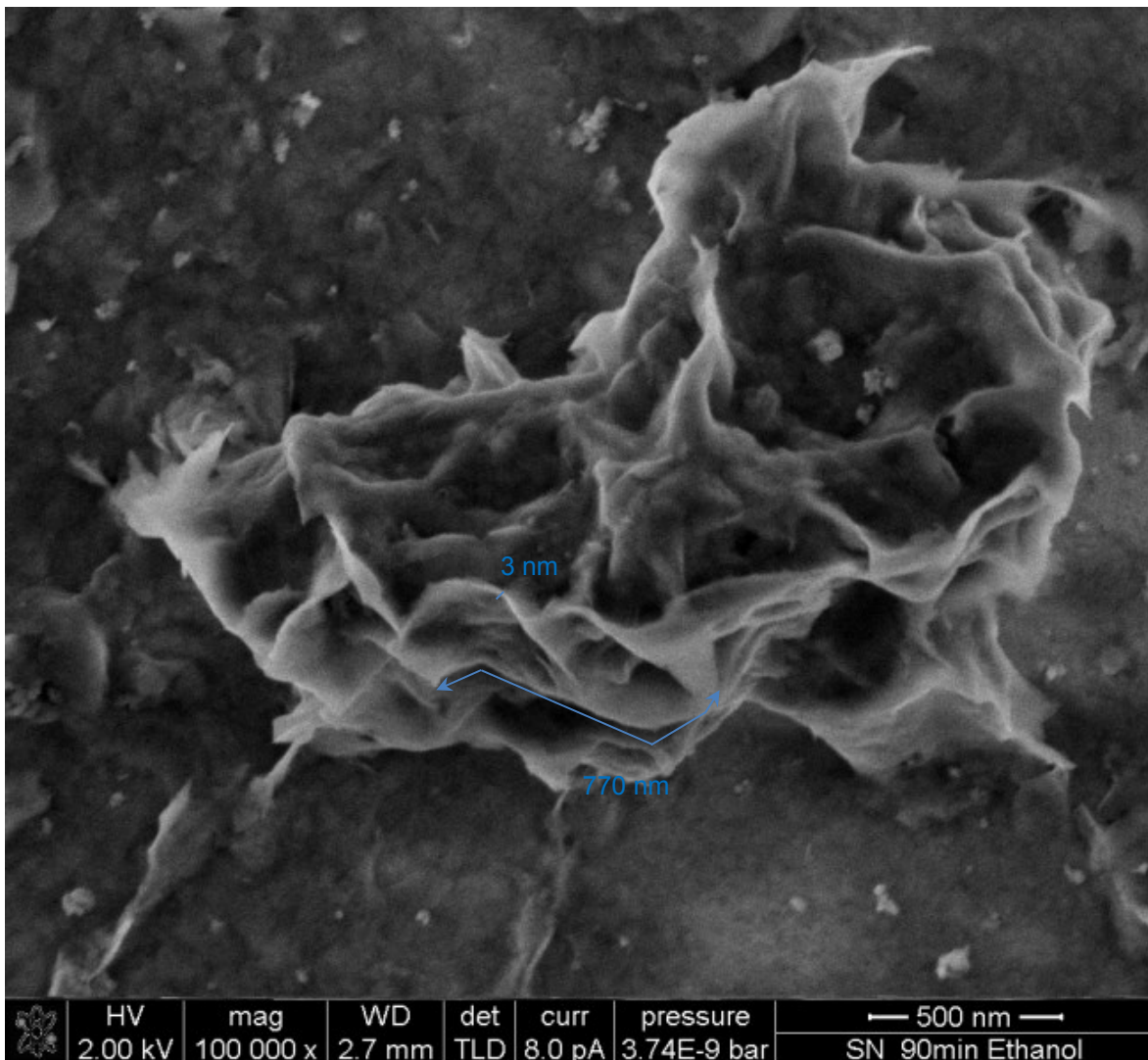


Abbildung 59: NanoSEM-Aufnahmen von Montmorillonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ gemäß Kapitel 6.1.9.1 nach 90-minütiger Rührzeit mit dem Technikums-Rührwerk

Bei den in Abbildung 59 ausgewiesenen Längenangaben der Lamellen handelt es sich offensichtlich um den kleineren Durchmesser, wenn man sich die Lamelle schematisch pseudo-hexagonal vorstellt. Eine exakte Bestimmung der Schichtdicke ist mittels des Einsatzes von TEM und ESEM nicht möglich. Die Kanten der Montmorillonit-Lamellen können unter dem Einfluss der Kathodenstrahlung teilweise aufgeladen werden und werden anschließend auf den Bildschirmen der Auswerteeinheiten leicht verschwommen bis stark verzerrt dargestellt. Zusätzlich werden scharf angezeigte Kanten bei niedriger

Vergrößerung durch das gerätespezifische Erreichen der Auflösungs- und Vergrößerungsgrenze des Mikroskops bei starken Vergrößerungen generell sehr unscharf und mit niedrigen Kontrasten dargestellt, Abbildung 60.

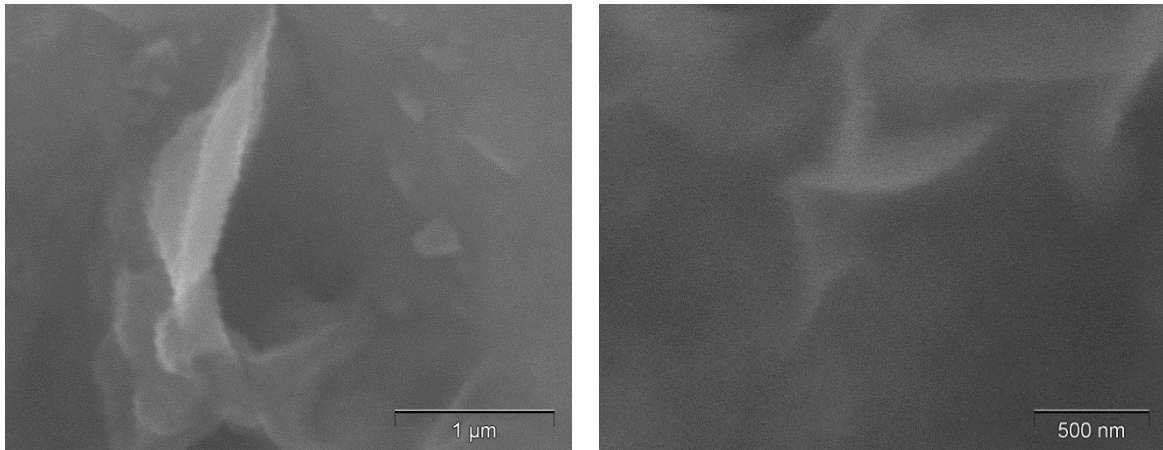


Abbildung 60 a und b: ESEM-Aufnahmen, die die Effekte von Aufladungen und maximaler Auflösung von Montmorillonit-Lamellen des alkalisch aktivierten Bentonites der Lagerstätte „Serra Narbonis“ zeigen (siehe Kapitel 6.1.8.3)

In den folgenden Untersuchungen, Abbildung 61 bis Abbildung 63, wurden Lamellendurchmesser  $l_{\max}$  und Lamellendicke  $d_s$  zur Berechnung des aspect-ratios  $a$  der „Serra Narbonis“ Montmorillonit-Lamellen nach der Delamellierung unter den in Kapitel 6.1.8.3 genannten Bedingungen ausgemessen.

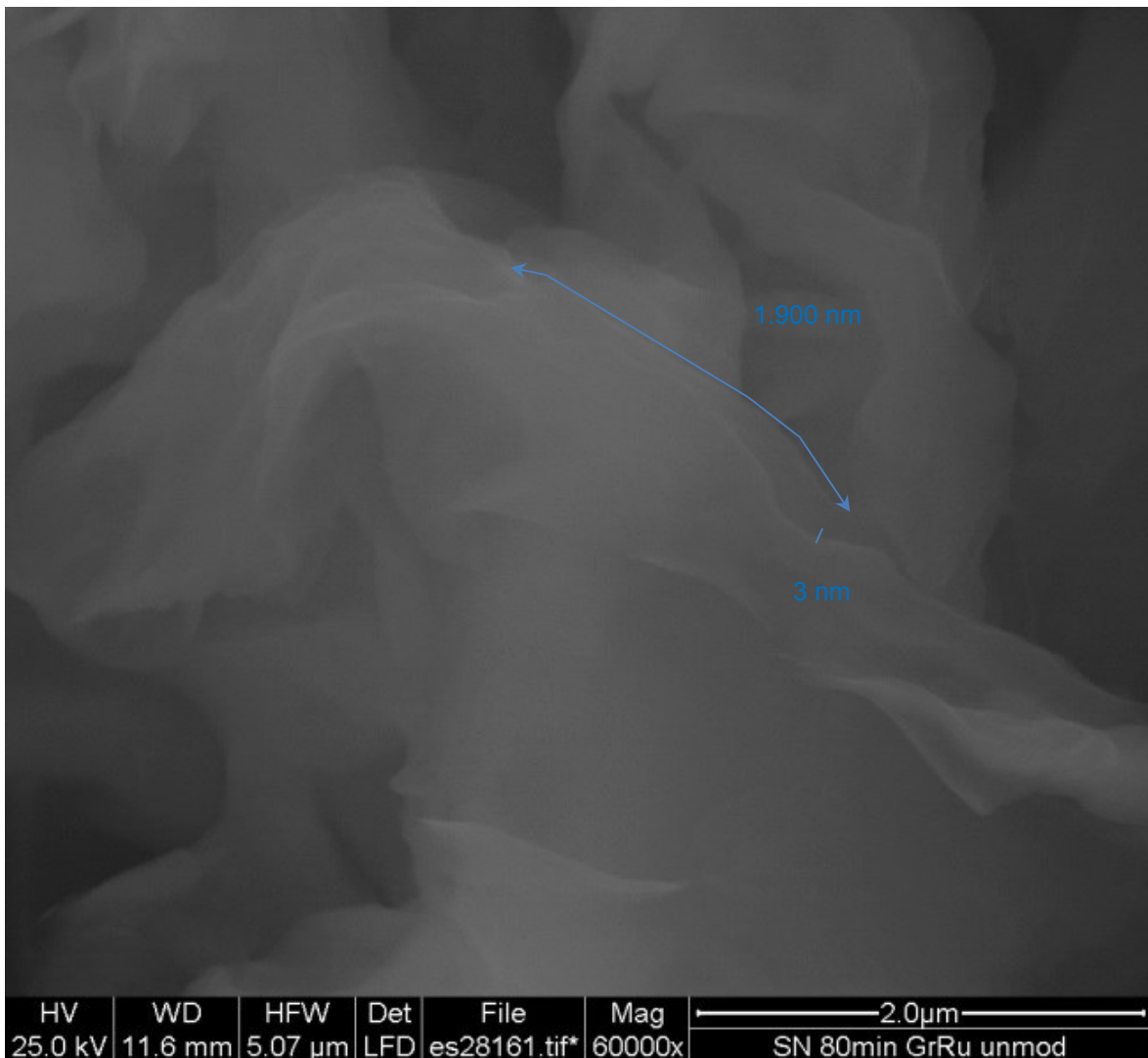


Abbildung 61: ESEM-Aufnahme von Montmorillonitlamellen des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“

Aus den in Abbildung 61 ausgewiesenen Messungen ergibt sich ein aspect-ratio  $a \approx 630$  ( $l_{\max} = 1.900 \text{ nm}$  zu  $d_s = 3 \text{ nm}$ ). Würde man die ermittelten Werte aus Abbildung 59 zugrunde legen, dann errechnen sich aspect-ratios  $a = 260 \dots 630$ .



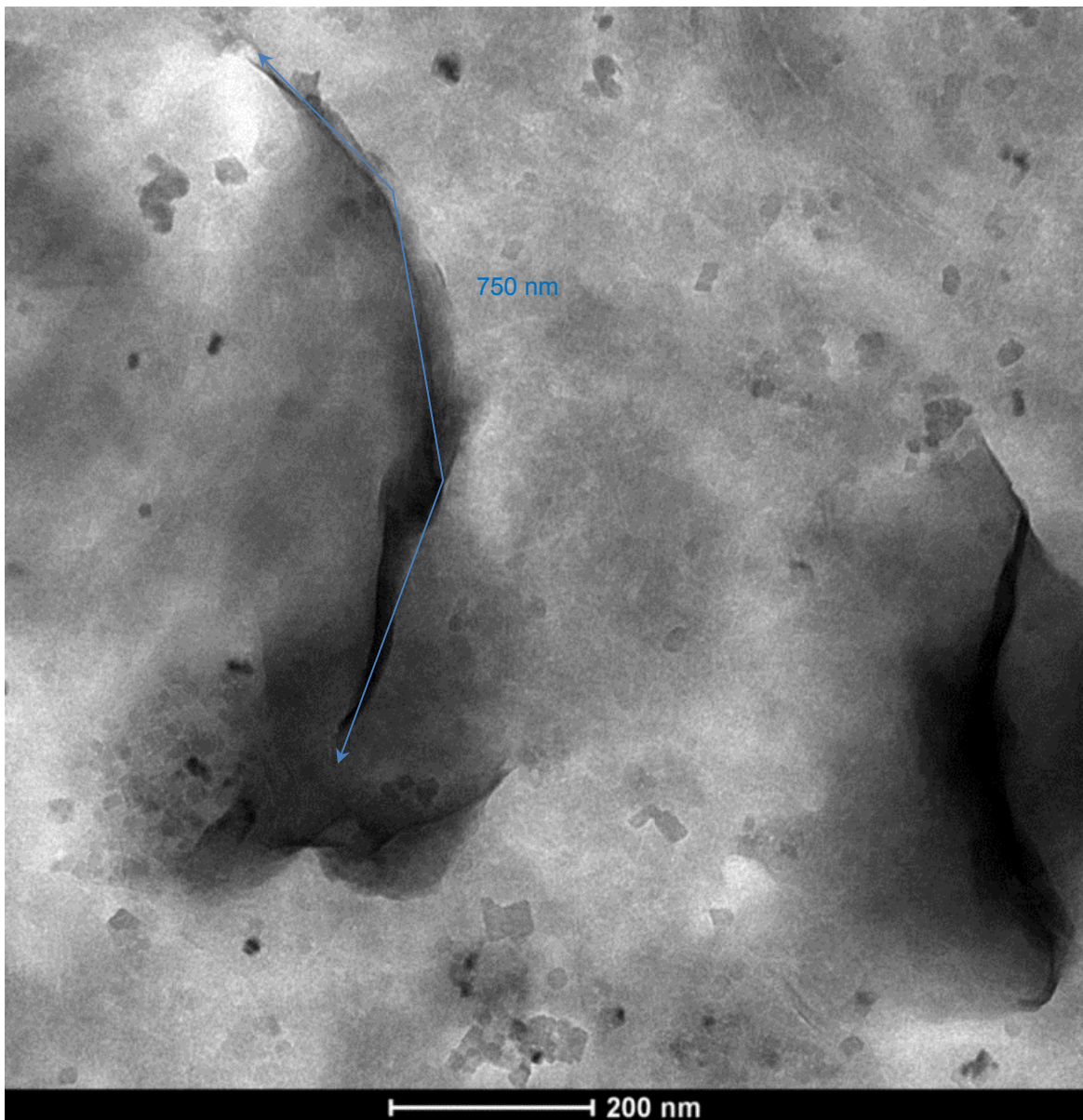


Abbildung 62: TEM-Aufnahme von Montmorillonitlamellen des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“

Es wird angenommen, dass es bei dieser Abmessung wiederum um den kleineren Durchmesser handelt, wenn man sich die Lamelle schematisch pseudohexagonal vorstellt.



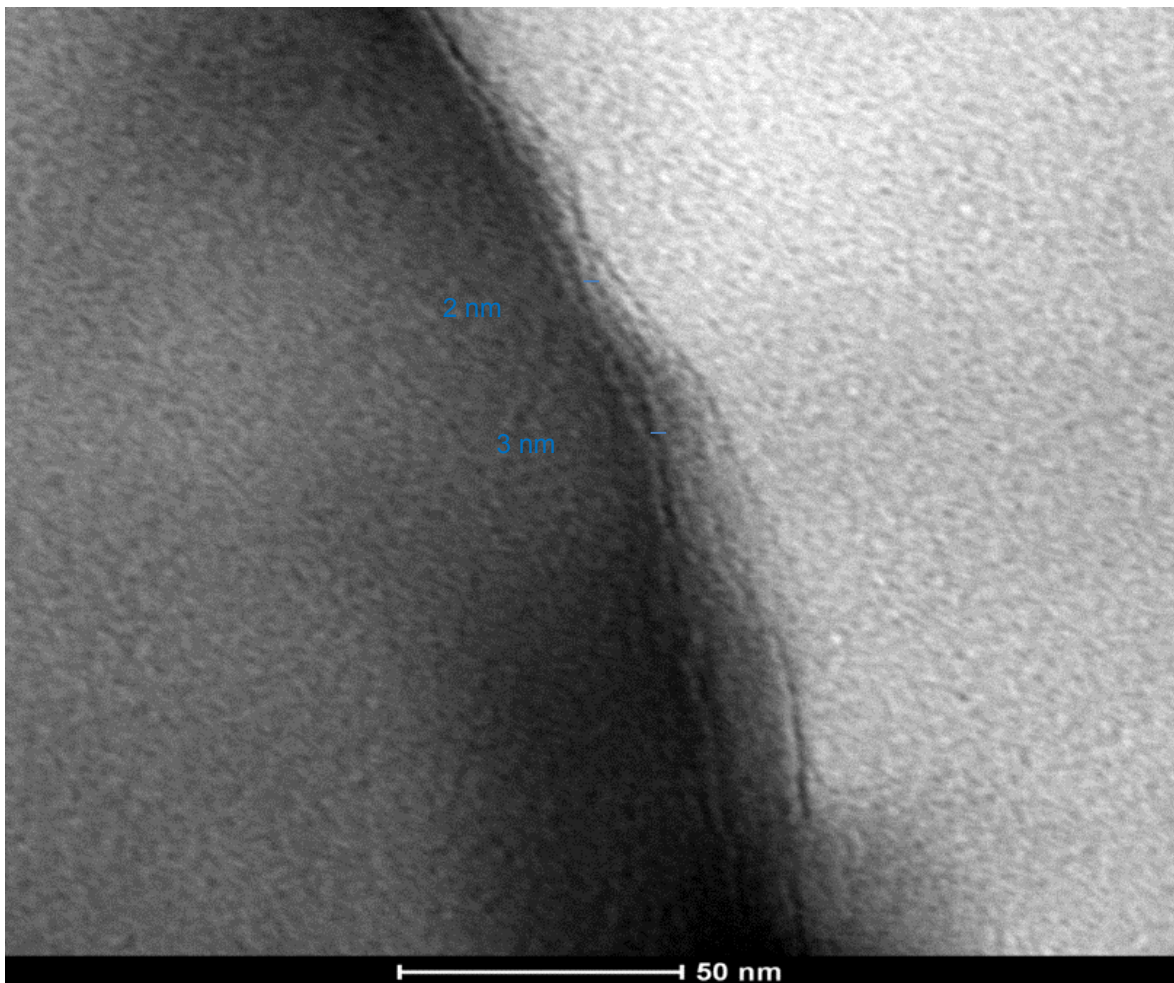


Abbildung 63: TEM-Aufnahme des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“

In der TEM-Aufnahme der Abbildung 63 ist ein Montmorillonit-Schichtpaket aus 5 Einzellamellen erkennbar. Legt man die Lamellenabmessungen ( $l_{\max} = 750 \text{ nm}$ ) der Abbildung 62 zu Lamellendicken von  $d_s = 2 \dots 3 \text{ nm}$  der Abbildung 63 zugrunde, dann errechnet sich ein aspect-ratio-Bereich  $a = 250 \dots 360$ .

## 6.2 Ausreinigung

Die nicht lamellenförmigen und nicht organophil aktivierbaren Begleitminerale der Bentonite entsprechen nicht dem vorgegebenen anwendungstechnisch relevanten Anforderungsprofil und sind so weit es aufbereitungstechnisch möglich ist, abzutrennen. Dafür wurde eine in Abbildung 64 gezeigte mobile Hydrozyklon-Versuchsanlage der Fa. FLSmidth Krebs GmbH verwendet, die einen besseren Trennschritt und eine einfachere Wertstoffgewinnung versprach, als die Verwendung von Zentrifugen.

### 6.2.1 Ausreinigung der Suspension aus alkalisch aktiviertem Bentonit

Um eine Trennung der Mineralphasen in diesem Feinstbereich überhaupt durchführen zu können, ist eine Verdünnung der zuvor, im Zuge des Delamellierungsschrittes hergestellten Suspension zwingend notwendig. Aus Versuchen mit Feststoffgehalten  $m_G = 5,5 - 6,0$  m% ergab sich, dass für einen ausreichenden Trennschnitt die Verdünnung auf einen Feststoffgehalt  $m_G = 0,5 - 0,8$  m% notwendig war, um die interaktiven Wechselwirkung der alkalisch aktivierten Montmorillonit-Lamellen so weit zu reduzieren, dass eine Trennung stattfinden konnte. Die Verdünnung erfolgte mit Leitungswasser. Die Anlage wurde mit einem Betriebsdruck  $p = 3,5 - 4,5$  bar und bei einer Suspensions-Temperatur von  $T_s = 21$  °C betrieben.

Für eine 0,5 m%ige Suspension wurden folgende Volumenströme gemessen:

Überlaufvolumenstrom  $V_{\text{ÜL}} = 0,036$  l/sec (0,49 m% Feststoff)

Unterlaufvolumenstrom  $V_{\text{UL}} = 0,014$  l/sec (0,58 m% Feststoff)

Verhältnis der Volumenströme  $V_{\text{ÜL}} : V_{\text{UL}} = 72 : 28$



Abbildung 64: Hydrozyklon während der Ausreinigung der Bentonitsuspension mit gut erkennbarem, deutlich eingetrübten Überlaufvolumenstrom (~ 70 Vol-%) und Unterlaufvolumenstrom (~ 30 Vol-%)

Der Unterlauf wurde zur Steigerung des Produktausbringens 7 Mal nachgereinigt.

Die prozesstechnische Kontrolle des Ausreinigungsgrades erfolgte zunächst über die Sedimentation im Imhoff-Trichter. Der Trichter wurde bis zur 1.000 ml Marke mit der Suspension des Überlaufes aufgefüllt und das Sedimentationsverhalten nach einer Zeit  $t_{\text{sed}} = 20$  min begutachtet. Wurde im Konus des Imhoff-Trichters kein Sediment beobachtet, dann konnte dies als Zeichen einer nach dem Stand der Technik ausreichenden Abtrennung der Begleitminerale interpretiert werden, Abbildung 65.

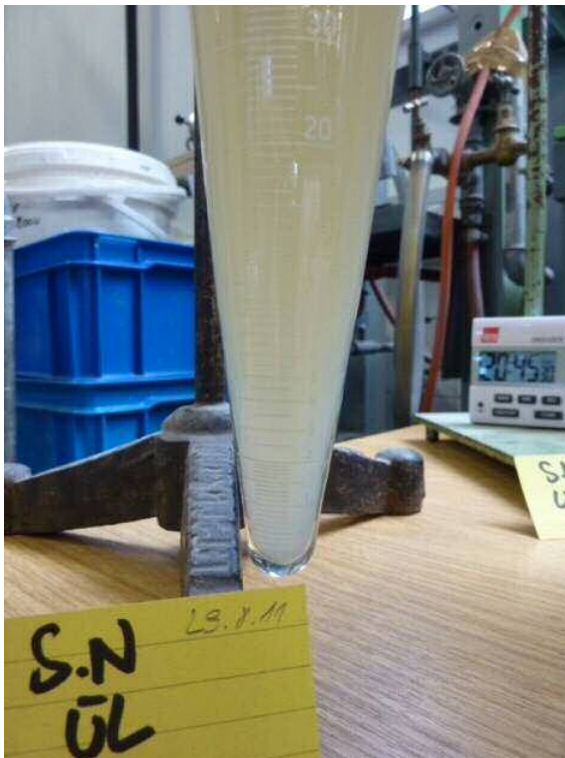


Abbildung 65: Überlauf des Hydrozyklons nach 20 min Sedimentationszeit im Imhoff-Trichter

### 6.2.2 Ausreinigung der Suspension aus alkalisch und organophil aktiviertem Bentonit

Die organophile Aktivierung verringert die interlamellaren Wechselwirkungen. Daraus konnte die Möglichkeit abgeleitet werden, den Feststoffgehalt  $m_G$  zu erhöhen und das Suspensionsvolumen aus verarbeitungstechnisch positiv zu bewertenden Gründen zu reduzieren. Ein Feststoffgehalt  $m_G = 0,8 \text{ m\%}$  erwies sich für dieses Produkt als geeignet.

Für die 0,8 %igen Suspensionen mit DDAC, BDSACH und OA wurden folgende Volumenströme ermittelt.

DDAC:	Überlauf-Volumenstrom $V_{\text{ÜL}} = 0,060 \text{ l/sec}$
	Unterlauf-Volumenstrom $V_{\text{UL}} = 0,028 \text{ l/sec}$
	Verhältnis der Volumenströme $V_{\text{ÜL}} : V_{\text{UL}} = 68 : 32$
BDSACH:	Überlaufvolumenstrom $V_{\text{ÜL}} = 0,065 \text{ l/sec}$

Unterlaufvolumenstrom  $V_{UL} = 0,024 \text{ l/sec}$

Verhältnis der Volumenströme  $V_{ÜL} : V_{UL} = 73 : 27$

OA: Überlauf-Volumenstrom  $V_{ÜL} = 0,056 \text{ l/sec}$

Unterlauf-Volumenstrom  $V_{UL} = 0,028 \text{ l/sec}$

Verhältnis der Volumenströme  $V_{ÜL} : V_{UL} = 66 : 34$

Eine konstante Einstellung des Betriebsdrucks war aufgrund des regelmäßigen Ausschlages am Manometer durch die Membranpumpe nicht möglich. Der Betriebsdruck betrug 4,0 – 4,5 bar.

## 6.2.3 Ergebnisse der Ausreinigungsversuche

### 6.2.3.1 Alkalisch aktivierter Bentonit

Bentonite gelten als schwer auszureinigen, da sich viele der üblichen Begleitminerale in ihren physikalischen Eigenschaften nicht genügend von denen des Montmorillonites unterscheiden. Dies gilt besonders dann, wenn es sich um Tonminerale oder solche mit Partikelgrößen im Bereich der Montmorillonite handelt. Trotzdem konnten für den Bentonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ über den Unterlauf des Hydrozyklons Begleitminerale mit einem Masseausbringen von 8,39 m% bezogen auf die Trockenmasse Bentonit ausgetragen werden, Tabelle 26.

	Trockenmasse $m_{TR}$ [g]	Masseausbringen [m%]
Aufgabe	515,52	100
Überlauf	472,27	91,61
Unterlauf (Begleitminerale)	43,25	8,39

Tabelle 26: Tabellarische Darstellung der Masseausbringenswerte der Zyklonierungsprodukte und der Aufgabe

Dieses Ergebnis korrespondiert gut mit den analytisch ermittelten 9,9 m% (Ohrdorf, 2010) an Begleitmineralen und bestätigt die Richtigkeit der Auswahl des Rohgutes hinsichtlich gut ausreiner Begleitminerale, der Wahl des Hydrozyklons Typ UO.5-1444 und der Effizienz der bei den Versuchen ermittelten prozesstechnischen Parameter.

#### **6.2.3.1.1 Alkalisches und organophil aktivierter Bentonit**

Als qualitativer Nachweis und ergänzend zu der quantitativen Bestimmung gemäß Kapitel 6.2.3.1 wurden Untersuchungen unter dem ESEM-Mikroskop durchgeführt, Abbildung 66 und Abbildung 67.

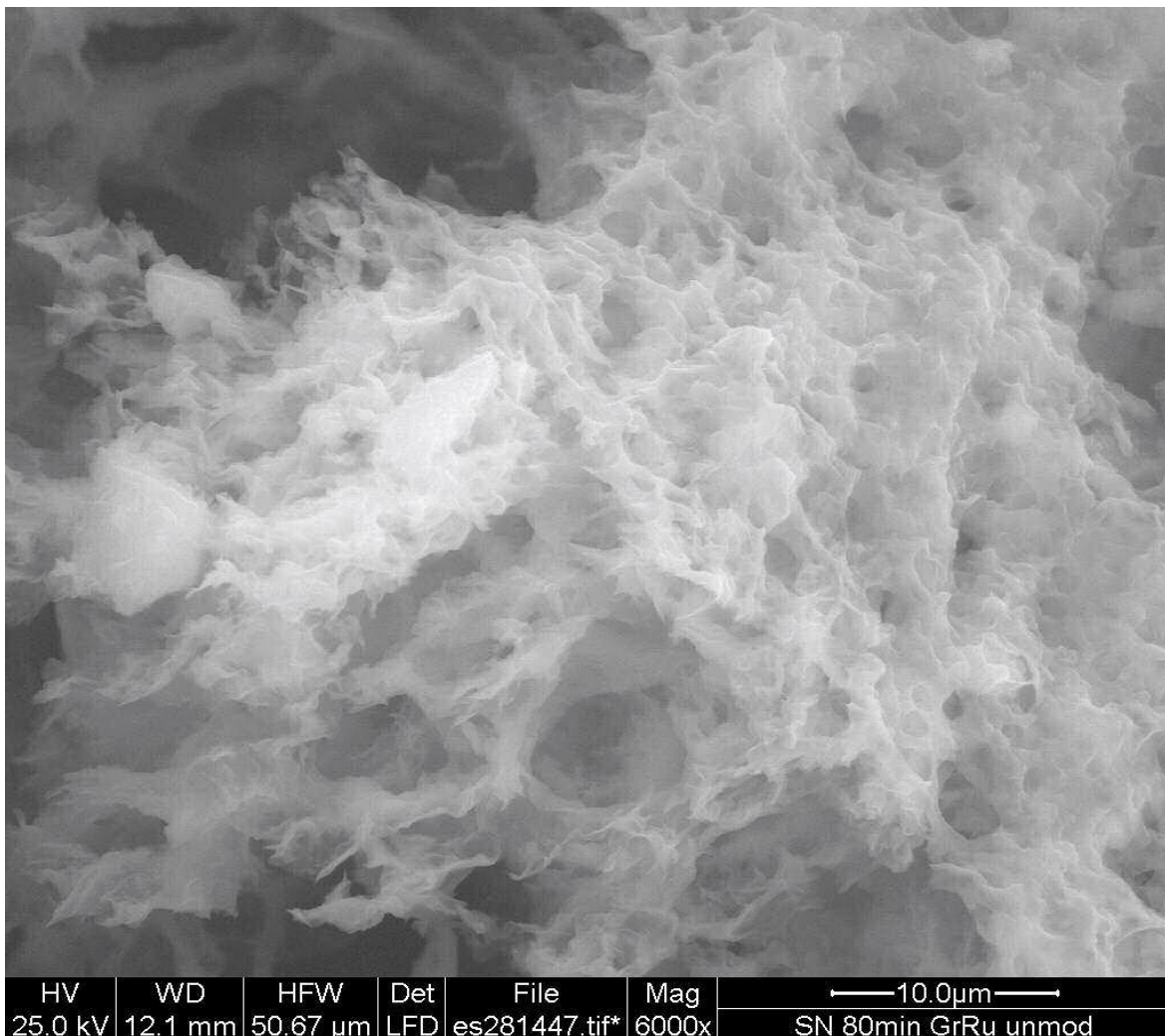


Abbildung 66 : ESEM-Aufnahme des Hydrozyklon-Überlaufs des alkalisch und organophil aktivierten und ausgereinigten Bentonites „Serra Narbonis“



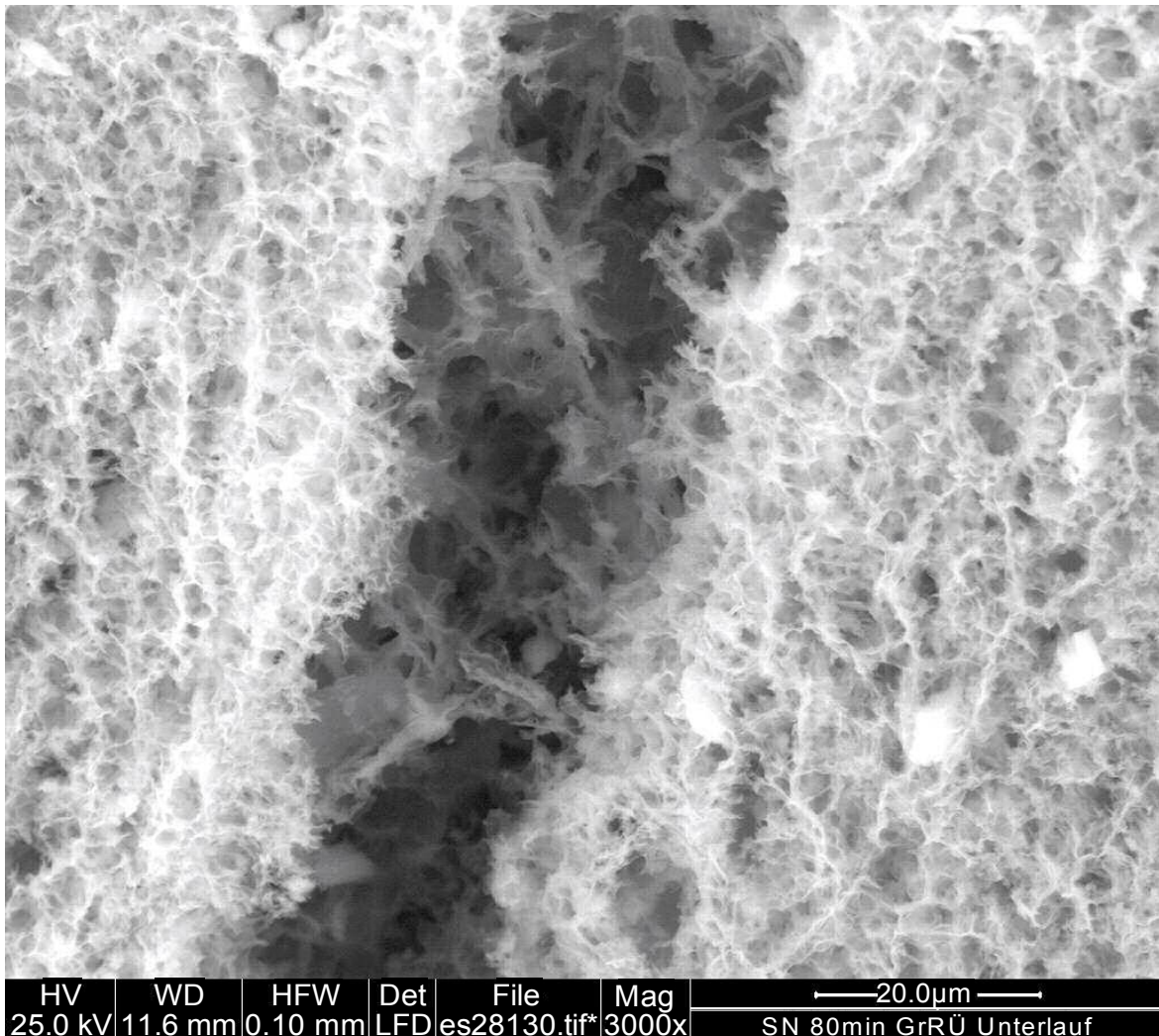


Abbildung 67: ESEM-Aufnahme des Hydrozyklon-Unterlaufs des alkalisch und organophil aktivierten und ausgereinigten Bentonites „Serra Narbonis“

In Abbildung 66 (Überlauf) sind außer den Montmorillonit-Lamellen keine weiteren Begleitminerale erkennbar, die sich in Menge und Partikelgröße anwendungstechnisch negativ auswirken würden. Dagegen sind in Abbildung 67 (Unterlauf) deutlich hellere Flecken mit höherer Rückstreuung und kantigem Habitus als Begleitminerale in einer Matrix aus Montmorillonit-Lamellen wahrnehmbar.

Zusätzlich wurden zur Kontrolle der Güte der Ausreinigung die Korngrößenverteilung mit einem Nanoparticle Size Analyzer 90plus (mit DLS,

Dynamic Light Scattering) von der Fa. Brookhaven Instruments am Institute for Mineralogy and Crystallography Sofia, Bulgarian Academy of Sciences bestimmt.

Die beiden nachfolgend ausgewiesenen Diagramme zeigen den Überlauf (Diagramm 20) und den Unterlauf (Diagramm 21) der Hydrozyklonierung mit der in Kapitel 6.1.1.1 hergestellten und anschließend gem. Kapitel 6.2.1 ausgereinigten Suspension.

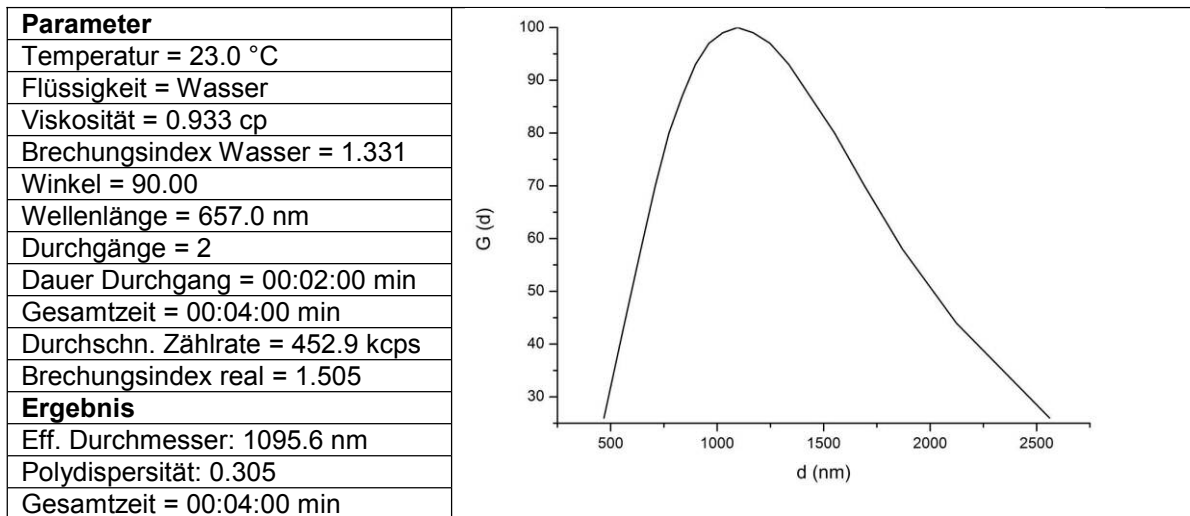


Diagramm 20: Häufigkeitsverteilung - Überlauf des Hydrozyklons (0,492 m% Feststoffgehalt) einer Probe des alkalisch aktivierten „Serra Narbonis“-Bentonites

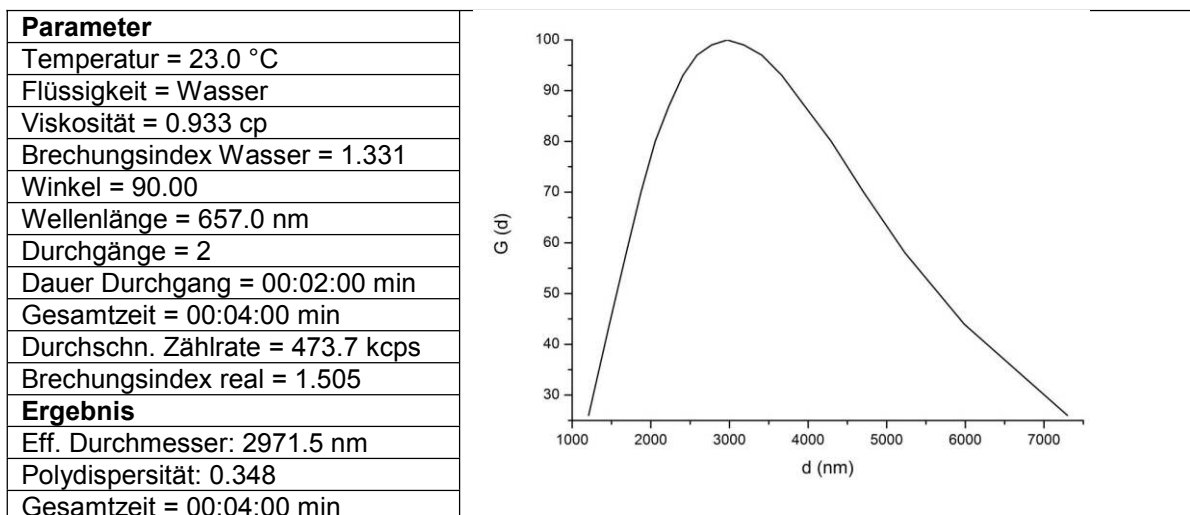


Diagramm 21: Häufigkeitsverteilung - Unterlauf des Hydrozyklons (0,578 m% Feststoffgehalt) einer Probe des alkalisch aktivierten „Serra Narbonis“-Bentonites



Das DLS-Verfahren ermittelt einen effektiven Durchmesser der Partikel für den Überlauf von 1.095,6 nm und für den Unterlauf von 2.971,5 nm. Die Partikelgrößenverteilung aus Diagramm 20 liefert einen Hinweis, dass die Suspension des Überlaufs nach der Ausreinigung mit dem Hydrozyklon eine maximale Korngröße von 2.500 nm aufweist und somit eine Trennung bei einem Trennschnitt von etwa 3.000 nm gemäß Herstellerangaben erfolgt.

## **6.3 Entwässerung der Suspension aus alkalisch und organophil aktiviertem Bentonit**

### **6.3.1 Untersuchungen zum Dekantationsverhalten**

Die Ziele der Sedimentationsversuche waren, einerseits die Menge der abgesetzten Begleitminerale in der Sedimentationszone am Boden des Imhoff-Trichters als vorbereitenden Schritt für die Ausreinigung mit dem Hydrozyklon zu erkennen, und andererseits die Zeit zu bestimmen, in der sich der darüber befindliche Suspensionshorizont mit Montmorillonit absetzt und sich darüber eine Klarwasserzone ausbildet.

Die Sedimentation ist ein Prozess zur Trennung eines dispersen Systems unter der Wirkung des Schwerkräftfeldes. Voraussetzung hierfür ist ein Dichteunterschied zwischen flüssiger Phase  $\rho_{fl}$  und fester Phase  $\rho_F$ :

$$\rho_F > \rho_{fl} \quad [30]$$

Die einzelnen Teilchen haben eine unterschiedliche Absetzgeschwindigkeit, die von der Dichte und bei gleicher Dichte vor allem von der Teilchengröße abhängt (Luckert, 2004).

Die Sedimentationsversuche wurde in einem Imhoff-Trichter durchgeführt.

### **6.3.1.1 Probenaufbereitung**

Als Ausgangsproben für alle Sedimentationsversuche wurde der jeweilige Über- bzw. Unterlauf des Hydrozyklons verwendet, vor der Aufgabe in den Imhoff-Trichter wurden diese mit dem Technikums-Rührwerk nochmals homogenisiert.

### **6.3.1.2 Besonderheiten des Sedimentationsverhaltens von Bentonit-Suspensionen**

Im Idealfall bildet sich im oberen Bereich des Imhoff-Trichters eine Klarwasserzone, in der die Bedingungen der Einzelteilchensedimentation vorherrschen. Darunter befindet sich, bedingt durch eine höhere Feststoffkonzentration, eine gegen die Klarwasserzone abgegrenzte Sedimentationszone. Die Partikel, aber auch Agglomerate und Flocken sedimentieren in dieser Zone gegen die viskositätsbedingten Widerstandskräfte der Flüssigkeit. Hier wird der Zustand der Zonensedimentation angestrebt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich alle Partikel unabhängig von ihrer Größe mit einer Geschwindigkeit absetzen, die nur von der örtlichen Feststoffkonzentration der Suspension abhängt (Schubert, 1984).

Hofmann & Hausdorf erkannten bereits 1945, dass dieses Verhalten nicht für den quellfähigen Bentonit gilt, der für einen anorganischen Stoff eine beachtliche Sedimentationshöhe bzw. Sedimentvolumen aufweist. So kann eine in einem Imhoff-Trichter sich selbst überlassene Suspension aus delamelliertem Montmorillonit unabhängig davon, ob alkalisch aktiviert oder organisch modifiziert, auch nach einer Standzeit von mehreren Wochen, sogar Monaten ein nahezu gleichmäßig dichtes Sediment ausbilden, das sehr scharf gegen die sich darüber befindliche Klarwasserzone abgegrenzt ist. Eine Bestätigung dieser Aussage zeigen die eigenen Versuche, Diagramm 22.

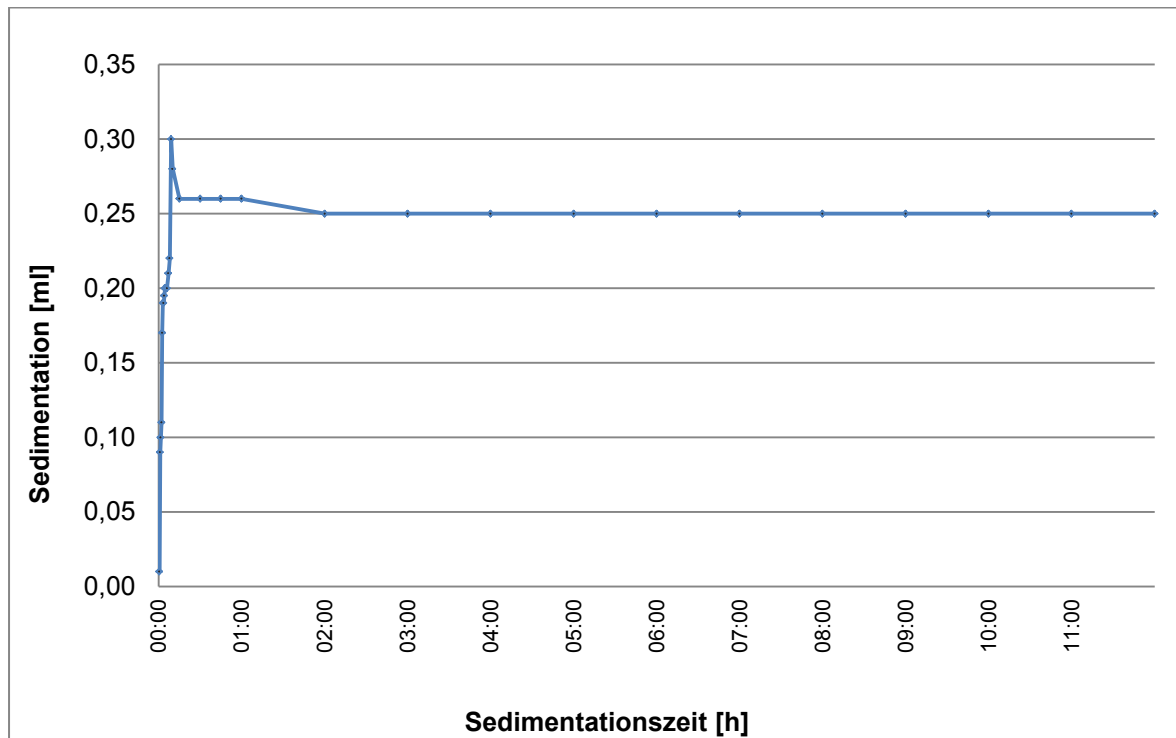


Diagramm 22: Grafische Darstellung des Sedimentationsverhaltens der Begleitminerale [ml] im Imhoff-Trichter

### **6.3.1.3 Unterschiede im Sedimentationsverhalten nach der organophilen Aktivierung**

Das Sedimentationsverhalten der mit unterschiedlichen organischen Molekülen organophil modifizierten Montmorillonite wurde beobachtet. Hierfür wurden die Überläufe der Suspensionen aus dem Hydrozyklon herangezogen.

Durch das Ausreinigen der Begleitminerale mit dem Hydrozyklon Typ UO.5-1444 kam es zu keiner Ausbildung einer Sedimentationszone am Boden des Imhoff-Trichters.

Zur genauen Bestimmung, ab wann sich ein konstantes Volumen der Suspensionszone für die Überläufe einstellt, wurden die Abnahmen der Sedimentationsvolumina in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen Diagramm 23.

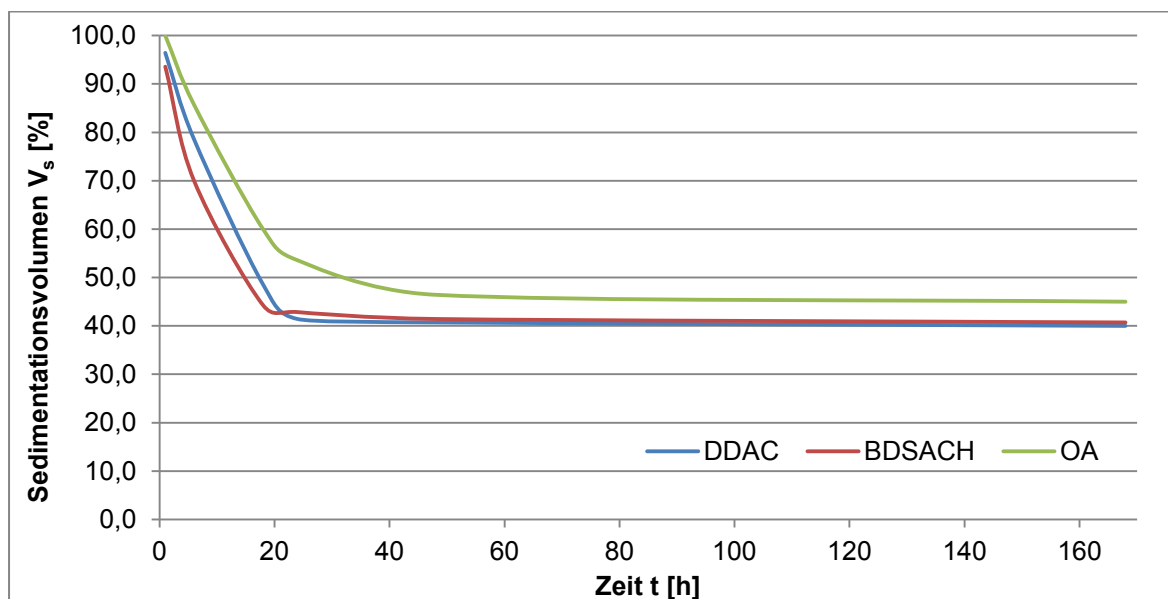


Diagramm 23: Abnahme des Sedimentationsvolumens  $V_s$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  (Krischey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015)

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen war bei DDAC und BDSACH nach etwa 25 h und bei OA nach 60 h keine weitere Sedimentation im Imhoff-Trichter zu beobachten.

Nach einer Sedimentationszeit  $t_{\text{sed}} = 500$  h wurden die Volumina der Klarwasserzone und der Suspensionszone am Imhoff-Trichter abgelesen und das Verhältnis zueinander berechnet, Tabelle 27:

Reagenz	DDAC		BDSACH		OA	
	ÜL Hydrozyklon		ÜL Hydrozyklon		ÜL Hydrozyklon	
	[ml]	[Vol.-%]	[ml]	[Vol.-%]	[ml]	[Vol.-%]
Klarwasserzone	600	60	470	59	450	45
Suspensionszone	400	40	330	41	550	55
Feststoffgehalt Aufgabe Imhoff-Trichter (= Feststoffgehalt ÜL Hydrozyklon)		0,81 m%		0,76 m%		0,78 m%
Feststoffgehalt Suspensionszone		2,03 m%		1,84 m%		1,42 m%
Erhöhung Feststoffgehalt		~ 60 %		~ 60 %		~ 50 %

Tabelle 27: Absatzverhalten des jeweils mit DDAC, BDSACH und OA organisch aktivierten Montmorillonites nach einer Sedimentationszeit  $t_{\text{sed}} = 500$  h

Die Abbildung 68 a, b und c zeigt die Ausbildung einer Klarwasserzone in scharfer Abgrenzung zum Suspensionshorizont mit Montmorillonit nach der Sedimentationszeit  $t_{\text{sed}} = 500 \text{ h}$ .

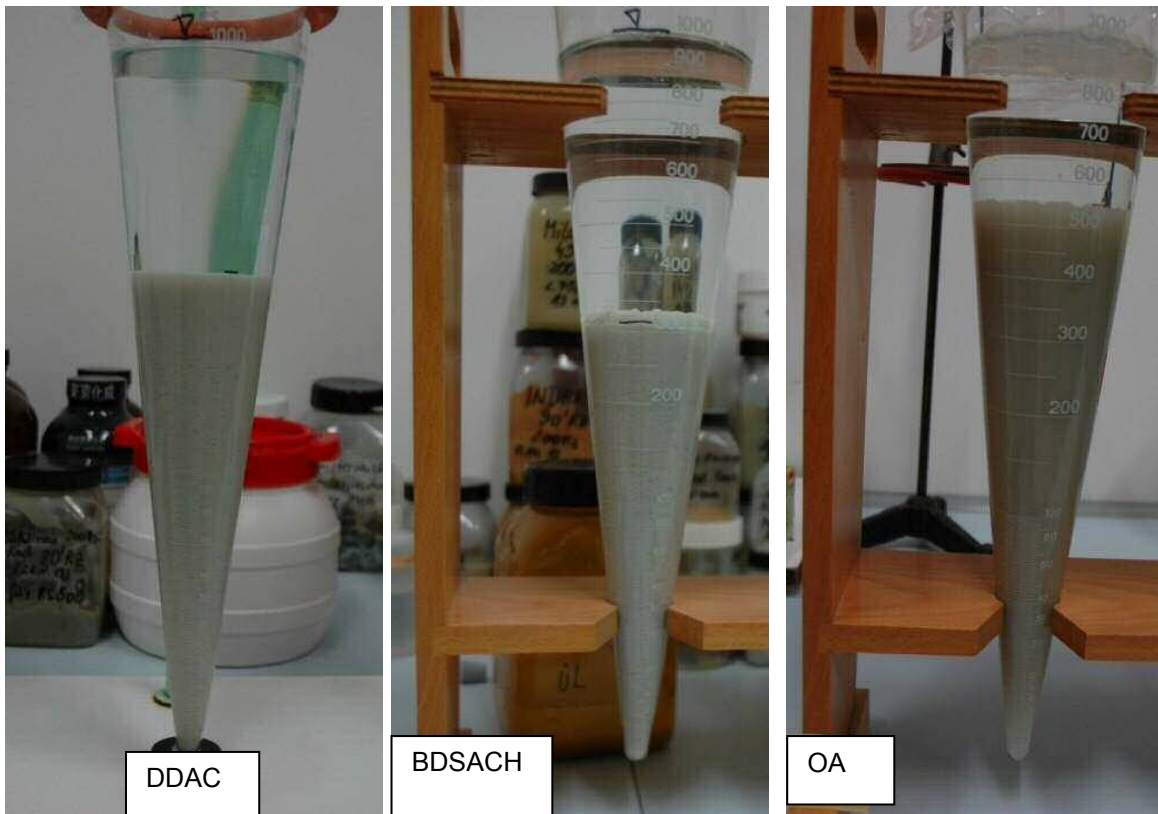


Abbildung 68 a, b und c: Klarwasser- und Suspensionshorizonte nach 500 h Standzeit bei Einsatz von DDAC (Bild links), BDSACH (Bild mittig) und OA (Bild rechts)

Die Verhältnisse der Volumina der Klarwasserzone zur Suspensionszone unterscheiden sich hinsichtlich der für die organophile Aktivierung verwendeten Reagenzien.

DDAC: 60 Vol.-% Klarwasser : 40 Vol.-% Suspensionszone,

BDSACH: 59 Vol.-% Klarwasser : 41 Vol.-% Suspensionszone,

OA: 45 Vol.-% Klarwasser: 55 Vol.-% Suspensionszone.

Während die Proben des mit verschiedenen quartären Aminen aktivierten Montmorillonites untereinander ein nahezu identisches zeitliches Sedimentationsverhalten aufweisen, und sich mit einer höheren Rate absetzen,

sedimentiert der mit der Ölsäure aktivierte Montmorillonit deutlich schlechter, was auf eine erschwerende Entwässerung hinweist.

Die aus diesen Sedimentationsversuchen mit dem Imhoff-Trichter resultierenden Absolutbeträge des Sedimentvolumens  $V_s$  und die volumenbezogenen Sedimentationsraten

$$\frac{\text{Sedimentvolumen}}{t} \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{h}} \right] \quad [31]$$

aller drei Varianten deuten bereits an dieser Stelle auf eine kaum wirtschaftlich zu betreibende mechanische Entwässerung hin (Diagramm 23). Daraus ergibt sich die qualitative Aussage einer Rangfolge:

DDAC:  $10,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

BDSACH:  $9,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

OA:  $7,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

### 6.3.2 Mechanische Entwässerung durch Filtration

#### 6.3.2.1 Versuchsdurchführung

Die Entwässerung wurde von der auf Filtrationstechnik spezialisierten Firma MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH, Aitrach (D) durchgeführt.

Die Ziele bestanden darin, durch mechanische Entwässerung mit einer Kammerfilterpresse (Eigenbau MIT) ohne Einsatz von Flockungshilfen oder anderen Filterhilfsmitteln ein Maximum des Feststoffgehaltes im Filterkuchen [m%] für eine nachfolgende thermische Trocknung zu erhalten und aus den gewonnenen prozesstechnischen Parametern abzuleiten, ob ein Filtrationsverfahren für diese Produkte technisch machbar und ökonomisch sinnvoll ist.

Das Kammerfilter-Testmodul der MIT bestand aus zwei Kammern, wobei jede Kammer einen Durchmesser  $d_K = 200 \text{ mm}$  mit einer Kammertiefe =  $16,0 \text{ mm}$  aufwies. Die Filterfläche  $A_F$  wurde mit  $0,126 \text{ m}^2$  und das gesamte

Kammervolumen  $V_K$  mit  $785 \text{ cm}^3$  angegeben. Abbildung 69 zeigt das Testmodul der verwendeten Kammerfilterpresse.

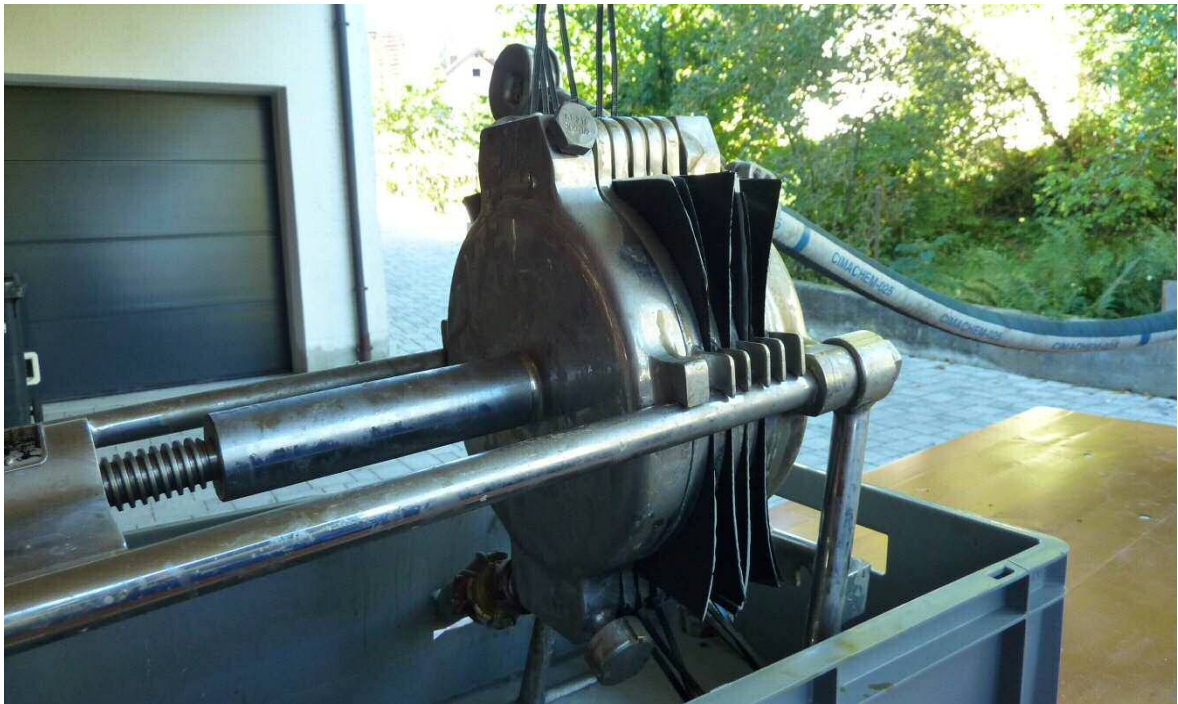


Abbildung 69: Kammerfilter-Testmodul, MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH

Die Beschickung erfolgte mit einer Druckluft-Membranpumpe. Die Fördermenge reguliert sich automatisch nach dem Kuchenwiderstand.

Für die ersten, an VDI 2762, Blatt 1 (2006) und VDI 2762, Blatt 2 (2010) angelehnten Filtrationsversuche, wurden zwischen den Filterplatten anstelle der Filtertücher Filterpapier verwendet. Dies deshalb, weil davon auszugehen war, dass handelsübliche Filtertücher die Montmorillonit-Lamellen einerseits nicht zurück halten können und es darüber hinaus nach relativ kurzer Beaufschlagungsdauer durch Anlagerung von Montmorillonit-Lamellen an das Filtergewebe ähnlich einer Tiefenfiltration zu einer Verstopfung der Poren kommen würde.

Die Papiereigenschaften waren an die in der (API Spec. 13 A, 2010) ausgewiesenen Parameter des in der Industrie für die Prüfung des Filtratvolumens von Bentonit-Suspensionen für Bohrspülungen angelehnt, Tabelle 28.

<b>Filterpapier 120 H</b>	<b>Parameter</b>
Papierfilter mit sehr dichter Faserstruktur	
Qualitativ, sehr langsam filtrierend	
<b>Flächengewicht [g·m<sup>-2</sup>]</b>	80
<b>Rückhaltebereich [µm]</b>	1 - 2
<b>Filtrationszeit pro 100 ml [s]</b>	1.200

Tabelle 28: Filterpapier 120 H für die Entwässerung im Kammerfilter-Testmodul

Nach den ersten Tests rissen die Filterpapiere in den Kammern bei einem Betriebsdruck  $p = 7$  bar am Dichtrand durch, und die Filterpresse wurde undicht. Im folgenden Filtrationsversuch wurde daher ein im Nasszustand reißfestes Filterpapier verwendet, Tabelle 29.

<b>Filterpapier 1575</b>	<b>Parameter</b>
Papierfilter, nassfest	
Qualitativ, mittelschnell filtrierend	
<b>Flächengewicht [g·m<sup>-2</sup>]</b>	90
<b>Dicke [mm]</b>	0,16
<b>Rückhaltebereich [µm]</b>	7 - 12
<b>Filtration nach Herzberg [s]</b>	170

Tabelle 29: Nassfestes Filterpapier 1575 für die Entwässerung im Kammerfilter-Testmodul

Auch bei diesem Versuch waren die Filterpapiere nach Anlegen des Betriebsdruckes  $p = 7$  bar mechanisch nicht stabil genug und rissen.

Die Lösung dieses Problems bestand nun darin, dass die Filterpapiere jeweils zwischen zwei Filtertücher zur Stabilisierung eingelegt wurden, Abbildung 70.





Abbildung 70: Zwischen den Filtertüchern eingelegtes Filterpapier in der Kammer

Ein Nachteil, der sich durch die zusätzlich eingespannten Filtertücher ergab, war eine Verringerung der Dichtheit der geschlossenen Filterzellen. Die Suspension wurde bei einem Betriebsdruck  $p \geq 7$  bar in die Kapillaren des Filtertuches gedrückt und die Filterpresse leckte (Mayer, 2014). Da die Verluste jedoch eher gering waren, konnten die Suspensionen mit den drei organophil aktivierten Bentoniten entwässert werden.

Die Betriebsdaten der Filtrationen sind in Tabelle 30 zusammengestellt.

Parameter	DDAC	BDSACH	OA
Filtrationszeit [h]	245	200	378
Aufgabe Suspension [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ]	182,63	123,90	171,13
Durchsatz Suspension [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]	0,47	0,62	0,45
Kuchendicke [mm]	16	15	15
Feststoffgehalt Filterkuchen [m%]	56,6	54,7	46,2

Tabelle 30: Betriebsdaten der Filtration der Suspensionen aus mit DDAC, BDSACH und OA organophil aktiviertem Montmorillonit

Diagramm 24, Diagramm 25 und Diagramm 26 stellt die Beschickungsraten versus Filtrationszeit  $t_f$  und Betriebsdruck  $p$  dar.

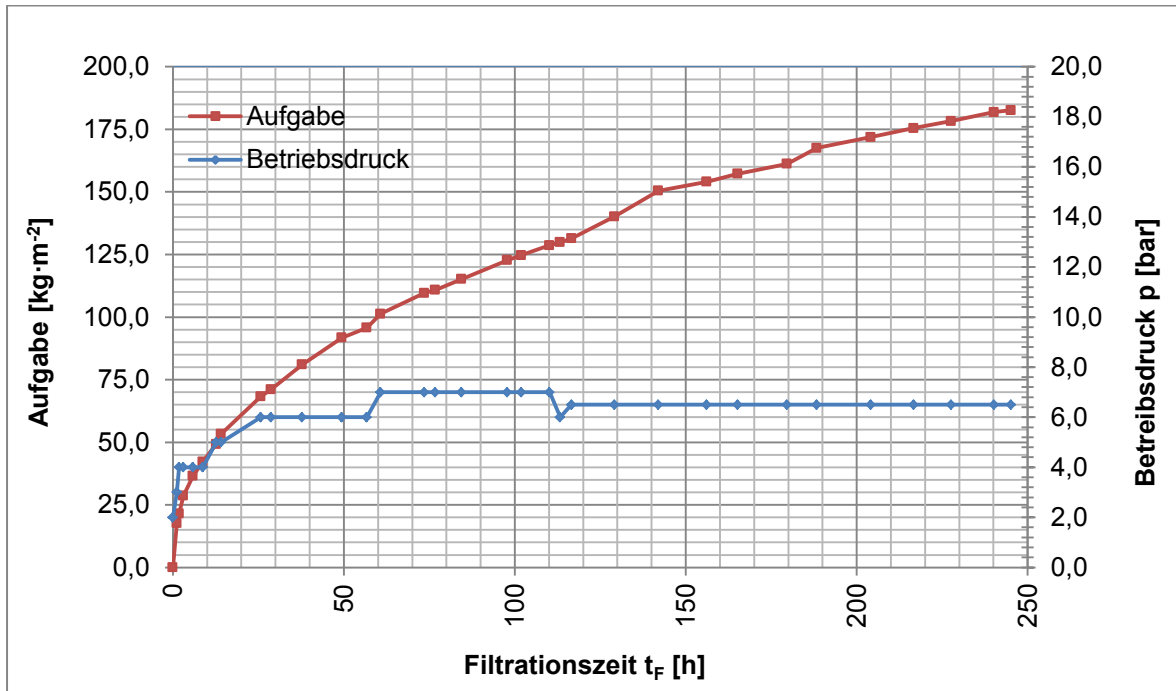


Diagramm 24: Beschickungsrate des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH)

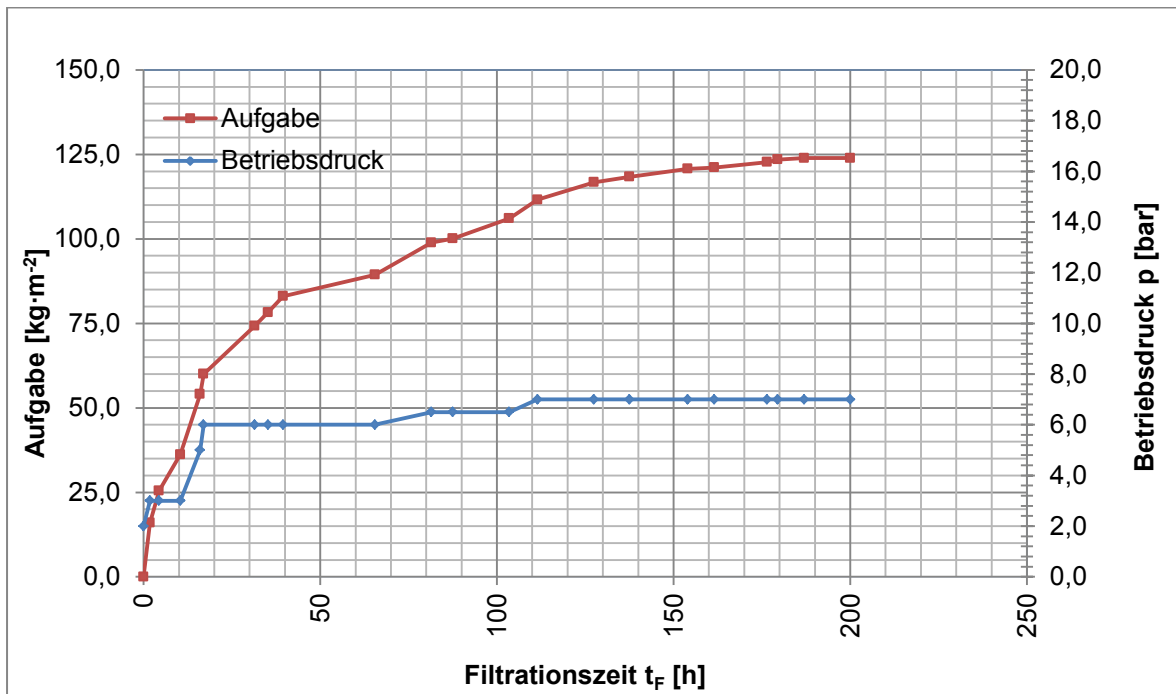


Diagramm 25: Beschickungsrate des mit BDSACH organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH)

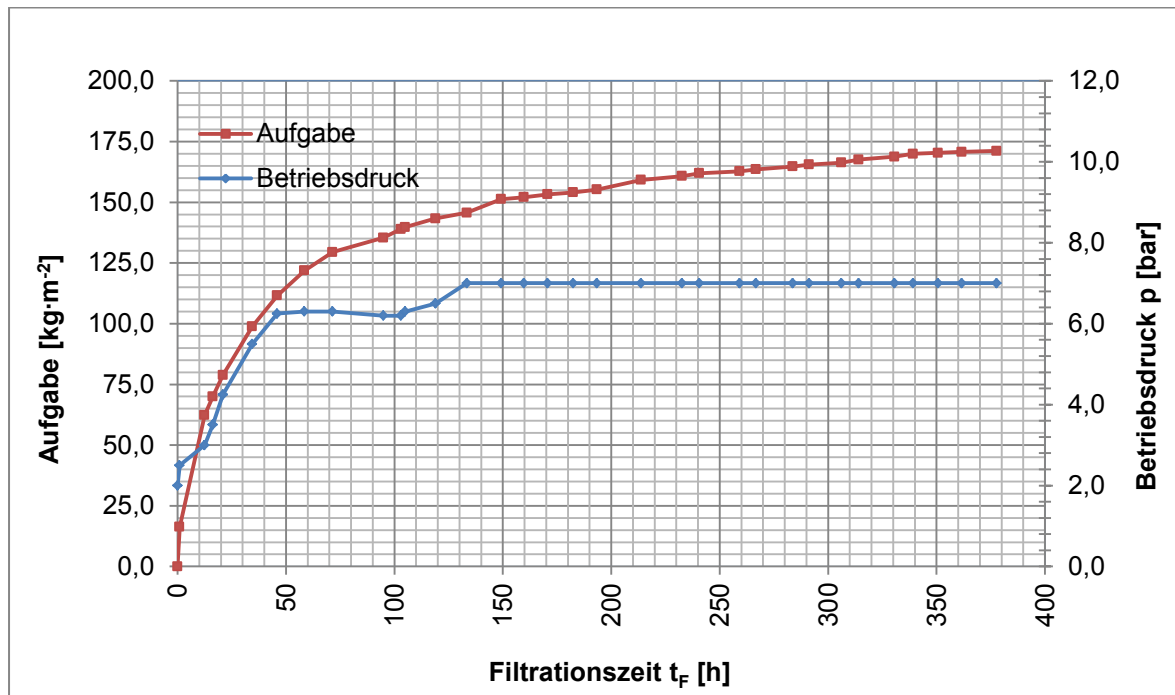


Diagramm 26: Beschickungsrate des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH)

### 6.3.2.2 Ergebnisse und Diskussion der Filtration

Die Filterkuchen aus den Suspensionen des mit DDAC und BDSACH organophil aktivierten Montmorillonites (Abbildung 71 und Abbildung 72) wiesen eine stichfeste Konsistenz mit Feststoffgehalten von 56,6 m% und 54,7 m% auf.



Abbildung 71: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites



Abbildung 72: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit BDSACH organophil aktivierten Montmorillonites (Krischey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015)



Abbildung 73: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit OA organophil aktivierten Montmorillonites

Die Filtration der Suspension mit OA erwies sich schwieriger, als die der Suspensionen DDAC und BDSACH. Der Filterkuchen OA (Abbildung 73) wies durch den geringeren Feststoffgehalt von 46,2 m% eine plastische bis weiche Konsistenz auf.

Parameter	DDAC	BDSACH	OA
<b>Feststoffgehalte der Filterkuchen <math>m_G</math> [m%]</b>	56,6	54,7	46,2
<b>Volumenbezogene Sedimentationsraten <math>[cm^3 \cdot h^{-1}]</math></b>	10,0	9,8	7,5

Tabelle 31: Vergleich der Feststoffgehalte der Filterkuchen mit der Reihenfolge der volumenbezogenen Sedimentationsrate

Tabelle 31 zeigt, dass der höchste Wert der volumenbezogene Sedimentationsrate auch mit dem höchsten Feststoffgehalt im Filterkuchen konform geht und umgekehrt.

In der Literatur wird die Entwässerung durch organophil aktivierte natürliche Natrium-Bentonite durch Filtration als Stand der Technik angegeben, ohne dass prozesstechnische Daten dazu genannt werden. Die aus Diagramm 24 - Diagramm 26 erkennbaren Filtrationszeiten lassen es aber zunächst fragwürdig erscheinen, ob eine wirtschaftliche Entwässerung mit Filterpressen bei aus alkalisch und organophil aktivierten Kalzium-Bentoniten möglich ist. Die Klärung dieses Unterschiedes muss weiterer Forschungsarbeit überlassen bleiben.

Auch wenn bedacht wird, dass es sich bei den Versuchen um eine Labor-Kammerfilterpresse mit sehr kleiner Filterfläche  $A = 0,126 \text{ m}^2$  handelt, dann kann nur durch Berechnungen der notwendigen Filterfläche einschlägiger Hersteller eine Entscheidung getroffen werden. Zu berücksichtigen sind dabei eine als noch akzeptierbar angenommene Filtrationszeit von 8 Betriebsstunden und die auf Grund von Marketingüberlegungen geforderte Produktionsmenge.

Aufgrund der geringen Porosität des Filterkuchens durch die Lamellenform der Montmorillonite konnte der Betriebsdruck  $p$  von 7 bar bei dieser Versuchsanordnung nicht überschritten werden, da die Kammern undicht wurden. Daher wird für eine kommerzielle Anlage eine Membran-Filterpresse die bessere Alternative sein. Mit dieser kann nach Mayer (Persönliche Korrespondenz, 2014) die Chargenzeit  $t$  reduziert und der spezifische Feststoffdurchsatz  $[\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}]$  gesteigert werden.

Eine wesentliche Herausforderung stellt das Filtermedium „Filterpapier“ dar. Die Trennschärfe im Mikrometer-Bereich ist gegenüber industriell eingesetzten Filtertüchern gegeben, jedoch nicht die Stabilität. Auch hier müsste das Gespräch mit den Herstellern gesucht werden.

Die Filtrationstests waren reproduzierbar.

### 6.3.2.3 Verarbeitung der Filterkuchen zum Endprodukt

Für die Verarbeitung der Filterkuchen würde sich eine thermische Trocknung mit speziell für klebrige, pastenförmige, thixotrope und schlammige Produkte entwickelten Trocknern wie z.B. Rillenwalzentrockner (eine Abart der Walzentrockner) oder Paddelwalzentrockner anbieten.

Das Trockengut wird anschließend z.B. mit Spiralstrahlmühlen modernster Bauart auf  $\leq 3 \mu\text{m}$  desagglomeriert und gesichtet.

Das so gewonnene Pulver-Produkt kann anschließend direkt als Füllstoff in Polymer-Compounds bei der Schmelzcompounding zugesetzt werden.

### 6.3.3 Thermische Entwässerung durch Sprühtrocknung

Für die Sprühtrocknungsversuche wurden die drei Suspensionen verwendet, die gemäß Kapitel 6.1.2 aus der Suspensionsaktivierung 1 organisch mit DDAC, BDSACH und OA aktiviert wurden.

Der zum Einsatz gelangende Sprühtrockner ist ein Mini Spray Dryer B-290 der Fa. BÜCHI Labortechnik AG, Flawil (CH) mit einer Zweistoffdüse (Düsendurchmesser = 0,7 mm) und einem Hochleistungszyklon. Die Trocknung wurde von der Fa. rent r & d (Rosemarie Dauer), Hallerndorf (D) durchgeführt.

Die Parameter und die gewonnenen Massen sind in Tabelle 32 dargestellt.

<b>Suspension</b>	<b>DDAC</b>	<b>BDSACH</b>	<b>OA</b>
Luft Eintrittstemperatur [°C]	185	185	185
Luft Austrittstemperatur [°C]	85-105	85-115	85-93
Pumpeneinstellung	17	17	17
Unterdruck [mbar]	60-80	60-80	60-80
Masse Pulver Zyklon [g]	56,11	51,28	46,56
Masse Pulver Säule [g]	9,99	8,87	29,78

Tabelle 32: Parameter und Ergebnisse der Sprühtrocknung

Die Sprühtrocknung lieferte sehr feine Pulverprodukte, die den Industrieprodukten sehr ähnlich sind und direkt als Füllstoff dem Polymer zugesetzt werden können. Die erzeugten Mengen waren für je eine Versuchscharge im Knetter am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung ausgelegt, um daraus Compoundplatten für TEM-Aufnahmen herstellen zu können.

## **6.4 Einarbeitung in den Kunststoff Polypropylen durch Schmelzcompoundierung**

### **6.4.1 Begründung für die Auswahl des Kunststoffes Polypropylen**

Vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung an der Montanuniversität Leoben wurde Polypropylen PP vom Typ BB412E (Fa. Borealis) vorgegeben und als handelsübliches Granulat der Körnung 2,8 – 3,8 mm zur Verfügung gestellt. Dieses PP ist ein Polypropylen-Block-Co-Polymer mit einer Dichte von  $0,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (bei  $23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und einer Schüttdichte von  $0,552 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Es zeichnet sich durch eine hohe Steifigkeit und eine sehr gute Schlagzähigkeit sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei tiefen Temperaturen (Sicherheitsdatenblatt Borealis Ed. 15, 2014) aus.

Als Thermoplast wird es in Spritzgießanlagen, Extrudern oder Pressen verarbeitet (Kaiser, 2006). PP ist gut mit mineralischen Füllstoffen verträglich, solange die Polarität übereinstimmt. Dieser Forderung wurde durch die organophile Aktivierung des Montmorillonites Rechnung getragen.

Ein Vorteil dieses Polymers ist der Preis, der mit  $0,93 \text{ €/kg}$  Granulat deutlich niedriger ausfällt, als z.B. Polyamid PA 6 mit  $1,88 \text{ €/kg}$  Granulat (Plasticker, 2015).

Durch die Zugabe eines Füllstoffs werden die mechanische Eigenschaften des PP verändert. Die Lammellenform des Montmorillonites bewirkt unter anderem eine Steigerung der Zugfestigkeit  $\sigma$  [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ] und des Elastizitäts-Moduls  $E$  [ $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$ ] von Thermoplasten bei sinkendem thermischen Längenausdehnungskoeffizient (Haslinger & Flachberger, 2011). Die Lamellen wirken dabei ähnlich einer Armierung im Stahlbeton. Ein weiterer positiver Effekt ist die Verbesserung der



flammhemmenden Wirkung durch das Abspalten von Wasser im Polymer-Compound, der durch ihre Lamellenform verstärkt wird, da diese im Brandfall wie eine hemmende physikalische Barriere wirken und das Eindringen von Sauerstoff dadurch reduziert wird. Der Effekt der Flammhemmung kann im Gegensatz zu klassischen, mikro-skalgigen Füllstoffen schon durch einen geringen Anteil an Montmorillonit im Nanobereich, erreicht werden, (Cárdenas, et al., 2009), (Schütz, 2001).

#### **6.4.2 Versuche zur Einarbeitung des organophilen Montmorillonites in PP**

Für die Verfahrens- und Produktentwicklung im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit war es wesentlich, zu einer Aussage über dessen Verarbeitbarkeit bei der Schmelzcompoundierung zu gelangen. Aus dieser Entwicklung resultieren vier Varianten Granulat, Pulver, Paste oder Suspension, wobei letztere für eine Schmelzcompoundierung nicht in Betracht kommt.

Die Forderung des Lehrstuhls für Kunststoffverarbeitung nach einer Begrenzung des Wassergehaltes im organophil aktivierten Montmorillonit auf  $\leq 10$  m% erschwerte die Entscheidung. Der Füllstoff sollte zudem frei rieselfähig und mit den vorhandenen Dosierschnecken verarbeitbar sein.

Die Einarbeitung der Pulverprodukte aus der Sprühtrocknung in das PP wurde in einem Labor-Kneeter Haake PolyLab System 3000p der Fa. Thermo Scientific (vorm. Haake), Waltham (USA) am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung der Montanuniversität Leoben durchgeführt, Abbildung 74.





Abbildung 74: Knetkammer (Polylab System, Fa Thermo Scientific) am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung

Zuerst wurde die Knetkammer mit 133 g PP befüllt und 3 min aufgeschmolzen. Die Kammertemperatur betrug 175 °C. Die Knetwerkzeuge (Walzenrollen) wurden mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit  $n = 60 \text{ min}^{-1}$  betrieben. Nach 3 min wurden 7 g Pulverprodukt hinzu gegeben und weitere 12 min homogenisiert. Die Gesamtknetzeit betrug 15 min. Die Austragstemperatur der Compoundmassen betrug 180 °C.

#### **6.4.2.1 Einfluss der Trocknung auf die Verteilung des Füllstoffes im PP**

##### **6.4.2.1.1 Gefriertrocknung**

Bei einer zur Erfüllung der Forderung nach dem begrenzten Wassergehalt notwendigen Trocknung kommt es auch bei organophil aktiviertem Montmorillonit zu einer Reagglomeration der zuvor delamellierten Schichtpakete. Dies gilt sowohl für die in eigenen Untersuchungen durchgeführte Gefrier- als auch thermische Trocknung.

Für die Compoundierversuche am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung wurde ein Feingranulat mit einer Kornobergrenze von 3 mm aus gefriergetrocknetem, organophil aktiviertem Montmorillonit bereitgestellt. Es wurde zunächst erwartet, dass die Gefriertrocknung des organophil aktivierten Montmorillonites zu einem pulverförmigen, leicht desagglomerierbaren Produkt führt, mit Eigenschaften, die dem einer Feinstvermahlung gleichen. Diese Erwartung erfüllte sich nicht.

Die nachfolgend beschriebenen Versuche mit gefriergetrocknetem Füllstoff wurden am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung durchgeführt. Abgesehen von den Ergebnissen der Materialprüfungen am Polymer-Compound waren in den Prüfkörpern große, helle Schichtpakete aus Montmorillonit visuell erkennbar. Der durch Gefriertrocknung hergestellte Füllstoff konnte während der Schmelzcompoundierung im Doppelschneckenextruder nicht homogen in das Polypropylen eingearbeitet werden. Auch eine vom Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung vorgeschlagene Inhibierung der Reagglomeration durch Paraffinöl, das im Intensivmischer nach der I.B.O.-Technik in den organophil aktivierten Montmorillonit eingearbeitet wurde, erbrachte keine wesentlich Verbesserung, sondern als Nebeneffekt eine Verringerung der Bruchdehnung. Abbildung 75 a - d zeigen gefriergetrocknete, organophil aktivierte und in Polypropylen eingebettete Montmorillonit-Schichtpakete. Die Montmorillonit-Schichtpakete weisen einen hohen Grad an Ausrichtung im Kunststoff auf, jedoch ist die geringe Desagglomerierung der Schichtpakete gut erkennbar. Die runden bis ovalen Einschlüsse können als Luftblasen oder Paraffinöltropfen interpretiert werden.

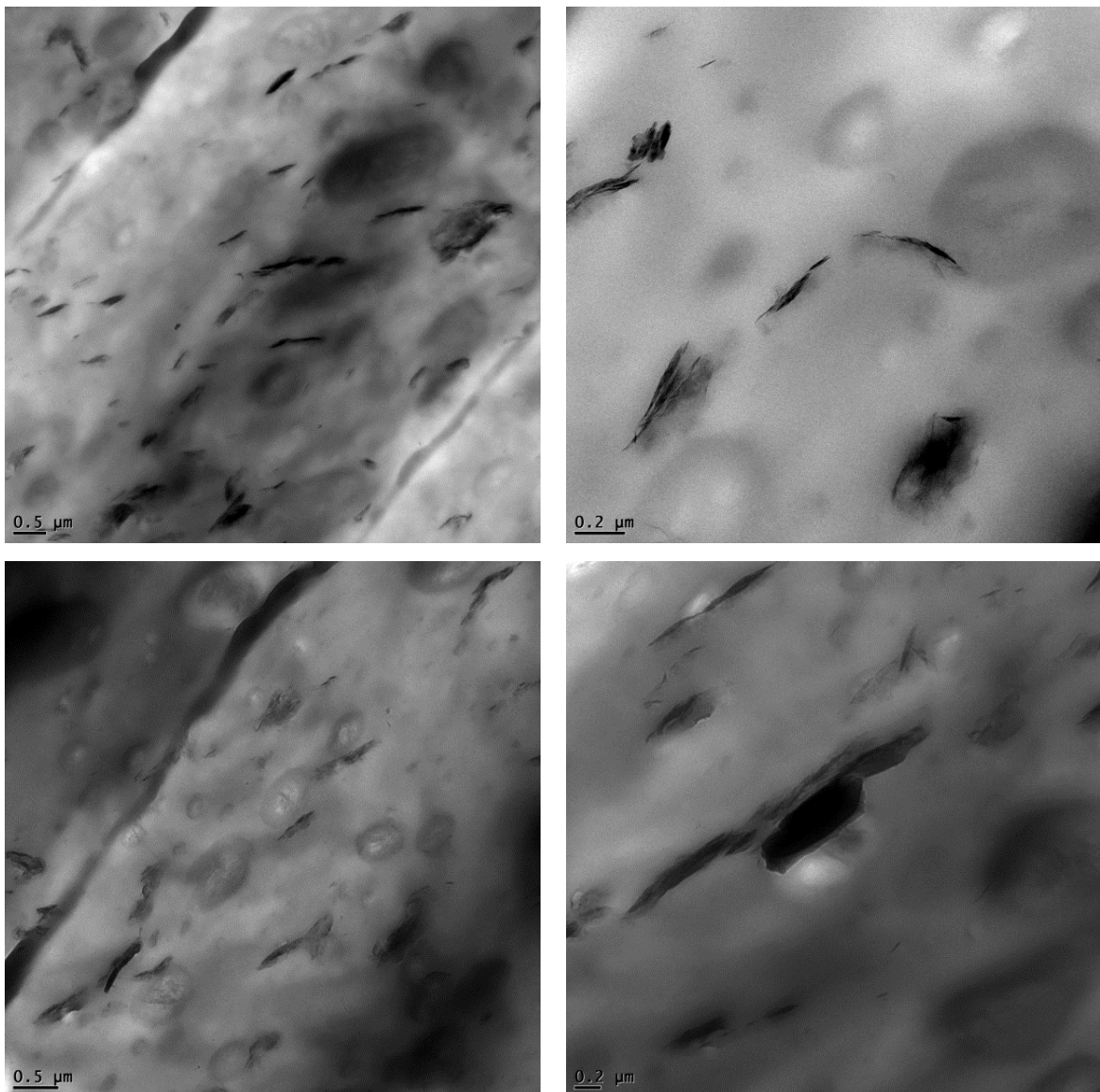


Abbildung 75 a – d: TEM-Aufnahmen von PP-Compounds aus 5 m% organophilem, gefriergetrocknetem Montmorillonit „Serra Narbonis“; Bildquelle: Mattausch (Persönliche Korrespondenz, 2012)

Auch aus Abbildung 76 a - c ist erkenntlich, dass im Verbundwerkstoff PP-Montmorillonit keine Einzellamellen, sondern dünnste Schichtpakete vorliegen.

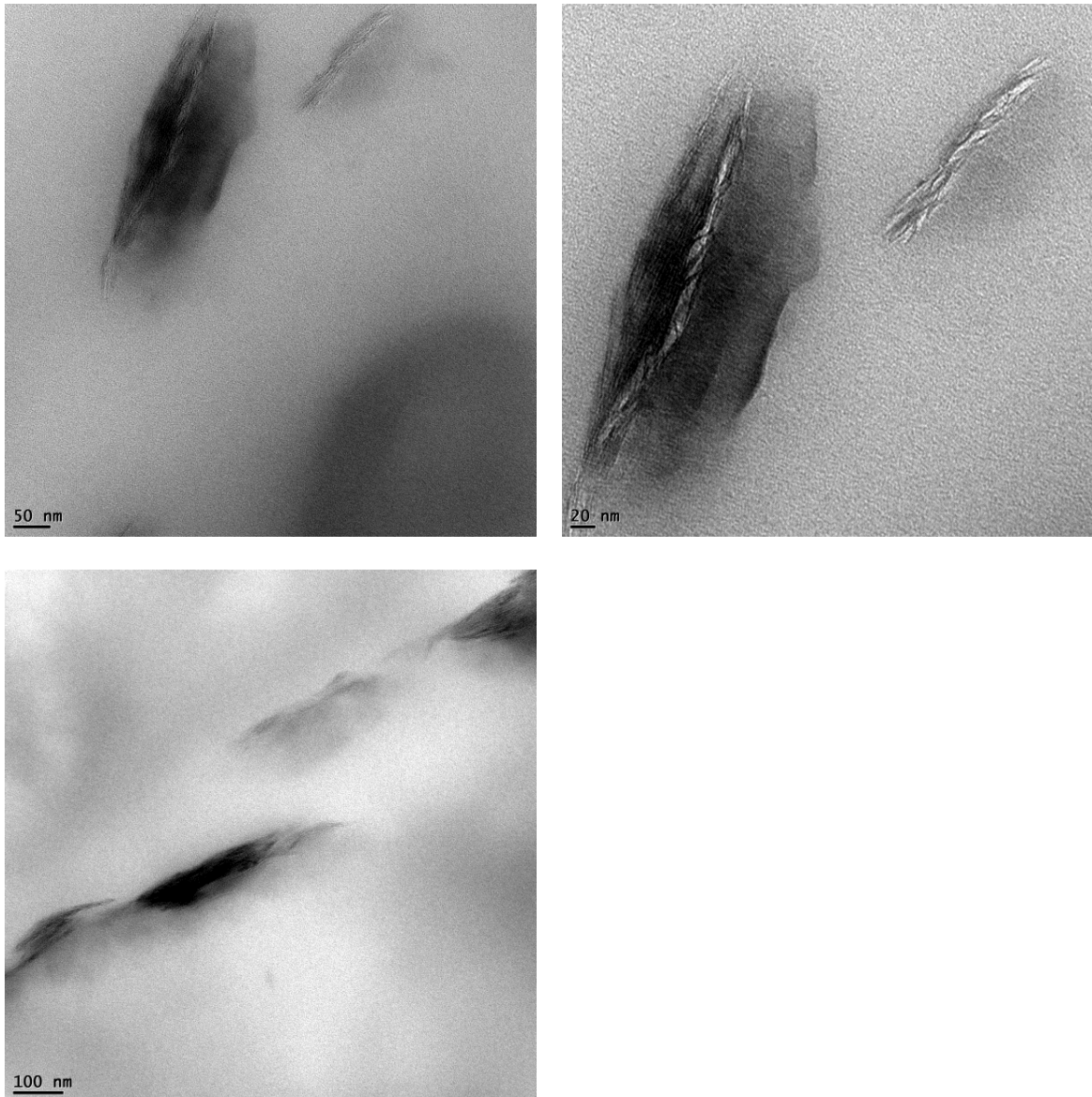


Abbildung 76 a - c: TEM-Aufnahmen gefriergetrockneter, organophil modifizierter Montmorillonit-Schichtpakete „Serra Narbonis“ in PP; Bildquelle: Mattausch (Persönliche Korrespondenz, 2012)

#### **6.4.2.1.2 Sprühtrocknung**

Aus den Compoundmassen wurden direkt im Anschluss Platten für TEM-Untersuchungen in einer hydraulischen Vakuumpresse der Fa. Collin aus Ebersberg (D), Type 200 PV) hergestellt, Abbildung 77 a (DDAC), b (BDSACH)

und c (OA). Die Presstemperatur für 4 mm dicke Platten betrug 195 °C, die Presszeit 35 min.



Abbildung 77 a, b und c: Compoundplatten für TEM-Untersuchung: a) mit DDAC, b) mit BDSACH und c) mit OA

Die Abbildung 78 zeigt eine Agglomeration von Montmorillonit-Lamellen, die nicht mehr wie ein Schichtpaket planparallel, sondern ähnlich der durch Gefriertrocknung von Weiss (1962) nachgewiesenen Kartenhausstruktur angeordnet sind. Ihre Entstehung kann der hochturbulenten Strömung beim Rühren unter gleichzeitigem, sehr hohem Delamellierungsgrad zugeordnet werden, wahrscheinlich bestehend aus einer Verknäuelung der biegsamen Lamellen, die sich gegenseitig wie ein sperriges Haufwerk abstützen (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

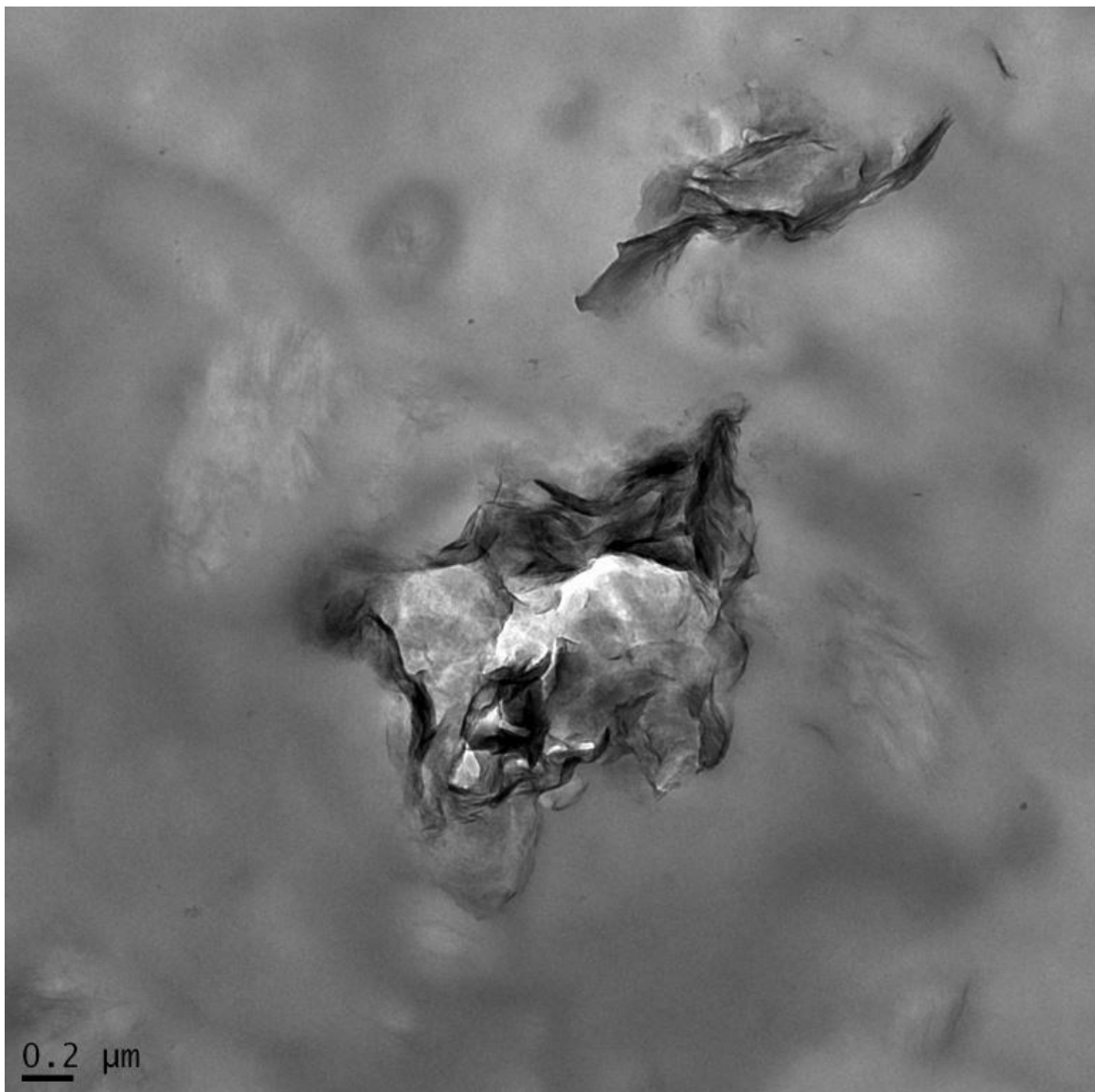


Abbildung 78: TEM-Aufnahme einer Agglomeration von Montmorillonit-Lamellen der Lagerstätte „Serra Narbonis“ in PP

Die Sprühtrocknung ist eine Schockrocknung, d.h., die Verdampfungsgeschwindigkeit des Wassers ist so hoch, dass die Agglomeratstruktur innerhalb eines Tröpfchens erhalten bleibt.

Die Zerstäuberdüsen erzeugen keine einheitliche Tröpfchengröße. Daher ist auch der Durchmesser der Agglomerate ungleich, Abbildung 79.



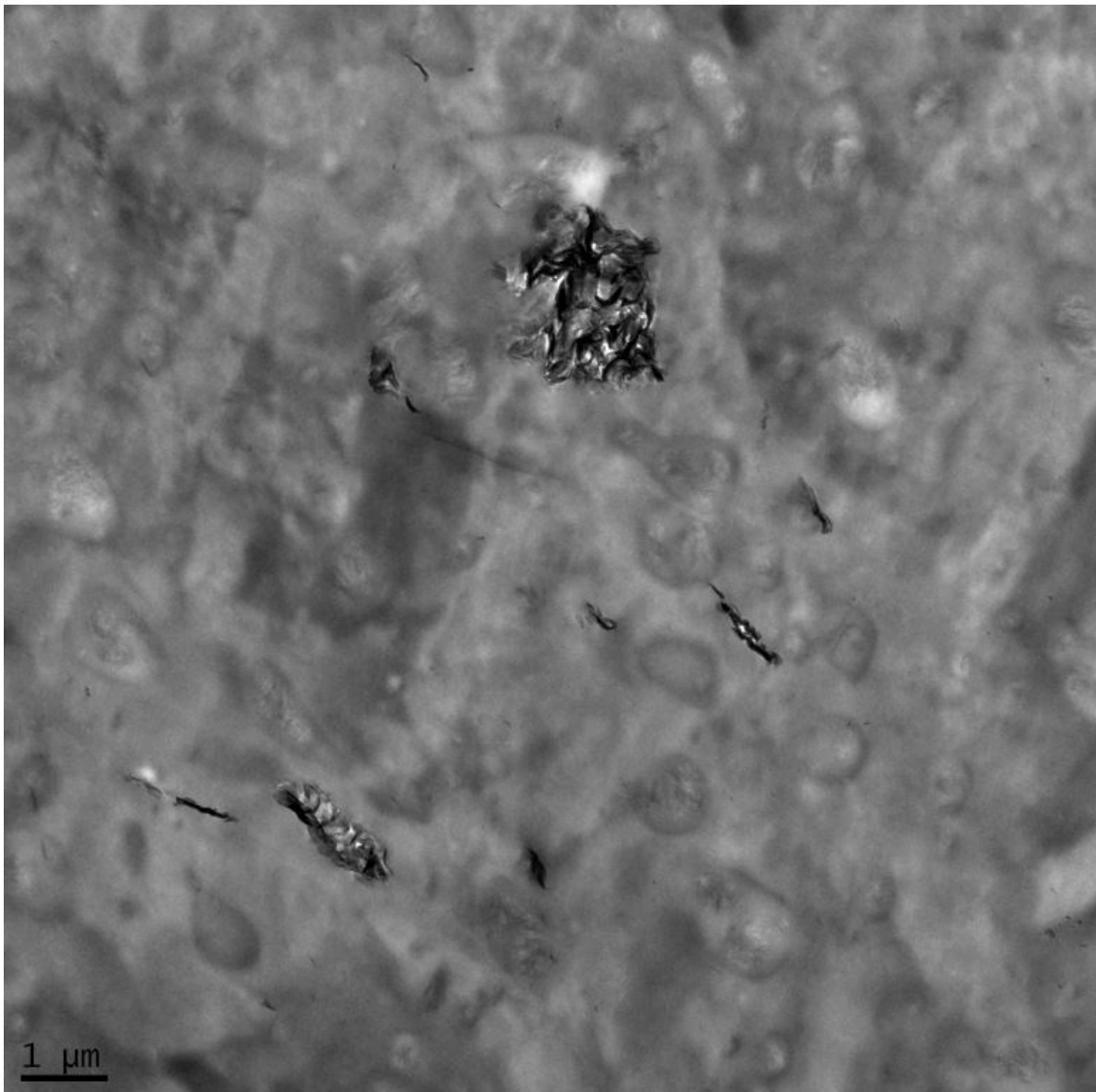


Abbildung 79: TEM-Aufnahme unterschiedlicher Partikel- bzw. Agglomerat-Durchmesser

In der Suspension war ein hoher Anteil an dünnsten Schichtpaketen vorhanden (Abbildung 80 a und b). Die an der Zerstäuberdüse auftretenden Strömungsgeschwindigkeiten reichten nun offensichtlich aus, dass eine fast vollkommen gestreckte Ausrichtung dieser dünnsten Schichtpakete in den kleinsten erzielten Tröpfchen erfolgte, und dieser gestreckte Zustand auch im Trockengut erhalten blieb (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

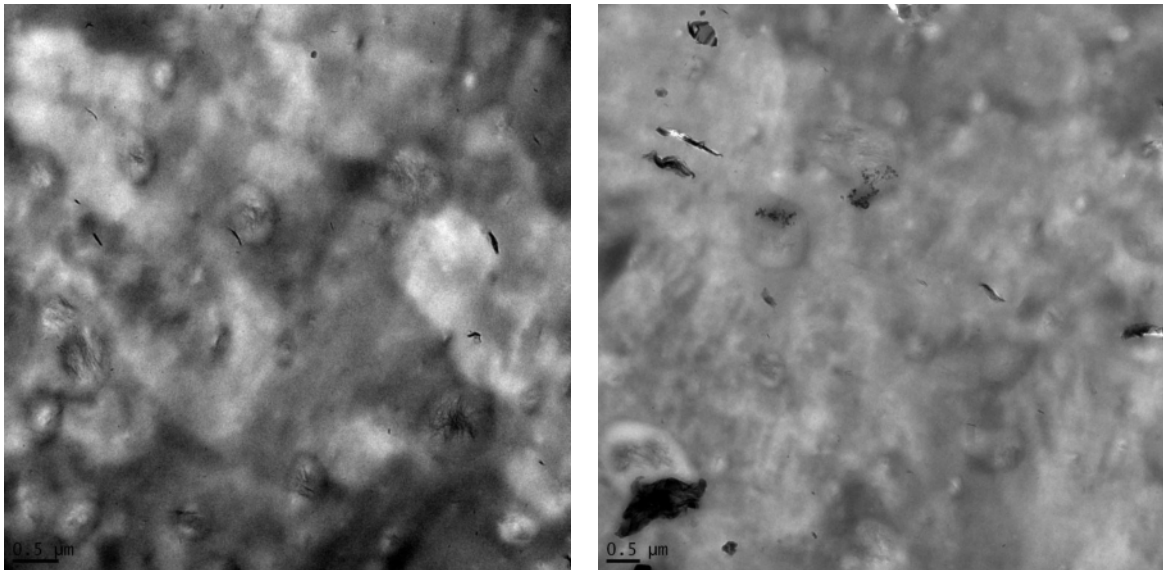


Abbildung 80 a und b: TEM-Aufnahmen dünnster Schichtpakete

Das lässt den Schluss zu, dass mit einer weiteren Verkleinerung des Durchmessers der Zerstäuberdüse und einer größeren Austrittsgeschwindigkeit (höherer Druck) und einer Verringerung des Feststoffgehaltes die Tendenz zur Erhaltung dünnster Schichtpakete verstärkt und die Bildung von Lamellen-Agglomeraten unterdrückt werden kann.

Die Verteilung der Montmorillonit-Lamellen im PP durch die Schmelzcompoundierung ist nicht zufriedenstellend, weil für die Verbesserung einer Festigkeit im Werkstoff nicht homogen und im Vergleich unterschiedlicher Proben auch nicht konstant genug.

Während Abbildung 80 a eine gute Verteilung zeigt, ist das Gegenteil z.B. bei Abbildung 80 b der Fall.

Bei den TEM-Aufnahmen erscheinen die Kanten der Montmorillonit-Lamellen dunkel (höhere Absorption, geringere Durchstrahlung). Daher sind in Abbildung 81 bzw. Abbildung 82 sechs Kanten von drei leicht schräg angestellten Lamellen deutlich zu erkennen.





Abbildung 81: TEM-Aufnahme schräg angestellter Lamellen mit gemessener Schichtdicke



Abbildung 82: Vergrößerung der TEM-Aufnahme aus Abbildung 81, drei leicht schräg angestellte Lamellen

Legt man die gemessene Schichtdicke von 3,66 nm zugrunde und teilt sie durch die Anzahl der Lamellen, dann kommt man auf die Dicke einer Lamelle von 1,2 nm. Dieser Wert korrespondiert sehr gut mit den in der Literatur referierten Angaben zur Lamellendicke und wird durch die Abbildung 83 bestätigt.

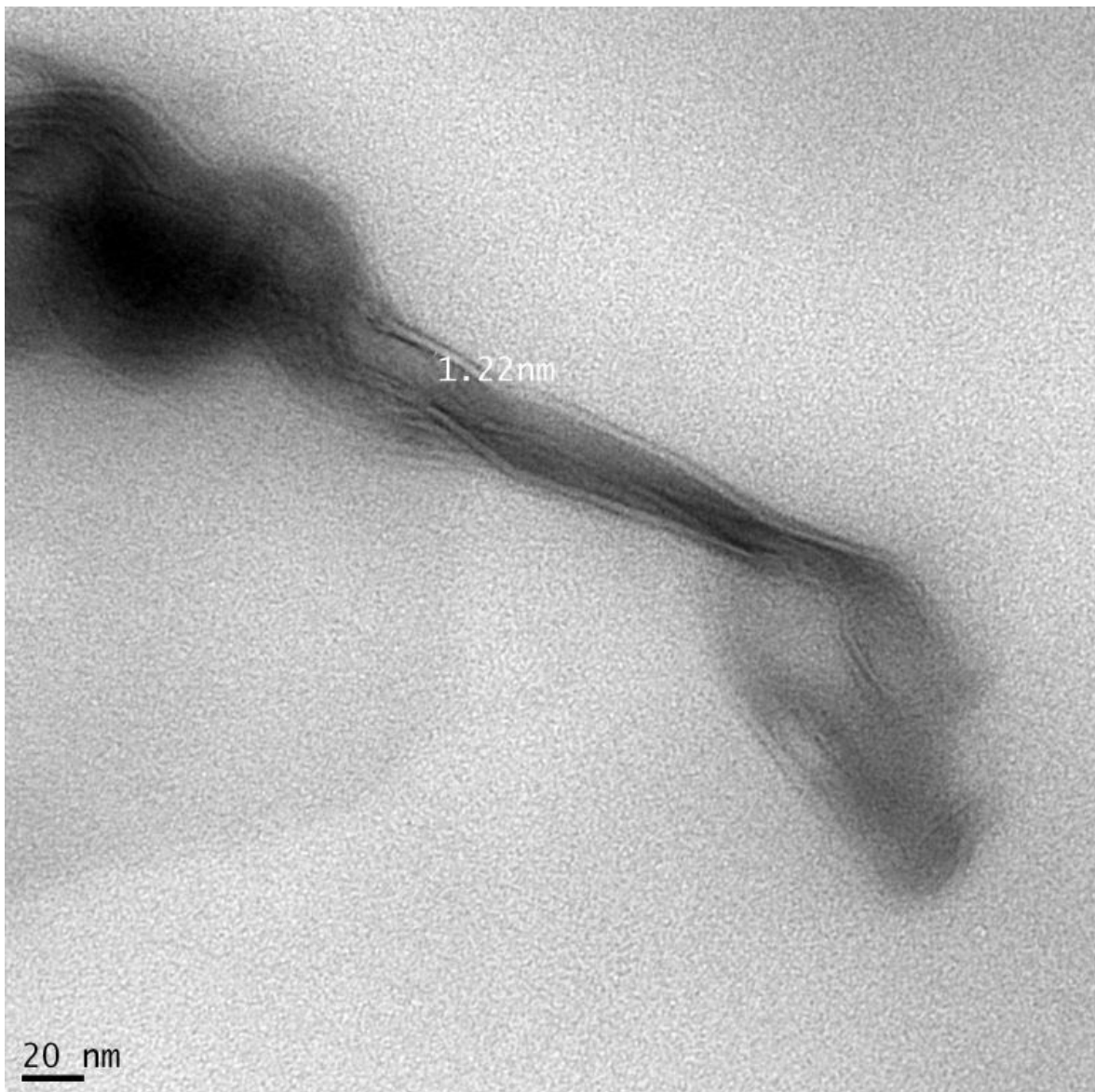


Abbildung 83: TEM-Aufnahme einer Lamelle mit gemessener Schichtdicke

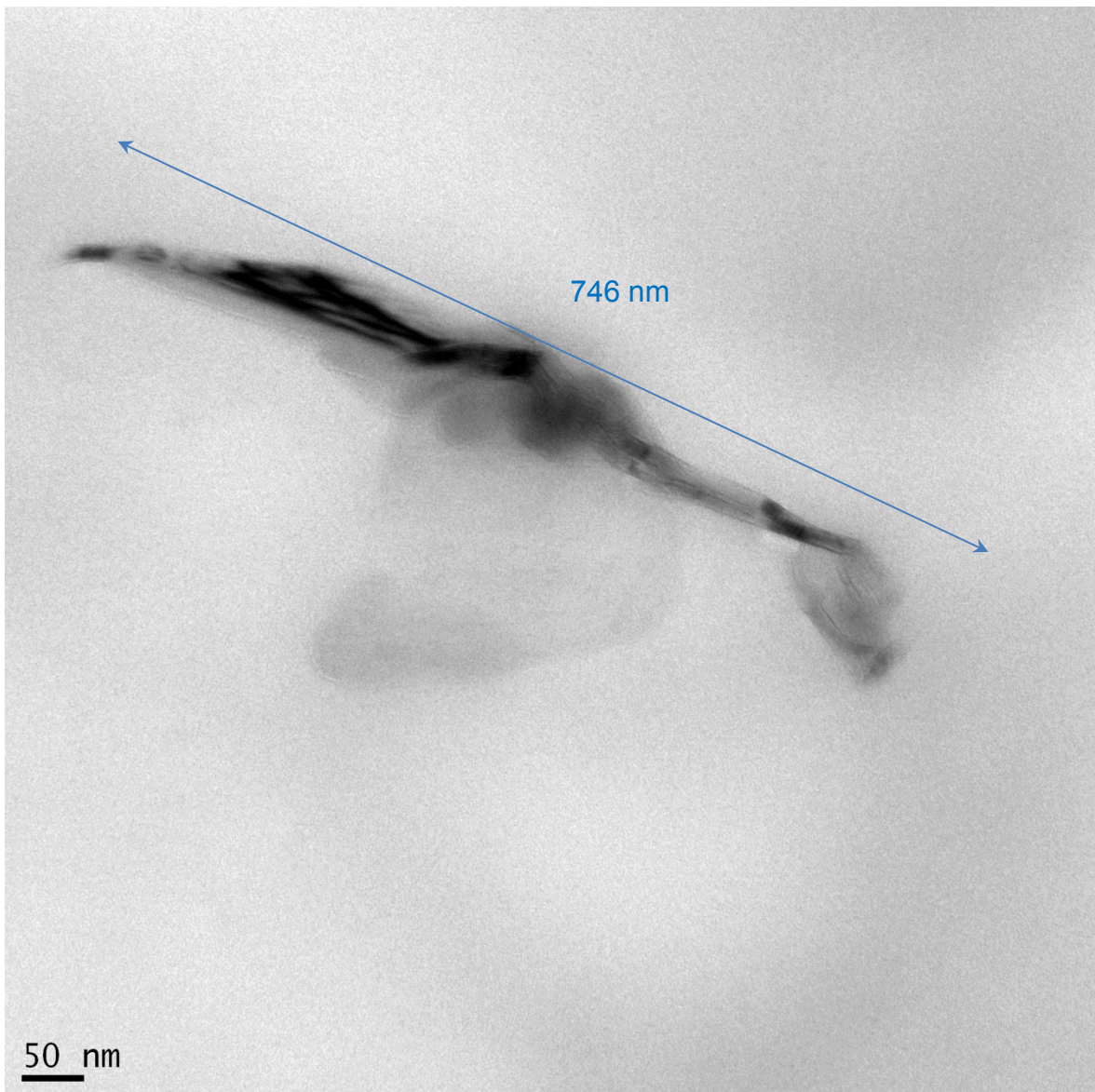


Abbildung 84: TEM-Aufnahme einer Lamelle mit Angabe des Lamellendurchmessers

Es wird angenommen, dass es sich bei der Länge von 746 nm wiederum um den kleinen Lamellen-Durchmesser handelt. Aus den in der Abbildung 83 und Abbildung 84 angegebenen Werten kann ein aspect-ratio  $a = 600$  bestimmt werden. Legt man hingegen den größeren Durchmesser der ESEM-Aufnahmen in Abbildung 61 zugrunde, dann ergibt sich ein aspect-ratio  $a = 1.560$ .

### 6.4.3 Interkalation

Die grundsätzliche Aussage und das Hauptkriterium für den Nachweis einer (zumindest beginnenden) Interkalation ist, dass sie - durch die Größe der Polymer-Moleküle bedingt - sichtbar sein muss durch eine keilförmige Aufweitung von zwei Lamellen (vgl. Abbildungen 17 a, b und c, Erler 2005), ähnlich vorstellbar dem Abheben eines Hobelspanes. Erst wenn eine vollständige Interkalation erfolgt ist, kommt es wieder zu einer planparallelen Ausrichtung der Lamellen (vgl. schematische Darstellung in Abbildung 18, Jasmund & Lagaly, 1993).

Da alle Schichten nachweislich und technisch vollständig mit dem entsprechenden organophilen Molekül belegt sind, muss sich die Interkalation logischerweise an einer mehrfach-keilförmigen Aufweitung, auch an den gegenüberliegenden Seiten desselben Schichtpaketes, zeigen. Das ist in keiner der Aufnahmen zu sehen. Es ist anzunehmen, dass unter den Versuchsbedingungen, die zu diesen Präparaten führten, die Zeit während der Schmelzcompounding nicht ausreichend war.

Es kann bei technisch identischen Rohstoffen und unter gleichen verfahrenstechnischen Bedingungen nicht sein, dass bei einigen Schichtpaketen PP „andeutungsweise“ in die Zwischenschichten interkaliert, bei anderen dagegen nicht. Die Größe der Versuchscharge erlaubt aber, von solchen Bedingungen auszugehen.

Es kann weder zeitlich noch von der Viskosität her bei der Schmelzcompounding mit PP in der beschriebenen Weise von einer vollständigen Interkalation ausgegangen werden, die zwar vorteilhaft wäre, aber für die Funktionsweise des Füllstoffes nicht unbedingt notwendig sein muss. In den Aufnahmen sind aber alle Montmorillonit-Strukturen mehr oder weniger als planparallel und ohne eine deutliche Aufweitung der Lamellenabstände als Beleg dafür anzusehen, wie sie nach vollständiger Interkalation hätten entstanden sein müssen (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

Die Diskussion der nachfolgenden SEM-Aufnahmen beruht auf den Compoundpräparaten wie sie im Abschnitt 6.4.2 mit sprühgetrocknetem Füllstoff hergestellt wurden.

Die zuvor beschriebenen Kartenhaus-ähnlichen Lamellen-Agglomerate werden beim Compoundieren teilweise wieder so zusammengedrückt, dass Schichtpaket-ähnliche Strukturen entstehen (Abbildung 85 a und b). Derartige Aggregate und ihre Abstände im Compound lassen es nicht zu, von einem Nano-Füllstoff im Sinne einer festigkeitssteigernden Bewehrung, ähnlich einer Stahlbetonarmierung, zu sprechen.

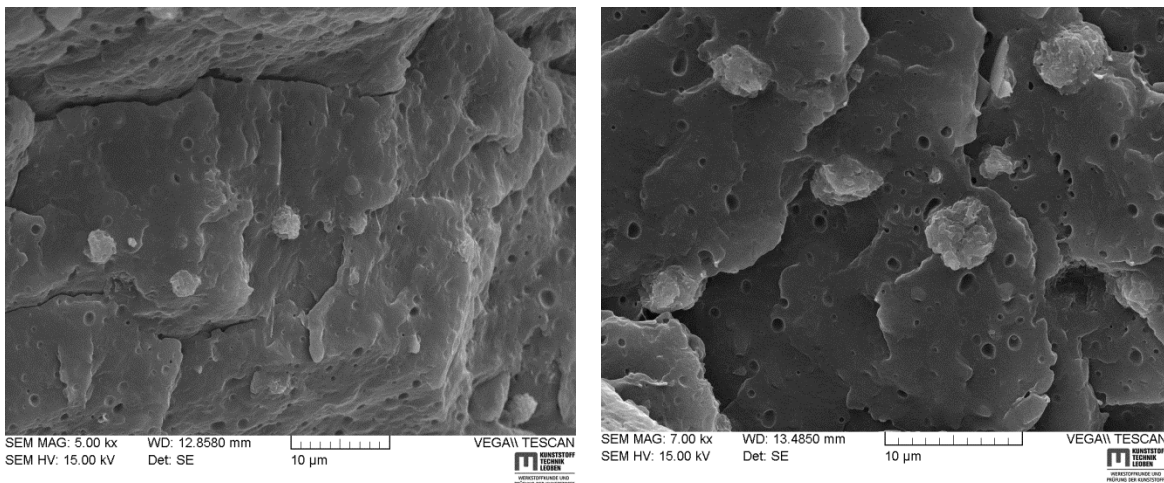


Abbildung 85 a und b: SEM-Aufnahmen von Agglomeraten aus Montmorillonit-Lamellen

Aus den Abbildung 86 a und b ist keine Interkalation des PP in die oberflächennahen Montmorillonit-Lamellen erkennbar.

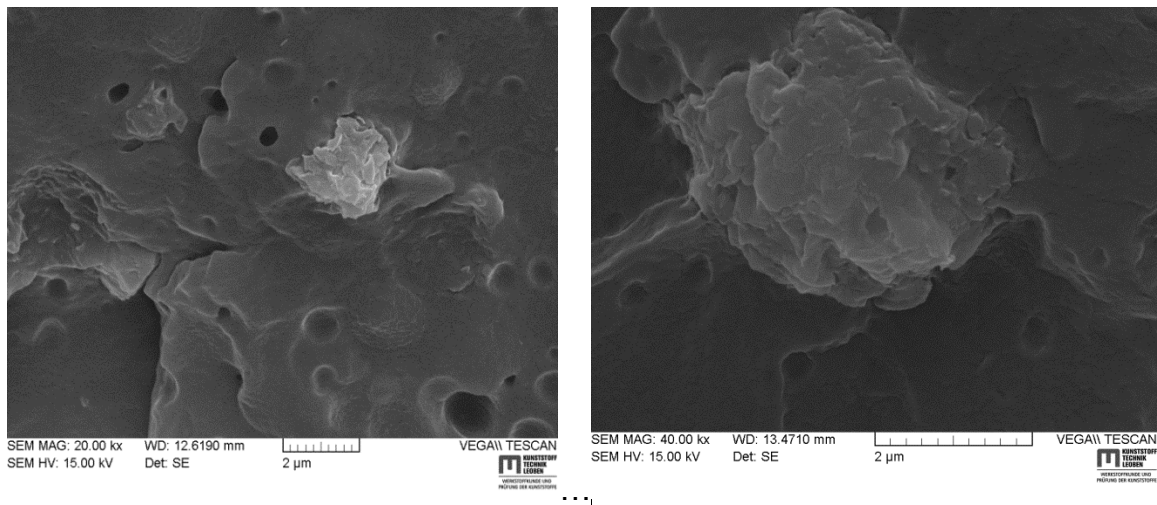


Abbildung 86 a und b: SEM-Aufnahmen von Montmorillonit-Lamellen

Die unterschiedliche Lamellenform und -größe führt zu stark ausgefransten und ausgebuchteten Rändern der Schichtpakete, die man sich bildlich vorstellen kann wie den Bruch einer Platte aus Schiefer. In diese Zerklüftungen dringt nun das flüssige PP beim Schmelzcompoundieren ein und füllt es aus. Mehr ist nicht erkennbar.

Die durch Probenpräparation entstandenen „Lunker“ gemäß der Abbildung 87 und Abbildung 88 beweisen, dass es sich hier um einen einfachen Haftverbund gehandelt hat und eben nicht (Ohrdorf, 2015) um eine Interkalation. Die Kräfte, die aufzubringen wären, um eine durch Interkalation entstandene Verbindung aus PP und Montmorillonit zu zerstören, reichen dafür nicht aus. Auch hätte man dann das Schichtpaket zumindest teilweise auseinander gerissen sehen müssen.



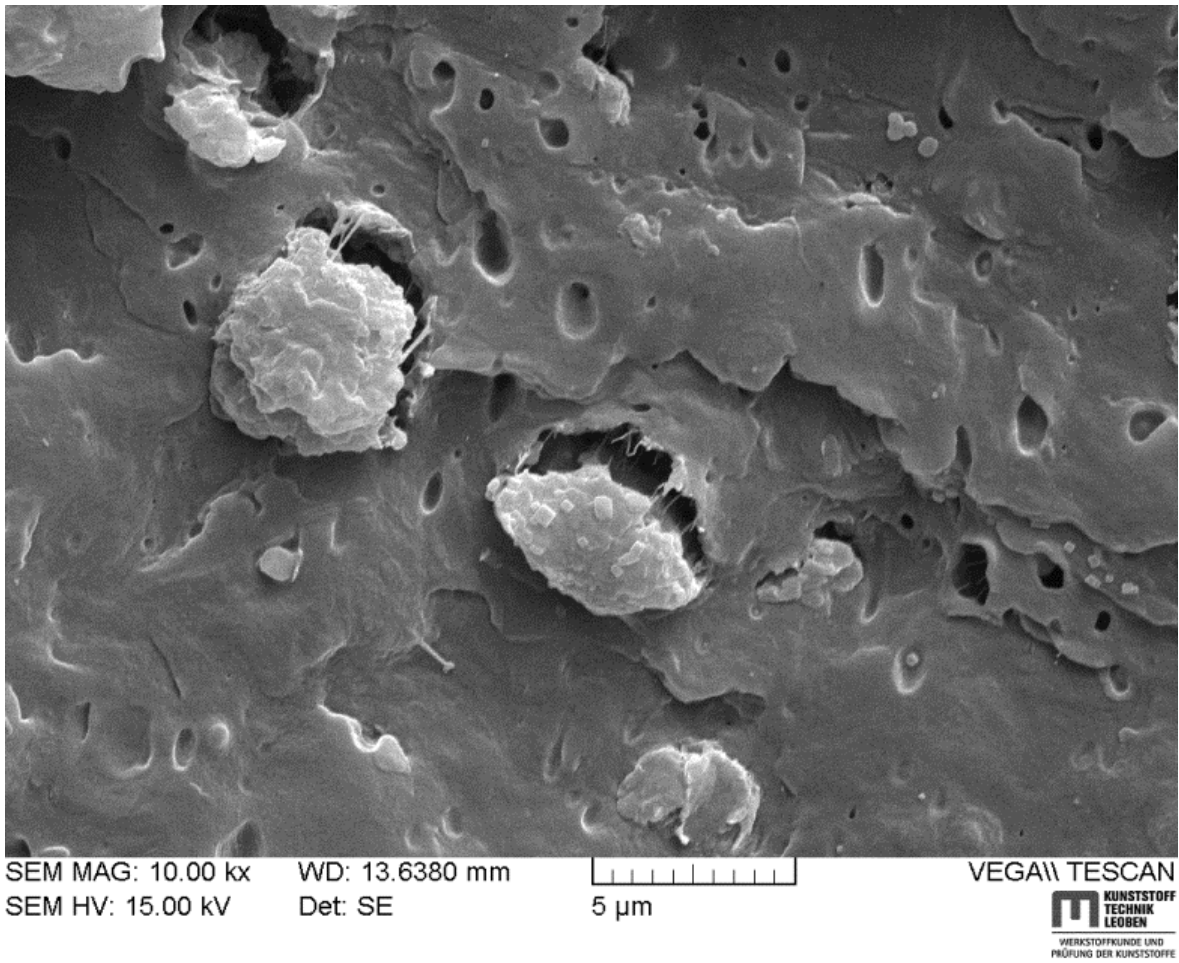


Abbildung 87: SEM Aufnahme von Montmorillonit-Lamellen mit „Lunker“



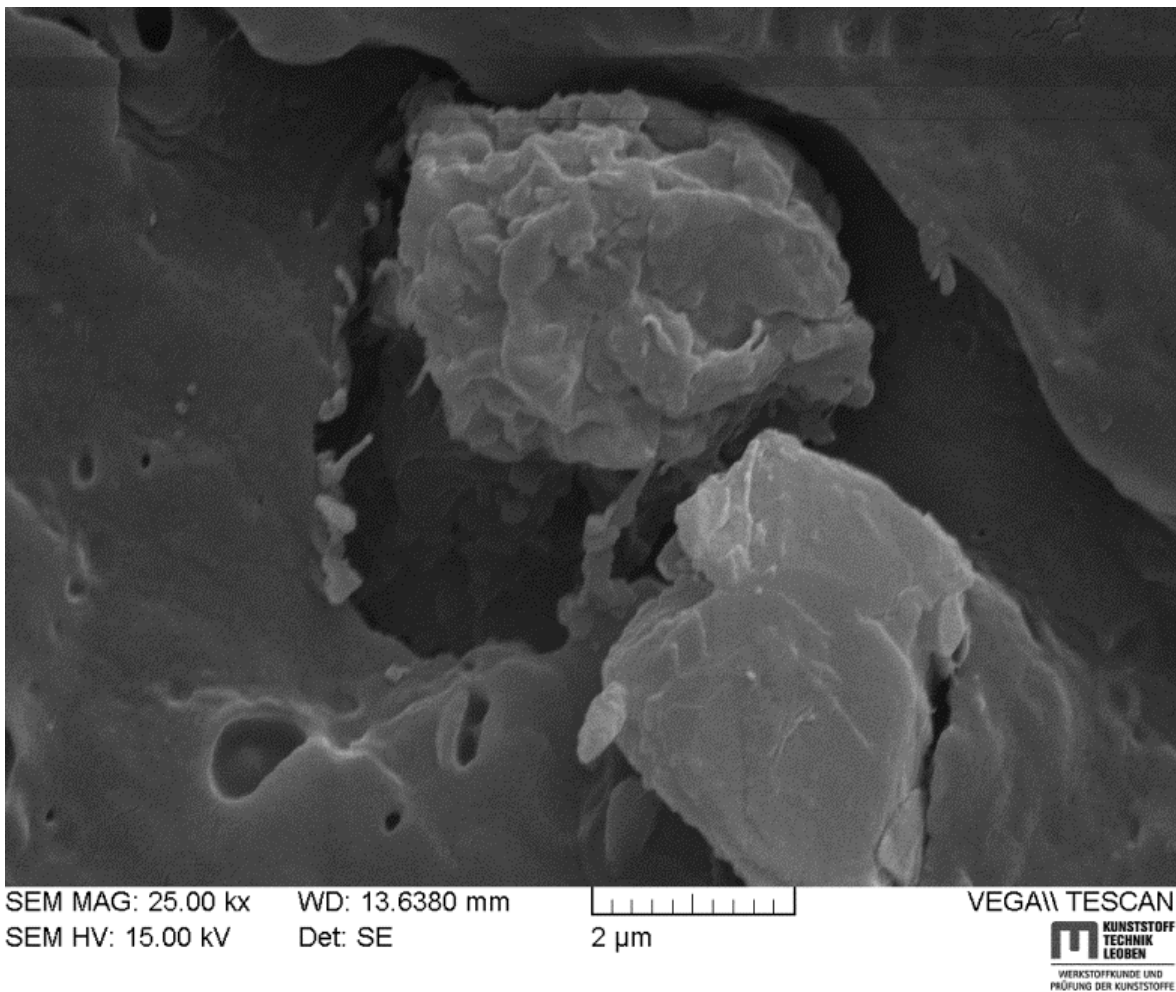


Abbildung 88: SEM Aufnahme eines Agglomerates aus Montmorillonit-Lamellen mit „Lunker“

Abbildung 89 zeigt Agglomerate von Lamellen, die zumindest an den Rändern von Polymer umschlossen sind. Dies wird als ein gießtechnisch bedingtes, einfaches Ausfüllen der Zerklüftungen angesehen.

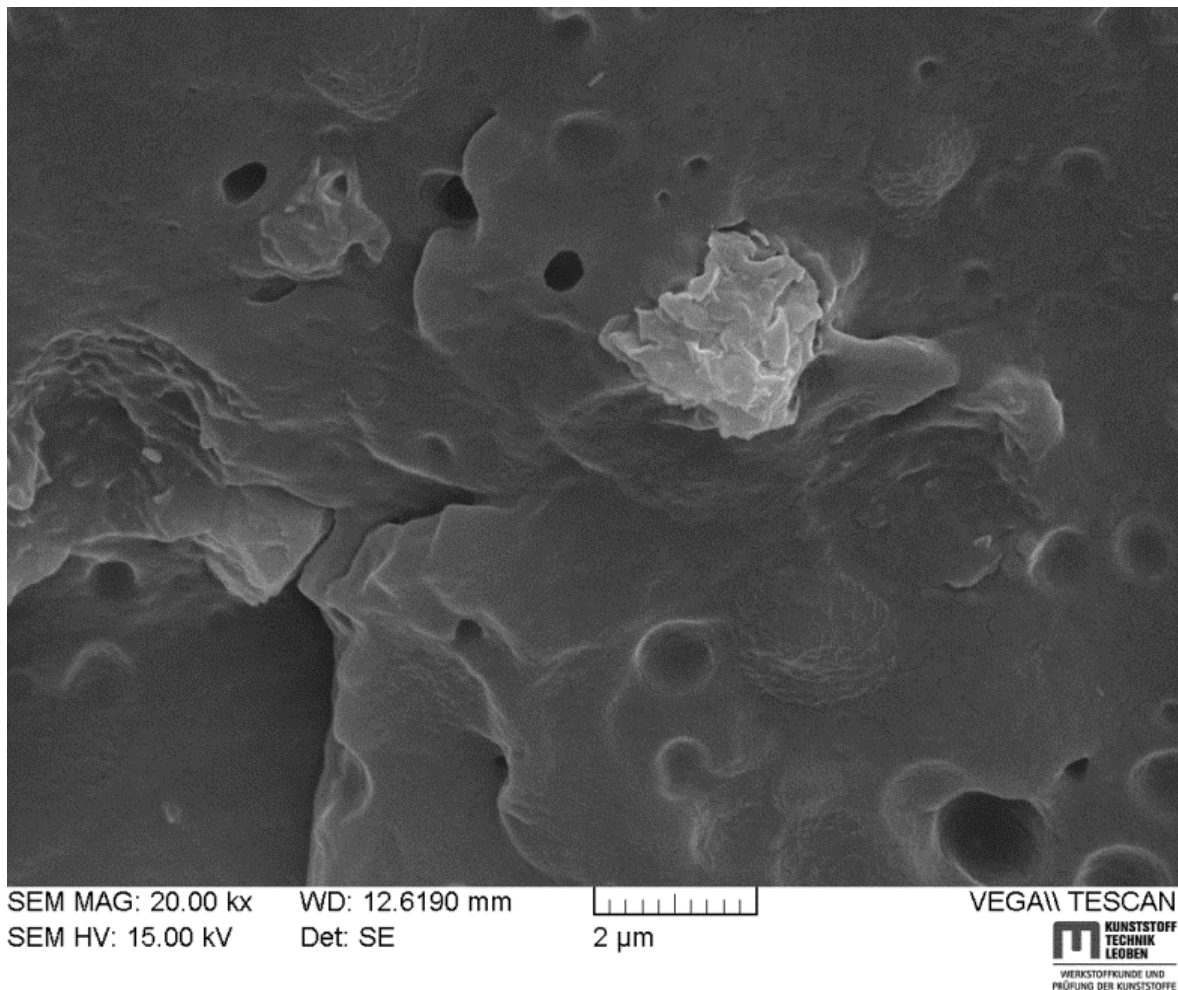


Abbildung 89: SEM Aufnahme mit Agglomeraten von Montmorillonit-Lamellen

Bei Abbildung 90 und Abbildung 91 ist an den vereinzelt Lamellenrändern ein leichtes Eindringen des PP sichtbar, das ebenfalls nur als ein Eindringen in die Zerklüftungen der Agglomerate, nicht aber als eine keilporenförmige Öffnung zwischen zwei Lamellen zu interpretieren ist. Auffallend bei dieser Aufnahme ist, dass die Kartenhausstruktur im Vergleich zu anderen Aufnahmen doch noch recht gut erhalten geblieben ist. In Abbildung 91 ist das an den hoch stehenden Kanten zu erkennen (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

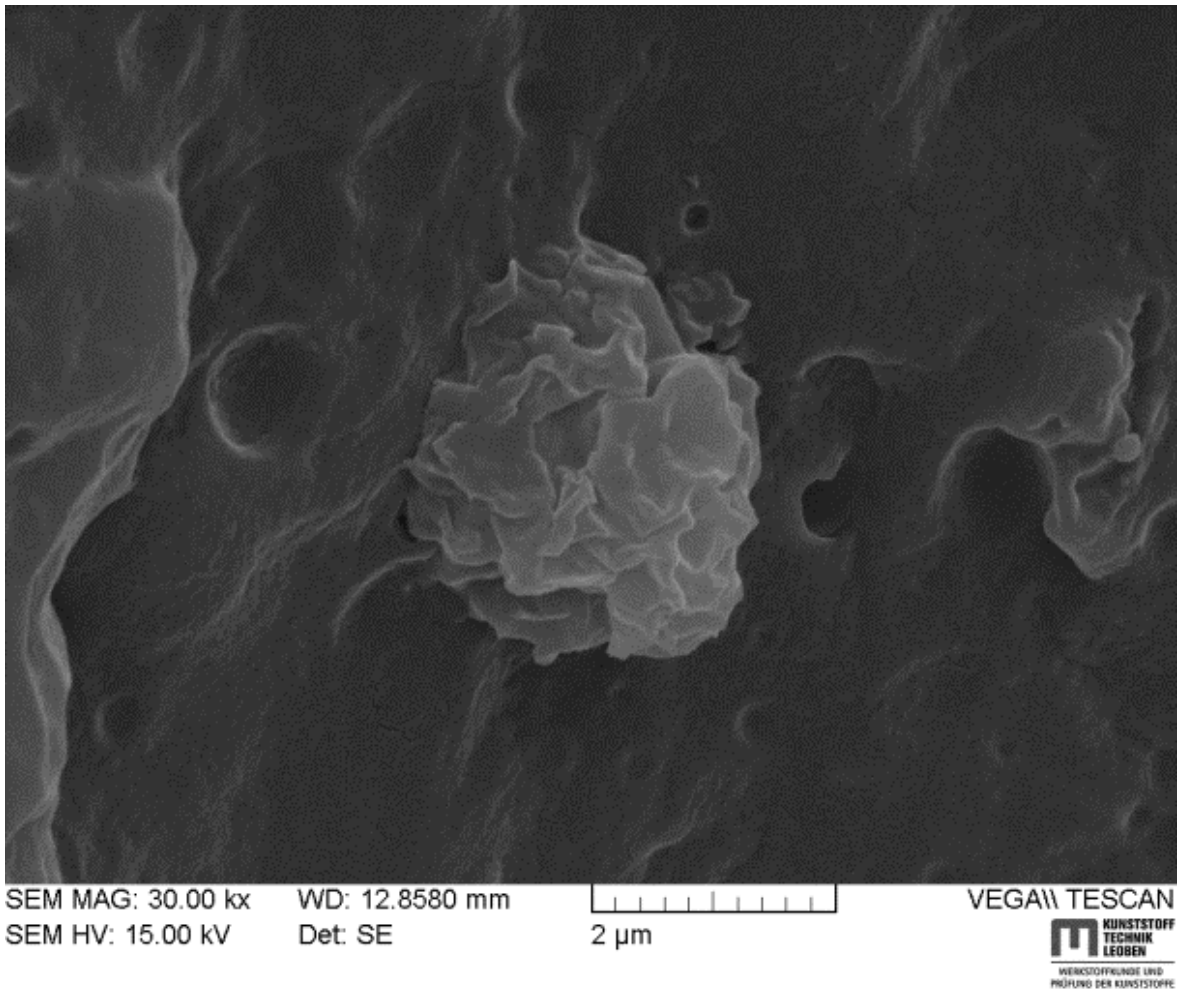


Abbildung 90: SEM Aufnahme von Lamellenrändern mit leicht eingedrunenem PP

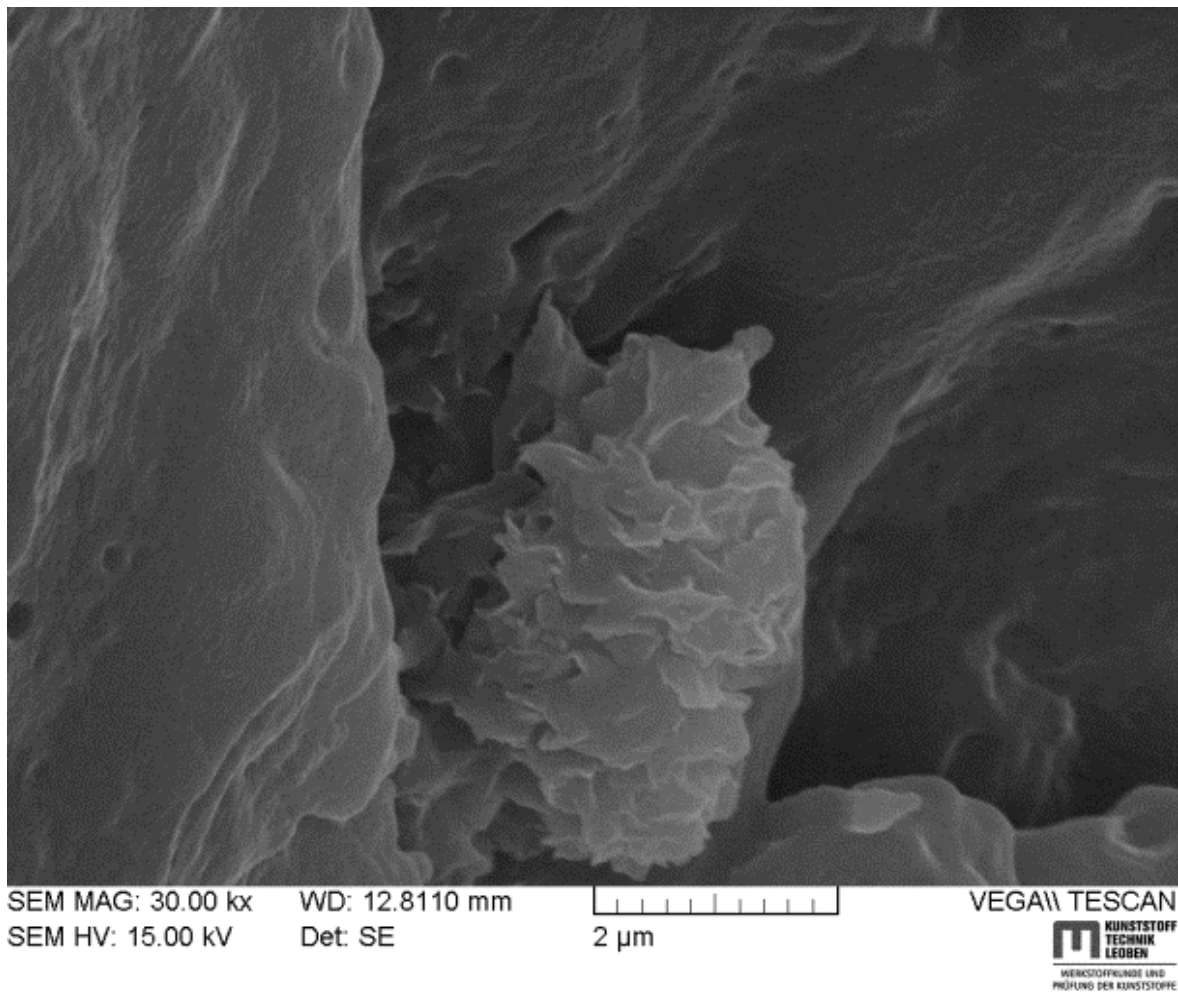


Abbildung 91: SEM Aufnahme einer Kartenhausstruktur von Montmorillonit-Lamellen

Abbildung 91 zeigt eindeutig, dass eine Interkalation nicht stattgefunden hat (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

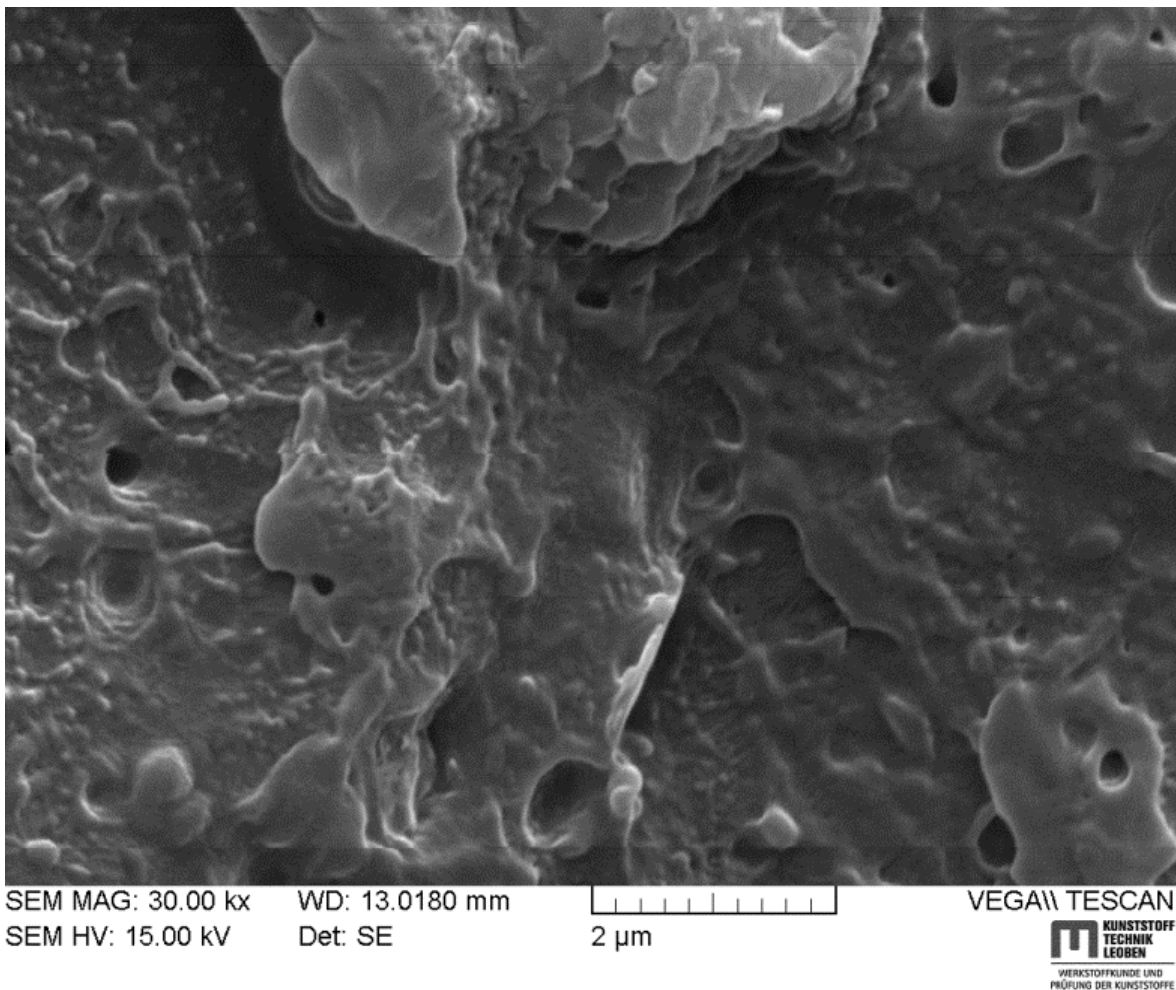


Abbildung 92: SEM-Aufnahme eines dünnen Schichtpaketes

In Abbildung 92 ist in der unteren Bildhälfte mittig ein dünnes Schichtpaket, bei dem die Kanten aufgebogen sind, und das von PP bedeckt ist, zu erkennen. Auch hier ist nicht von einer Interkalation zu sprechen.

Auch in dem in Abbildung 93 gezeigten Schichtpaket dringt PP an den zerklüfteten Rändern ein und täuscht eine Interkalation vor. Wäre es eine solche, dann hätte durch die erfolgte Schichtabstandsvergrößerung eine Deformation des Schichtpaketes zumindest an der Stelle der angenommenen Interkalation sichtbar sein müssen (Ohrdorf, Schriftliche Korrespondenz, 2015).

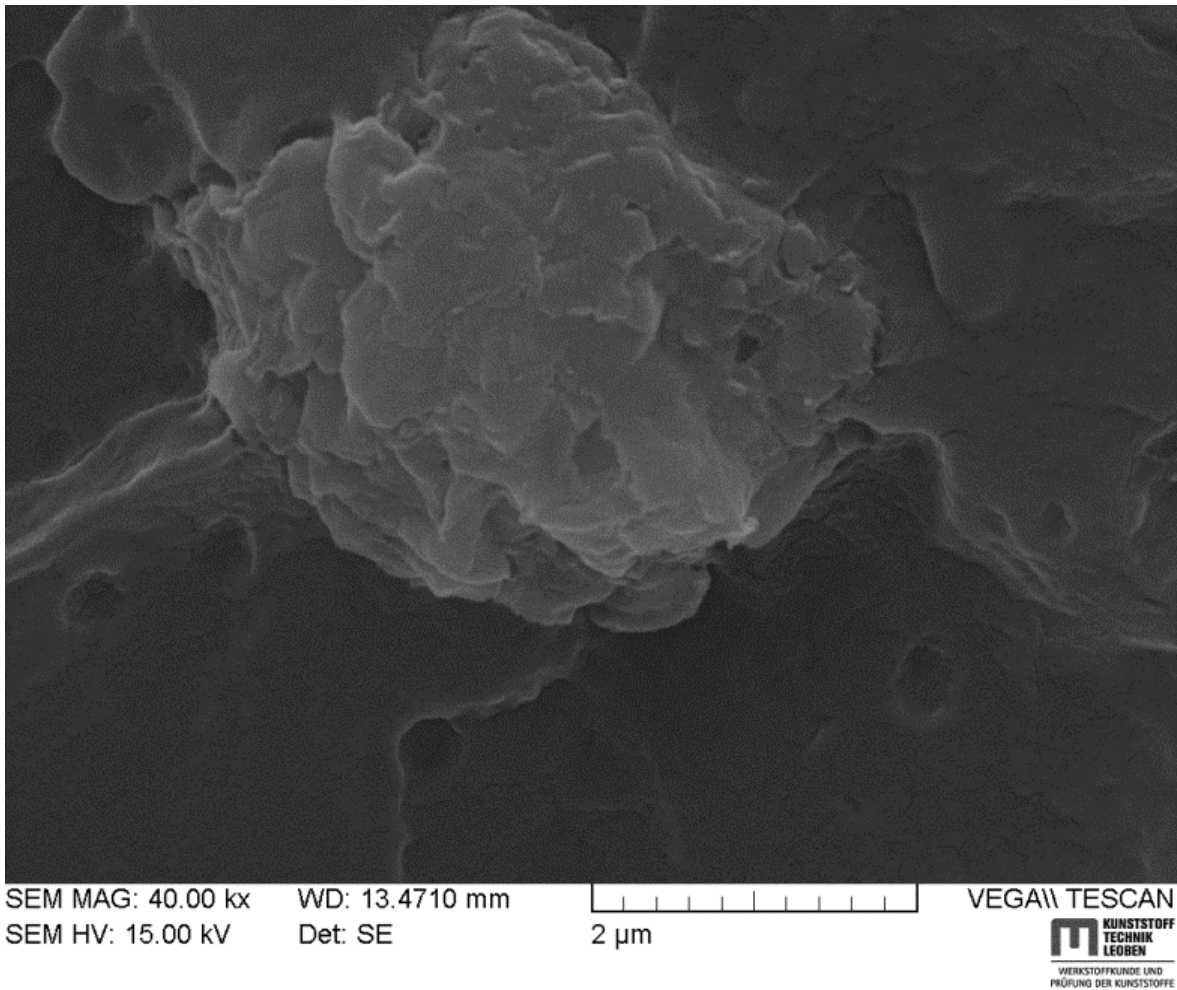


Abbildung 93: SEM Aufnahme von Lamellenrändern mit leicht eingedrunenem PP



#### 6.4.4 Versuche zur Compoundierung von pastenförmigem Füllstoff

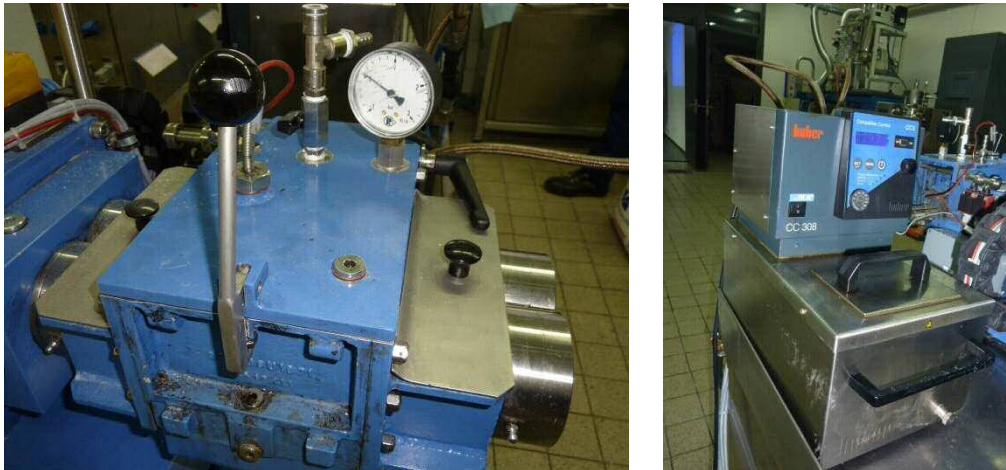
Die Grundüberlegung aus den negativen Ergebnissen der Gefriertrocknung und aus Versuchen mit der Sprühtrocknung war, den nach den Aktivierungen erzielten Zustand der Delamellierung zu erhalten. Die Lamellen sollten durch geringe Scherkräfte leicht gegeneinander verschiebbar und damit homogen in das PP einarbeitbar sein.

Für den neuen gedanklichen Ansatz wurden die Filterkuchen aus den Entwässerungsversuchen mit der Kammerfilterpresse bei der Fa. MIT Mayer verwendet, die diesem Anspruch genügten. Die Versuche zur Schmelzcompoundierung wurden mit einem Horizontalknetter Typ HKD 2,5 bei der Fa. IKA®-Werke GmbH. & Co. KG in Staufen (D) durchgeführt, Abbildung 94.



Abbildung 94: IKA HKD 2,5 - Doppelmuldenknetmaschine mit horizontal angeordneten Knetwellen

Der HKD 2,5 ist eine Doppelmuldenknetmaschine mit horizontal angeordneten Knetwellen in der Knetkammer und einer externen Heizeinheit (Abbildungen 95 a und b).



Abbildungen 95 a und b: HKD 2,5 Knetkammer (Bild links) und externe Heizeinheit (Bild rechts)

Die Maschine ist mit Duplex-Knetschaufeln, die tief ineinandergreifen und sich gegenseitig abstreifen, ausgestattet, Abbildung 96.



Abbildung 96: DUPLEX-Knetschaufeln und Messung der Mischguttemperatur



Die Knetkammer besitzt ein Füllvolumen von ca. 1,5 l. Pro Mischercharge wurden 5 m% organophil aktivierter Montmorillonit, bezogen auf die Trockenmasse, dem PP zugegeben.

Als maschinenbezogene Einwaagen wurden berechnet:

V1: 500 g PP und 46,8 g Filterkuchen mit DDAC (= 26,5 g atro mit 43,4 m% Wassergehalt)

V2: 500 g PP und 48,4 g Filterkuchen mit BDSACH (= 26,5 g atro mit 45,3 m% Wassergehalt)

V3: 500 g PP und 57,4 g Filterkuchen mit OA (= 26,5 g atro mit 53,8 m% Wassergehalt)

V4: 500 g PP und 46,8 g Filterkuchen mit DDAC (= 26,5 g atro mit 43,4 m% Wassergehalt)

V5: 500 g PP und 48,4 g Filterkuchen mit BDSACH (= 26,5 g atro mit 45,3 m% Wassergehalt)

V6: 500 g PP und 57,4 g Filterkuchen mit OA (= 26,5 g atro mit 53,8 m% Wassergehalt)

#### **6.4.4.1 Versuch 1: Materialaufgabe im Knetter bei Raumtemperatur**

Für den ersten Versuch (V1) wurden das Polypropylen und der Filterkuchen direkt in die Knetkammer des HKD bei Raumtemperatur aufgegeben und die Masse bei laufenden Knetschaufeln langsam erhitzt. Die Aufheizphase dauerte 90 min, bis es zu einer Erweichung des Polymers in der Kammer kam. In dieser Zeit war der Filterkuchen bereits vollständig ausgetrocknet und der Bentonit hart und nicht mehr delamellierbar. Die Kammerwandtemperatur betrug 240 - 250 °C und die Produkttemperatur  $T_{PE} = 175 - 181$  °C. Die gesamte Mischzeit betrug 120 min.

Das Mischer-Austragsgut war ein Compound, in dem der Füllstoff agglomeriert und inhomogen verteilt war, durchsetzt mit Luftblasen, teilweise porös.

Das Versuchsergebnis ist negativ zu bewerten.

#### **6.4.4.2 Versuch 2: Materialaufgabe im vorgeheizten Knetzer**

Die Aufheizzeit zur Erweichung des kalten Polymers dauerte mit 120 min zu lange, deshalb wurde für den zweiten Versuch (V2) die Kammer des Knetzers auf 180 °C vorgeheizt, bevor das PP mit dem Filterkuchen zusammen aufgegeben wurden. Die Kammerwandtemperatur von 180 °C war für ein Aufschmelzen zu gering, deshalb wurde die Temperatur auf 220 °C erhöht, um eine schnellere Wärmeübertragung von der Kammerwand auf das Polymer zu gewährleisten. Nach 10 min erweichte das PP und die Knetschaufeln konnten den Füllstoff einarbeiten, der aber zu diesem Zeitpunkt bereits wiederum völlig ausgetrocknet und verhärtet war. Nach insgesamt 25 min Mischzeit wurde das Compound mit einer Produkt-Temperatur  $T_{PE} = 155 - 165$  °C entnommen. Wie auch schon beim ersten Versuch waren deutlich Aggregate von Montmorillonit und eingeschlossene Luftblasen erkennbar.

Auch dieses Versuchsergebnis ist negativ zu bewerten.

#### **6.4.4.3 Versuch 3: Materialaufgabe mit vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetzer**

Für den dritten Versuch (V3) wurde das Polypropylen in einem Umluft-Trockenschrank 60 min bei einer Schranktemperatur von 220 °C vorgewärmt, um eine schnelleres Erreichen des PP-Schmelzpunktes im Knetzer zu bewirken und die Mischzeit mit dem Filterkuchen signifikant zu verringern, der durch die starke Hitze in der Kammer schlagartig austrocknet und verhärtet.

Das vorgewärmte Polypropylen wurde direkt in die auf 220 °C vorgeheizte Knetkammer aufgegeben und solange weiter erwärmt, bis eine Mischguttemperatur  $T_{MP} = 220$  °C gemessen wurde. Erst dann wurde der Filterkuchen in drei Schritten dosiert. Ziel dieser Verfahrensweise war es, zu versuchen, ob es gelingt, eine jeweils kleine Menge Filterkuchen in das PP homogen einzumischen, noch ehe der Austrocknungsprozess soweit fortgeschritten war, der dann zu der nicht mehr korrigierbaren Verhärtung führt.

Die gesamte Mischzeit betrug wieder 25 min, die Produkttemperatur  $T_{PE}$  bei der Entnahme betrug 180 °C.

Wie auch schon bei V1 und V2 waren deutlich Aggregate von Montmorillonit und eingeschlossene Luftblasen erkennbar.

Das Versuchsergebnis ist negativ zu bewerten.

#### **6.4.4.4 Versuch 4: Materialaufgabe mit reduziert vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetzer**

Für den vierten Versuch (V4) wurde das Polypropylen erneut im Umluft-Trockenschrank 60 min bei einer auf 200 °C reduzierten Schranktemperatur vorgewärmt, um einer möglichen temperaturbedingten Schädigung des PP entgegen zu wirken. Das bei dieser Produkttemperatur  $T_P$  schon partiell glasige und angeschmolzene Granulat wurde direkt in die auf 220 °C aufgeheizte Knetkammer aufgegeben, geknetet und homogenisiert und die Heizung soweit reduziert, bis das nun fließfähige Polymer eine Temperatur  $T_P$  von 175 °C aufwies. Da aus den bisherigen Versuchen keine zielführenden Erkenntnisse im Sinne der Optimierung des Prozessparameters „Dosierung des Filterkuchens“ gewonnen werden konnten, wurden willkürlich nach 2 min und 6 min der Filterkuchen hälftig zugegeben, 10 min lang geknetet und nach einer Gesamtmischzeit von 20 min entnommen. Die gemessene Produkttemperatur  $T_{PE}$  betrug 180 °C.

Es konnte keine homogene Verteilung des Füllstoffes erzielt werden.

Das Versuchsergebnis ist negativ zu bewerten.

#### **6.4.4.5 Versuch 5 und 6: Materialaufgabe mit reduziert vorgewärmtem PP und vorgeheiztem Knetzer**

Die Versuche 5 und 6 entsprachen prozesstechnisch dem Versuch 4 mit dem Unterschied, dass jeweils ein anderer Filterkuchen dosiert wurde.

Auch bei diesen Versuchen konnte trotz Vorbereitung und Erwärmung des Polymers und schrittweiser Aufgabe des Füllstoffes keine homogene Verteilung ebendesselben erreicht werden, Abbildung 97.



Abbildung 97: Chargen V4 (ADD 1 = DDAC), V5 (ADD 2 = BDSACH) und V6 (ADD 3 = OA)

#### **6.4.4.6 Versuche zur Erzeugung einer Ummantelung der PP-Granalien mit den pastösen Füllstoffen**

Es musste erkannt werden, dass unter den gegebenen apparatetechnischen Bedingungen eine homogene Einmischung des pastösen Filterkuchens in das PP nicht zu verwirklichen war. Deshalb wurde nach einem Lösungsansatz gesucht, der darin bestand, dass eine Ummantelung der PP-Granalien mit einem dünnen Film des pastösen Füllstoffes zu einer Verkürzung der Zeit zur homogenen Einarbeitung führen könnte. Trotz einer, die schnelle Austrocknung begünstigenden geringen Schichtdicke des Filmes gegenüber der bisher

zugegebenen Paste wurde erwartet, dass die Scherkräfte im Kneteter dann ausreichen würden, den getrockneten Füllstoff-Film im Compound zu delamellieren und zu verteilen.

Das PP-Granulat und der pastöse Füllstoff wurden in einem Spiralmischer Typ Trockenmischer Magic Plant, Fa. IKA, kalt vorgemischt, Abbildung 98.

Die Kippstellung des Mixers wurde bei einer Drehzahl  $n = 117 - 220 \text{ min}^{-1}$  von  $0 - 45^\circ$  variiert.



Abbildung 98: Spiralmischer Magic Plant, Fa. IKA

In den Mischer wurden 250 g PP mit 13,25 g (atro) Filterkuchen eingegeben.

Nach einer 15-minütigen Mischzeit war die Ummantelung unbefriedigend, Abbildung 99.

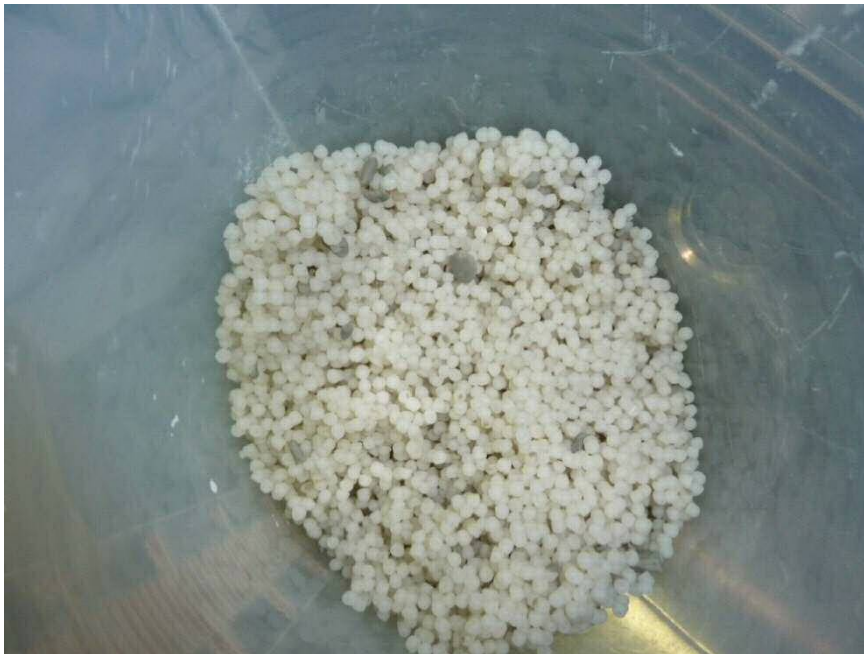


Abbildung 99: PP + DDAC nach 15-minütiger Mischzeit

Das Mischgut wurde manuell nach-homogenisiert und eine verbesserte Ummantelung des PP-Granulats erreicht, Abbildung 100.



Abbildung 100: Manuell nach-homogenisierte Mischung aus DDAC+PP (li), reines PP Granulat (re)

Für eine gleichmäßige Ummantelung würde ein Intensivmischer geeignet sein.



Die Kornform des PP-Granulats hat sich für die Ummantelung als weiteres negatives Merkmal herausgestellt. Ideal wäre eine Kugelform. Das verwendete Granulate, bedingt durch ihren Herstellungsprozess, weist kleine Einbuchtungen auf, in denen sich der Füllstoff ansammelt, die durch die hohe Temperatur im Knetter zur Bildung körnerförmiger, harter, trockener Agglomerate neigen, die in das Polypropylen eingeschlossen, aber eben nicht mehr reagglomerieren und verteilt werden, Abbildung 101.

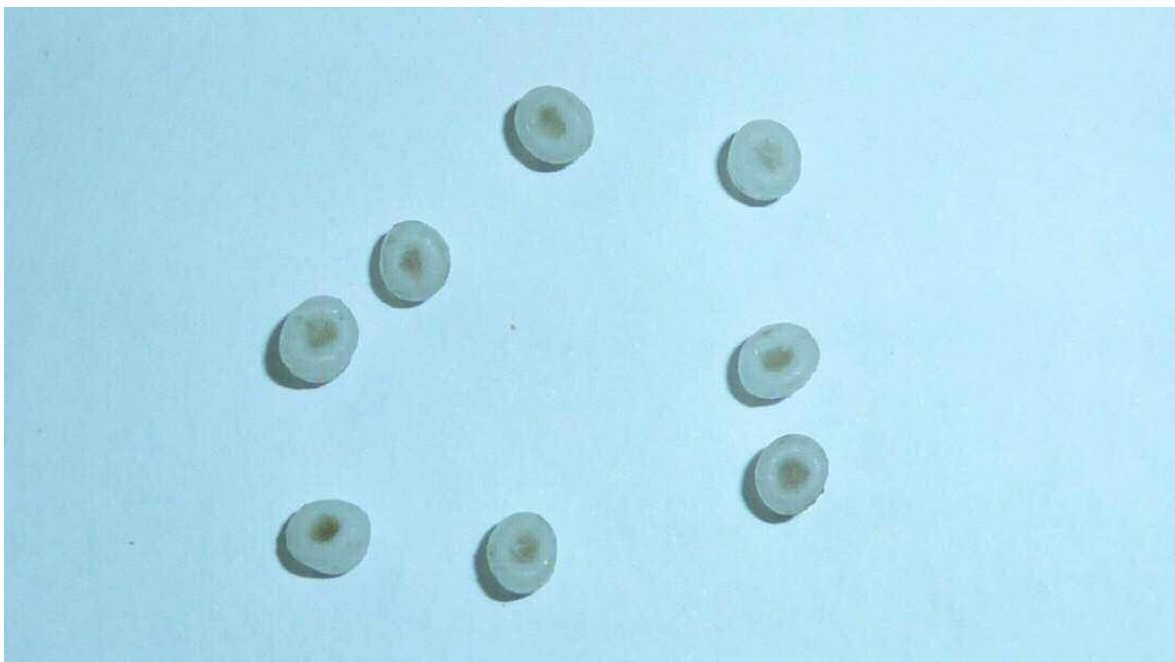


Abbildung 101: Mit Füllstoff ummantelte PP-Granulatkörner und Anhäufungen in den Einbuchtungen der Granulate

Die Lösung dieses Problems liegt in der Verwendung eines PP-Mahlgutes oder Feingranulates mit noch zu ermittelnden Korngrößen.

Die Vormischung im Spiralmischer mit anschließender manueller Nach-Homogenisierung wurde für die weiteren Versuche angewendet. Das mit dem Filterkuchen ummantelte PP-Granulat wurde im Umluft-Trockenschrank bei einer Schranktemperatur  $T = 220\text{ °C}$  vorgewärmt und in die vorgeheizte Knetkammer aufgegeben.

Um eine bessere Wärmeübertragung der Kammertemperatur in das Mischgut durch geringere Abstrahlung zu gewährleisten und vor allem, um die bisher nicht

ausreichenden Scherkräfte zur Delamellierung der getrockneten Montmorillonit-Aggregate zu erhöhen, wurde ein Stempel aus Aluminium von der Fa. IKA angefertigt, Abbildung 102 und Abbildung 103.



Abbildung 102: Offene Knetkammer mit kaltem Mischgut und Stempel





Abbildung 103: Geschlossene Knetkammer mit Stempel

Im Gegensatz zum Deckel der Knetkammer musste das Mischgut nun in einer durch den Stempel erzwungenen Zwangsführung zwischen den Knetschaufeln einen Spalt von 2 mm passieren, das zu einem intensiveren Kontakt bei erhöhten Scherkräften führte.

Da bisher alle Versuche daran scheiterten, dass die Scherkräfte für eine Zerkleinerung der getrockneten und verhärtenden Füllstoffe nicht ausreichten, wurde erwartet, dass bei wesentlich höheren Viskositäten in der Phase des Schmelzbeginses bei niedrigeren Temperaturen des PP geknetet werden kann. Die installierte Leistung des Kneters reichte dafür jedoch nicht aus und es kam zum Maschinenstillstand beim Schließen des Stempels bei einer Produkttemperatur  $T_{PE} = 179 - 185 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , Abbildung 104 und Abbildung 105.

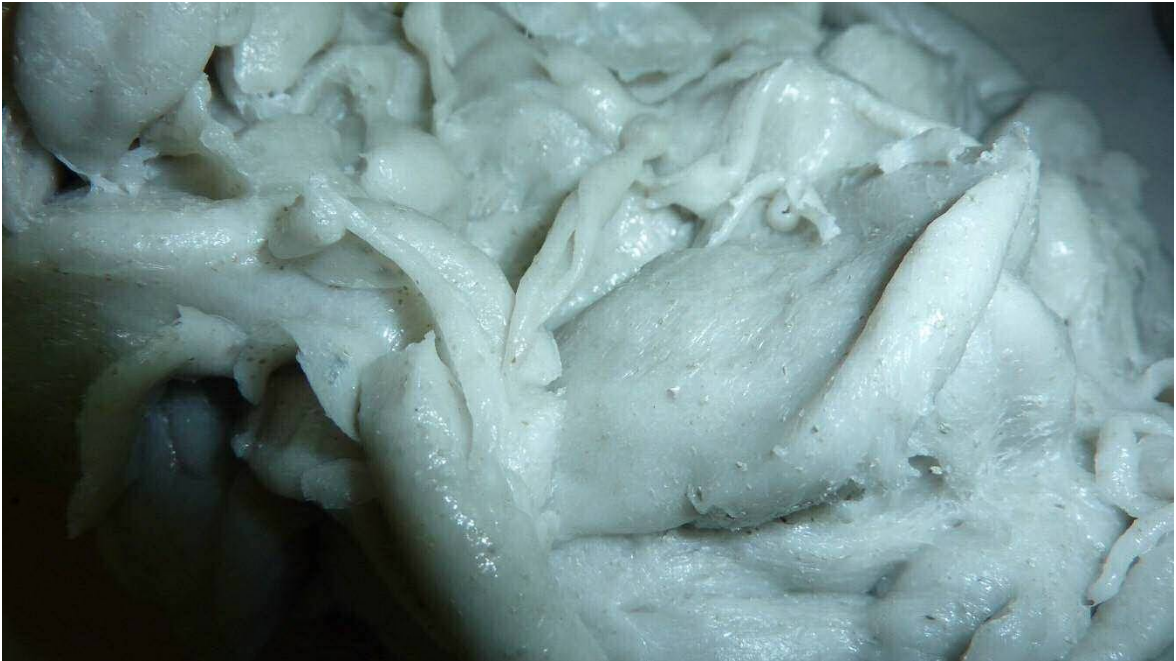


Abbildung 104: Compound nach dem Austrag mit nicht homogen eingearbeiteten Füllstoffagglomeraten und Luftblasen

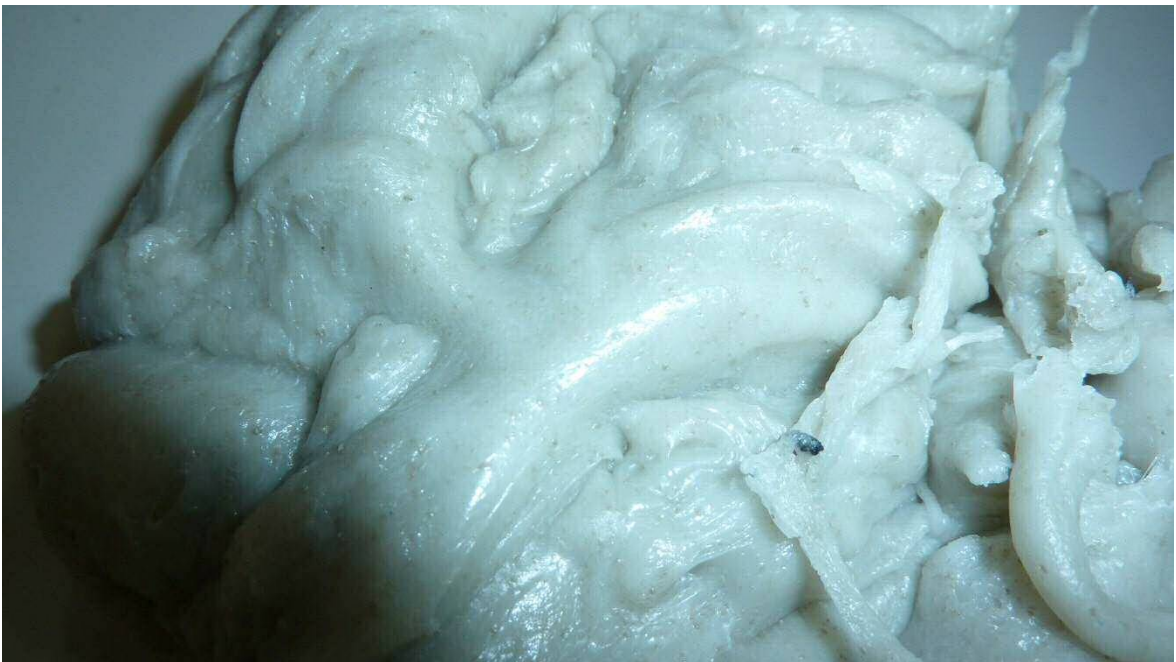


Abbildung 105: Compound nach dem Austrag mit sichtbaren Füllstoffagglomeraten

#### **6.4.4.7 Ursachen für das Fehlschlagen der Versuche**

Die Versuche zur Einarbeitung des Füllstoffes in Form pastöser Filterkuchen erbrachten kein positives Ergebnis.

Drei wesentliche Gründe können genannt werden:

Der für die Aufheizung angebrachte Doppelmantel der Knetkammer umschloss diese nur zu ca. 2/3 der Fläche, was sich im Verlauf der Versuche als gravierender Mangel heraus stellte. Die Temperatur des PP konnte mit diesem Knetter nicht so eingestellt werden, dass die Viskosität der Schmelze auf einem für die Delamellierung notwendigen Niveau für die Zeit des Homogenisierens gehalten werden konnte.

Es stellte sich auch hier erst im Verlaufe der Versuchsdurchführung heraus, dass der aus Sicherheitsgründen angebrachte Deckel die Abstrahlung der Wärme nur unzureichend verhindern konnte. Die Heizeinheit war kapazitiv nicht in der Lage, die Aufheizung so schnell zu ermöglichen, dass das Austrocknen der Filterkuchen noch vor der homogenen Einmischung in das geschmolzene PP verhindert werden konnte.

Die installierte Motorleistung erlaubte nicht, mit den notwendigen hohen Scherkräften zu kneten.

Da die Ursachen in der Ausbildung und Größe der PP-Granalien und in der für diese Zwecke absolut unzureichenden Ausrüstung des Labor-Kneters HDK 2,5 erkannt wurden, bleibt es künftiger Forschung überlassen, ein endgültiges Urteil zu fällen.

## 6.5 Variantenvergleich der Verfahren

Die alkalische und organophile Aktivierung ergab in den Varianten

- „Semi-Dry (alkalisch) - Semi-Dry (organophil)“,
- „Semi-Dry (alkalisch) - Suspension 1 (organophil)“
- „Suspension 1 (alkalisch) - Suspension 1 (organophil)“

vergleichbar gute Ergebnisse, die verfahrenstechnisch einer Anlagenplanung zugrunde gelegt werden können.

Dennoch gibt es für jede der Varianten Vor- und Nachteile, die im Folgenden aus der Sicht eines potentiellen Betreibers der Anlage dargestellt werden.

### 6.5.1 Variante „Semi-Dry“ – “Semi-Dry-Verfahren“

Vorteile:

- Optimale alkalische Aktivierung gemäß I.B.O.-Technik
- Alkalische und organophile Aktivierung in zwei Arbeitsgängen derselben Maschine
- Anlage kann auch für die Herstellung weiterer, nur alkalisch aktivierter Bentonit-Produkte verwendet werden
- Organophile Modifizierung mit allen geeigneten Reagenzien möglich
- Kein Prozesswasser notwendig, wenn der Bentonit im grubenfeuchten Zustand verarbeitet wird
- Sehr einfache Anlage mit einfacher Prozessführung
- Geringer Raumbedarf
- Trocknung, Vermahlung und Sichtung mit Standardanlagen möglich
- Geringe Trocknungskosten
- Gute Dosierbarkeit des pulverförmigen Füllstoffes
- Keine Immissionen von Prozessabfallstoffen

Nachteile:

- Über die Reagenzien zugeführten Halogenide und nicht umgesetzte Reagenzien verbleiben im Produkt
- Keine mit dem Hydrozyklon vergleichbar effiziente Ausreinigung durch Sichten möglich
- Endprodukt ist kein Nano-Füllstoff

### 6.5.2 Variante „Semi-Dry-Suspensionsverfahren 1“

Vorteile:

- Optimale alkalische Aktivierung gemäß I.B.O.-Technik
- Anlagenteil zur alkalischen Aktivierung kann auch für die Herstellung weiterer, nur alkalisch aktivierter Bentonit-Produkte verwendet werden
- Organische Modifizierung mit allen geeigneten Reagenzien möglich
- Effiziente Ausreinigung der Begleitminerale über einen Hydrozyklon durch guten Bentonit-Aufschluss in der Suspension möglich
- Auswaschung der ungebundenen Alkylammoniumionen
- Auswaschung der ungebundenen Chloride
- Ungetrocknete Endprodukte sind echte Nano-Füllstoffe für eine in-situ Compoundierung
- Gute Belegungsraten bzw. gute Effizienz der organophilen Aktivierung

Nachteile:

- Anspruchsvolle Anlage; Prozessführung durch die Übergänge grubenfeuchter Bentonit - Suspension - Trockengut nicht einfach
- Hoher Raumbedarf
- Hoher Prozesswasser-Bedarf
- Hoher Verschleiß der Dissolverscheiben durch Begleitminerale (vulkanische Gläser)
- Sehr hohe Trocknungskosten für zur Schmelzcompoundierung geeignete Endprodukte

- Immissionen von Prozessabfallstoffen durch belastete Abwässer

### 6.5.3 Variante „Suspensionsverfahren 1 – Suspensionsverfahren 1“

Vorteile:

- Einfache Anlage mit einfacher Prozessführung
- Geringer Raumbedarf
- Bentonit-Aufschluss, alkalische Aktivierung, Suspendierung, Delamellierung und organische Aktivierung in einer Apparatur
- Effiziente Ausreinigung der Begleitminerale über einen Hydrozyklon
- Auswaschung der ungebundenen Alkylammoniumionen
- Auswaschung der ungebundenen Chloride
- Ungetrocknete Endprodukte sind echte Nano-Füllstoffe für eine in-situ Compoundierung
- Pulverförmige Endprodukte für Schmelzcompoundierung herstellbar
- Gute Belegungsraten bzw. gute Effizienz der organophilen Aktivierung mit Alkylammoniumsalzen und mäßige Belegungsrate bzw. mäßige Effizienz mit der Ölsäure

Nachteile:

- Hoher Prozesswasser-Bedarf
- Hoher Verschleiß der Dissolverscheiben durch Begleitminerale (vulkanische Gläser)
- Sehr hohe Trocknungskosten für zur Schmelzcompoundierung geeignete Endprodukte
- Immissionen von Prozessabfallstoffen durch belastete Abwässer

## 7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zu den wesentlichen Ergebnissen dieser Arbeit gehört, dass es verfahrenstechnisch gelungen ist, in der Suspension durch hochturbulente Strömungsverhältnisse die Reagglomerationsneigung der Montmorillonit-Lamellen des alkalisch aktivierten Kalzium-Bentonites zu unterbinden und dadurch einen technisch vollständigen Kationenaustausch bis zur organophilen Modifizierung und Hydrophobierung zu erzielen. Im Gegensatz zu Literaturangaben konnte nachgewiesen werden, dass die Montmorillonit-Lamellen bei diesem Verfahren nicht zerstört werden. Für die Durchführung des Suspensionsverfahrens wurden reproduzierbare prozesstechnische Parameter definiert.

Es wurde der Nachweis erbracht, dass die Verwendung von Hydrozyklonen modernster Bauart zur Ausreinigung von Begleitmineralen geeignet ist.

Der Gedanke des Erhalts des erzielten, und über einen „Technischen Delamellierungsgrad TDG“ definierten Delamellierungszustandes war Ausgangspunkt von Versuchen zur Schmelzcompoundierung eines pastenförmigen Bentonites und Polypropylen. Diese Versuche blieben erfolglos, da die bei der Schmelzcompoundierung auftretenden Temperaturen eine Kornbildung mit nicht scherbarer Verhärtung verursachen. Daraus ergab sich die Erkenntnis, dass ein Nanofüllstoff nur dann erhalten werden kann, wenn er aus dem Suspensionsverfahren ohne Trocknung bei der in-situ Polymerisation eingesetzt wird.

Für die Dosierfähigkeit des Füllstoffes zur Schmelzcompoundierung sind erfolgreiche Sprühtrocknungsversuche der Suspension durchgeführt worden. Die Feinheit des Füllstoffes ist den im Markt befindlichen Produkten ebenbürtig.

Mit den vorliegenden rheologischen, thermogravimetrischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte bestätigt werden, dass aus dem Bentonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ geeignete organophil aktivierte Füllstoffe im Sinne der Zielstellung dieser Arbeit hergestellt werden können. Die

entwickelten Verfahrensvarianten lassen zudem den Schluss zu, dass sie auf jeden geeigneten Bentonit und mit jedem geeigneten organischen Reagenz angewendet werden können.

Im Ergebnis dieser Arbeit ist als geeigneter Bentonit ein solcher anzusehen, bei dem der Montmorillonitgehalt im Rohgut vorzugsweise  $> 85\%$  ist, die Begleitminerale möglichst keine nicht ausreinigbaren Tonminerale sind und die Morphologie der lagerstättengenetisch vorgegebenen Lamellen ein aspect-ratio, berechnet am größten Lamellendurchmesser, von  $> 300$  erzielen lässt. Dabei liegt die Erkenntnis zugrunde, dass sich durch das Suspensionsverfahren eine Delamellierung zu Einzellamellen und dünnen Schichtpaketen bis zu 5 Lamellen erzielen lässt.

Die entwickelten Verfahrensvarianten geben dem Hersteller dieser Füllstoffe ein breites Spektrum an Optionen zur Anpassung der Endprodukte an die Erfordernisse der unterschiedlichen Compoundierverfahren.



## 8 Literaturverzeichnis

- Abwasserlexikon. (2015). *Wasser-Wissen*. Von <http://www.wasserwissen.de/abwasserlexikon/s/seife.htm> abgerufen
- AGES. (2015). *Prüfbericht - Wasserversorgung*. Stadtwerke Leoben - Wasserwerk, Leoben.
- Alexandre, M., & Dubois, P. (June 2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. (Elsevier, Hrsg.) *Materials Science and Engineering, Volume 28, Issues 1–2*, S. 1-63.
- Alther, G. R. (1982). *Patentnr. DE 3145043 A1*. Deutschland.
- API Spec. 13 A. (2010). *Specification for Drilling Fluids Materials*. American Petroleum Institute.
- BGBI. Nr. 186/1996 - Allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisation (AAEV) (1996).
- Cárdenas, M. Á., García-López, D., García-Vilchez, A., Fernández, J. F., Merino, J. C., & Pastor, J. M. (2009). Synergy between organo-bentonite and nanofillers for polymer based fire retardant applications. *Applied Clay Science 45(3)*, S. 139-146.
- chemgeo.uni-jena. (2015). *Mischen und Rühren viskoser Flüssigkeiten - Versuch 1.3: Mischen und Rühren*. Von Mischen und Rühren viskoser Flüssigkeiten - Versuch 1.3: Mischen und Rühren: [http://www.chemgeo.uni-jena.de/chegemedial-p-1415.pdf?rewrite\\_engine=id](http://www.chemgeo.uni-jena.de/chegemedial-p-1415.pdf?rewrite_engine=id) abgerufen
- Clay, H. M., Frozzitta, M., & Brotherton, A. L. (1984). *Patentnr. US4474706 A*. USA.
- DIN EN 15934:2012-11, Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall - Berechnung des Trockenmassenanteils nach Bestimmung des Trockenrückstands oder des Wassergehalts; Deutsche Fassung EN 15934:2012 (2012).

- DIN-Fachbericht 143, Moderne rheologische Prüfverfahren - Teil 1: Bestimmung der Fließgrenze - Grundlagen und Ringversuch (2005).
- Erler, J. (2005). *Reaktive Extrusion und Polymerization Molding von Polyamid Nanocompositen auf Basis organophiler Nanopartikel (Dissertation)*. Institut für Makromolekulare Chemie. Freiburg: Albert-Ludwig-Universität.
- Finlayson, C. M., Cody, C. A., Kemnetz, S. J., Reichert, W. W., Magauran, E. D., & Johnson, J. R. (1987). *Patentnr. US4695402 A. USA*.
- Firmenprospekt eh. Fa. Süd-Chemie AG (Moosburg, D). (2006). *Nanocomposites for Halogen-free Flame Retardants*. Moosburg/Isar.
- Fornes, T., & Paul, D. (2003). Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer* 44, S. 4993–5013.
- Fritsch - Laserpartikelmessgeräte, Firmenprospekt (2014).
- Grim, R. E. (1953). *Clay mineralogy* (Bd. XII). London: McGraw-Hill Series in Geology Science.
- Grim, R., & Güven, N. (1978). Bentonites: geology, mineralogy, properties and uses. (Elsevier, Hrsg.) *Developments in sedimentology*, 24, S. 256.
- Güven, N. (2009). Bentonites - Clay for molecular engineering. *Elements*, 5 (2), 89-92.
- Haslinger, S., & Flachberger, H. (2011). Einsatz neuartiger Bentonitprodukte in der Kunststoffindustrie. In *Aufbereitung in Österreich* (S. 225-227). Leoben.
- Hille, B. (1992). *Ion Channels of Excitable Membranes*. Sunderland: Sinauer Associates Inc.
- Hoffmann, B. (2000). *Herstellung und Charakterisierung von Polyamid-12- und Polystyrol-Nanocompositen auf Schichtsilikatbasis durch in-situ Polymerisation und reaktive Extrusion*. Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Fakultät für Chemie und Pharmazie, Freiburg.
- Hohenberger, W. (2002). Additive - Trends und Perspektiven. (5), S. 86-91.

- Jones, T. R. (1983). The Properties and Uses of Clays Which Swell in Organic Solvents. *Clay Minerals* 18, 399-410.
- Jordan, J. W. (1949a). Organophilic bentonites I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical and Colloid Chemistry* 53, 294-306.
- Jordan, J. W. (1949b). Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineralogical Magazine* 28, 598-605.
- Kaiser, W. (2006). *Kunststoffchemie für Ingenieure*. München Wien: Carl Hanser Verlag.
- Kerner, D., Schall, N., Schmidt, W., Schmoll, R., & Schürtz, J. (2005). Siliciumverbindungen. In *Chemische Technik* (5. Ausg., Bd. 3, S. 811). Winnacker-Küchler.
- Khalil, H., & Abdelhakim, A. A. (2002). Adsorption studies of fatty acids on montmorillonite-based filler clay. *Journal of Applied Polymer Science* 86(10), S. 2574-.
- Kim, G.-M. (2007). *Verstärkungsmechanismen auf Makro-, Mikro- und Nano-Längenskalen in heterogenen Polymerwerkstoffen; Habilitationsschrift*. Halle-Wittenberg: Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Koch, D. (2008). European Bentonites as alternatives to MX-80. *Science & Technology Series*, 334, S. 23-30.
- Köster, H. M. (1993). Beschreibung einzelner Tonminerale. In K. Jasmund, & G. Lagaly, *Tone und Tonminerale* (S. 33-88). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Krischey, E., Ohrdorf, K.-H., & Flachberger, H. (2015). Verfahren zur Herstellung von alkalisch und organophil aktiviertem Kalzium-Montmorillonit für den Einsatz in Polymer-Compounds. (S. Vienna, Hrsg.) *BHM - Berg und Hüttenmännische Montashefte*, 160(6), 291-299.
- Lagaly, G. (1981). Characterization of Clays by organic Compounds. *Clay Minerals* 16, S. 1-21.

- Lagaly, G. (1993). Praktische Verwendung und Einsatzmöglichkeiten von Tonen. In K. Jasmund, & G. Lagaly, *Tonminerale und Tone* (S. 358-419). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Lagaly, G. (1993). Reaktionen der Tonminerale. In K. Jasmund, & G. Lagaly, *Tonminerale und Tone* (S. 89-167). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Lagaly, G. (1993). *Tonminerale und Tone: Struktur, Eigenschaften, Anwendungen und Einsatz in Industrie und Umwelt*. (K. Jasmund, & G. Lagaly, Hrsg.) Darmstadt: Steinkopff.
- Lagaly, G. (1993a). Reaktionen der Tonminerale. In K. Jasmund, & G. Lagaly, *Tonminerale und Tone* (S. 89-167). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Lagaly, G., & Köster, H. (1993). Tone und Tonminerale. In K. Jasmund, & G. Lagaly, *Tone und Tonminerale* (S. 1-32). Darmstadt: Steinkopff Verlag.
- Lagaly, G., & Ziesmer, L. (2003). Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of montmorillonite dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science* 100-102, S. 105-128.
- Lisensky, G. (2012). *Polyhedral Model Kit*. (Interdisciplinary Education Group, Hrsg.) Von <http://education.mrsec.wisc.edu/pmk/pages/montmorillonite.html> abgerufen
- Luckert, K. (2004). *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Essen: Vulkan-Verlag-GmbH.
- Manevitch, O., & Rutledge, G. (2004). Elastic Properties of a Single Lamella of Montmorillonite by Molecular Dynamics Simulation. *J Phys Chem B*, 108 (4), S. 1428–1435.
- Mattausch, H. (2012). Persönliche Korrespondenz.
- Mattausch, H., Laske, S., Duretek, I., Kreith, J., Maier, G., & Holzer, C. (2013). Investigation of the Influence of Processing Conditions on the Thermal, Rheological and Mechanical Behavior of Polypropylene Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, S. 1001-1010.

- Mayer, L. (2014). Persönliche Korrespondenz. (M. M.-T. GmbH, Interviewer)
- Möbius, C. (1977). Bentonit-Suspensionen - Eigenschaften, Herstellung und Prüfung. *Österreichische Ingenieurzeitschrift* (Heft 3), S. 73-82.
- Möller, D. (2003). *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*. Berlin-Ney York: Walter de Gruyter Verlag.
- Mülhaupt, R., Engelhardt, T., & Schall, N. (2001). Nanocomposites - auf dem Weg zur Anwendung. *KU Kunststoffe*, S. 178-190.
- Müller, M. (2015). *Das Transmissionselektronenmikroskop*. Von <http://www.elektronenmikroskop.net/transmissionselektronenmikroskop.htm> abgerufen
- Nae, H. N. (1994). *Patentnr. EP0627480 A1*.
- Nae, H. N., Reichert, W. W., & Eng, A. C. (1995). *Patentnr. US5429999 A. USA*.
- Ohrdorf, K.-H. (1999). *Patentnr. DE 19728503 C1*. Deutschland.
- Ohrdorf, K.-H. (2008). *Moderne Verfahren der Aufbereitung von Bentoniten (unveröffentlichte Studienarbeit)*. Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung, Montanuniversität Leoben.
- Ohrdorf, K.-H. (2010). *Zu Fragen der alkalischen Aktivierung von Bentoniten; Dissertation*. Montanuniversität Leoben.
- Ohrdorf, K.-H. (2013). *Manuskript "Pelletierbentonit", unveröffentlicht*.
- Ohrdorf, K.-H. (2014). *Beschreibung der I.B.O.-Technik zur organophilen Modifizierung*. I.B.O. Ingenieurbüros für Bentonit-Technologie Dipl.-Ing. Ohrdorf, Wiesbaden/Leoben.
- Ohrdorf, K.-H. (2015). Schriftliche Korrespondenz. Wiesbaden.
- Ohrdorf, K.-H., & Flachberger, H. (2009). Zu Fragen der alkalischen Aktivierung von Bentoniten. *Berg- und hüttenmännische Monatshefte - BHM(12)*, S. 597-609.

- Ohrdorf, K.-H., & Flachberger, H. (Österreichischer Bergbautag 2009). Beitrag der Aufbereitung zur Verbesserung der Quelleigenschaften von Bentoniten. Montanuniversität Leoben.
- Ohrdorf, K.-H., & Plochberger, T. (2007). *Reisebericht Sardinien (unveröffentlichter Bericht)*. Montanuniversität Leoben: Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung.
- Plasticker. (2015). *Plasticker*. Von Plasticker: [www.plasticker.de](http://www.plasticker.de) abgerufen
- Produktsicherheitsinformationsblatt Borealis, BB412E (21. Juli 2011).
- Riess, G. (2015). *mündliche Korrespondenz*. Leoben.
- Röper, S. (2010). *Strukturuntersuchungen an biologischen Materialien mit Hilfe rasterkraftmikroskopiebasierender Nanotomographie; Dissertation*. Chemnitz: Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz.
- Schubert, H. (1984). *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe* (Bd. III). Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- Schütz, M. R. (2001). *Neuartige Schichtverbindungen zur Herstellung von Nanokompositen mit verbesserten Flammsechzeigenschaften; Dissertation*. Universität Beyreuth.
- Seeling, R., Metzemacher, H.-D., Schall, N., & Lübbe, G. (2006). *Patentnr. PCT/EP2004/006397 (CA2524320A1)*. Deutschland.
- Sicherheitsdatenblatt Borealis Ed. 15, BB412E (26. Spetember 2014).
- Sinha Ray, S., & Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28, S. 1539–1641.
- Suter, J., Coveney, P., Greenwell, H., & Thyveetil, M. (2007). Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: Emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties. *J PHYS CHEM C*, 111 (23), S. 8248 - 8259.

- Ting, C., Fasulo, P., & Rodgers, W. (2010). Investigation of the shear stress effect on montmorillonite platelet aspect ratio by atomic force microscopy. (Elsevier, Hrsg.) *Applied Clay Science, Volume 49* (1-2), S. 21-28.
- Umweltberatung. (2009). *Wasser und Gesundheit - Chloride im Trinkwasser*. St. Pölten: Umweltschutzverein Bürger und Umwelt.
- Vansant, E. F., & Uytterhoeven, J. B. (1972). Thermodynamics of the exchange of n-alkylammonium ions on Na-montmorillonite. *Clays Clay Min.* 20, 47-54.
- VDG P69, Bindemittelprüfung - Prüfung von Bindetonten (1999).
- VDI 2762 Blatt 1, Mechanische Fest-Flüssig-Trennung durch Kuchenfiltration - Übersicht (2006).
- VDI 2762 Blatt 2, Filtrierbarkeit von Suspensionen - Bestimmung des Filterkuchenwiderstands (2010).
- Vogt, K., & Köster, H. M. (1978). Zur Mineralogie, Kristallchemie und Geochemie einiger Montmorillonite aus Bentoniten. *Clay Minerals* 13, S. 25-43.
- Weiss, A. (1962). Neuere Untersuchungen über die Struktur thixotroper Gele. *Rheology Acta* 2(4), S. 292.
- Weiss, A. (1963). Mica-type layer silicates with alkylammonium ions. *Clays Clay Min.* 10, 191-224.
- ZFE Graz. (2015). *Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) - Ein Mikroskop als Mikrolabor*.





Abbildung 19: Von I.B.O. modifizierter Labor-Doppelwellen-Knetter mit Z-Schaufeln, Fabrikat Werner & Pfeleiderer .....	44
Abbildung 20 a und b: Impeller-Scheibe gemäß API-Spec. 13 A (a) und Dissolver-Scheibe (b)....	45
Abbildung 21: Labor-Rührwerk mit Rührbehälter gemäß API Spec. 13 .....	46
Abbildung 22: Labor-Rührwerk und Rheometer RS 600 .....	46
Abbildung 23: Apparategeometrie und Rührerposition des Technikums-Rührwerkes .....	51
Abbildung 24: Technikums-Rührwerk .....	52
Abbildung 25: Dissolverscheibe des Technikums-Rührwerkes .....	52
Abbildung 26: Mobiler Hydrozyklonstand der Fa. FLSmidth Krebs GmbH.....	53
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Hydrozyklons, Type UO.5-1444 (Skizze Fa. FLSmidth Krebs GmbH) .....	54
Abbildung 28: Sprühtrockner Mini Spray Dryer B-290 (Quelle: Büchi Labortechnik AG) .....	55
Abbildung 29: Imhoff-Trichter (Quelle: Carl Roth GmbH + Co. KG) .....	56
Abbildung 30: Ansicht des Rheometers RS 600.....	56
Abbildung 31: Analysette 22 NanoTec plus (Quelle: <a href="http://www.fritsch-sizing.de">http://www.fritsch-sizing.de</a> ) .....	57
Abbildung 32: Thermogravimetrie Analysator von Mettler-Toledo (Quelle: <a href="http://www.directindustry.de">http://www.directindustry.de</a> ) .....	58
Abbildung 33: Nanoparticle Size Analyzer 90plus (mit DLS, Dynamic Light Scattering) von der Fa. Brookhaven Instruments (Quelle: Brookhaven Instruments) .....	59
Abbildung 34 a und b: Aufgabe der Probe auf die temperierte Platte (a) und aufgesetzter Kegel beim Messvorgang (b).....	62
Abbildung 35: Charakteristischer Verlauf der Deformation $\gamma$ durch die steigende Schubspannung $\tau$ .....	63
Abbildung 36: Bestimmung der Regressionsgeraden der Tangenten der beiden Kurvenäste .....	64
Abbildung 37 a, b, c, d: Grafische Bestimmung der Fließgrenzen der Proben gemäß Abbildung 36 .....	65
Abbildung 38: Zustand nach erfolgter partieller organophiler Aktivierung mit DDAC .....	74
Abbildung 39: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit, modifiziert mit DDAC .....	75
Abbildung 40: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit, modifiziert mit BDSACH .....	76
Abbildung 41: Umsetzung nach 60 minütiger Reaktionszeit modifiziert mit OA.....	77
Abbildung 42 a und b: Organophile Aktivierung mit Ölsäure - Schaumbildung durch das bei der Verseifungsreaktion entstehende CO <sub>2</sub> .....	81
Abbildung 43: Ausflocken des mit BDSACH hydrophobierten Montmorillonites .....	82
Abbildung 44: Abscheidung von Begleitmineralen an der Behälterwand, erkennbar als dunkles Band .....	84
Abbildung 45 a und b: ESEM-Aufnahmen des alkalisch aktivierten und delamellierten Montmorillonites des Suspensionsverfahrens.....	86

Abbildung 46: NanoSEM-Aufnahme des alkalisch aktivierten und delamellierten Montmorillonites nach 10-stündiger Kochzeit .....	86
Abbildung 47: Rohbentonit mit erkennbaren Sedimentstrukturen .....	95
Abbildung 48: Alkalisch aktivierter Bentonit mit vollständig zerstörten Sedimentstrukturen.....	95
Abbildung 49: Struktur bei einem OCAG=40 % .....	96
Abbildung 50: Struktur bei einem OCAG=80 % .....	97
Abbildung 51: Struktur bei einem OCAG=100 % .....	97
Abbildung 52: ESEM-Aufnahme einer Einzellamelle (Ohrdorf, 2010) .....	121
Abbildung 53: Suspension nach 90 min Rührzeit des alkalisch aktivierten Montmorillonites .....	126
Abbildung 54: Schematische Darstellung zur Berechnung des aspect-ratios a .....	127
Abbildung 55: NanoSEM, Bauhaus Universität Weimar .....	128
Abbildung 56: ZEISS Ultra 55 (Quelle: Zeiss Deutschland, www.zeiss.de) .....	128
Abbildung 57: TEM FEI Tecnai 20 .....	130
Abbildung 58 a und b: NanoSEM-Aufnahmen von Montmorillonit-Lamellen der Lagerstätte „Serra Narbonis“ nach 45-minütiger Rührzeit mit dem Technikums-Rührwerk (siehe Kapitel 6.1.9.1) .....	131
Abbildung 59: NanoSEM-Aufnahmen von Montmorillonit der Lagerstätte „Serra Narbonis“ gemäß Kapitel 6.1.9.1 nach 90-minütiger Rührzeit mit dem Technikums-Rührwerk .....	132
Abbildung 60 a und b: ESEM-Aufnahmen, die die Effekte von Aufladungen und maximaler Auflösung von Montmorillonit-Lamellen des alkalisch aktivierten Bentonites der Lagerstätte „Serra Narbonis“ zeigen (siehe Kapitel 6.1.8.3) .....	133
Abbildung 61: ESEM-Aufnahme von Montmorillonitlamellen des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“ .....	134
Abbildung 62: TEM-Aufnahme von Montmorillonitlamellen des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“ .....	135
Abbildung 63: TEM-Aufnahme des alkalisch aktivierten Bentonites (Kapitel 6.1.8.3) der Lagerstätte „Serra Narbonis“ .....	136
Abbildung 64: Hydrozyklon während der Ausreinigung der Bentonitsuspension mit gut erkennbarem, deutlich eingetrübten Überlaufvolumenstrom (~ 70 Vol-%) und Unterlaufvolumenstrom (~ 30 Vol-%) .....	138
Abbildung 65: Überlauf des Hydrozyklons nach 20 min Sedimentationszeit im Imhoff-Trichter ...	139
Abbildung 66 : ESEM-Aufnahme des Hydrozyklon-Überlaufs des alkalisch und organophil aktivierten und ausgereinigten Bentonites „Serra Narbonis“ .....	141
Abbildung 67: ESEM-Aufnahme des Hydrozyklon-Unterlaufs des alkalisch und organophil aktivierten und ausgereinigten Bentonites „Serra Narbonis“ .....	142
Abbildung 68 a, b und c: Klarwasser- und Suspensionshorizonte nach 500 h Standzeit bei Einsatz von DDAC (Bild links), BDSACH (Bild mittig) und OA (Bild rechts) .....	148

Abbildung 69: Kammerfilter-Testmodul, MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH.....	150
Abbildung 70: Zwischen den Filtertüchern eingelegtes Filterpapier in der Kammer .....	152
Abbildung 71: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites .....	154
Abbildung 72: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit BDSACH organophil aktivierten Montmorillonites (Krischey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015) .....	155
Abbildung 73: Filterkuchen aus der Filtration der Suspension des mit OA organophil aktivierten Montmorillonites .....	155
Abbildung 74: Knetkammer (Polylab System, Fa Thermo Scientific) am Lehrstuhl für Kunststoffverarbeitung.....	160
Abbildung 75 a – d: TEM-Aufnahmen von PP-Compounds aus 5 m% organophilem, gefriergetrocknetem Montmorillonit „Serra Narbonis“; Bildquelle: Mattausch (Persönliche Korrespondenz, 2012).....	162
Abbildung 76 a - c: TEM-Aufnahmen gefriergetrockneter, organophil modifizierter Montmorillonit- Schichtpakete „Serra Narbonis“ in PP; Bildquelle: Mattausch (Persönliche Korrespondenz, 2012).....	163
Abbildung 77 a, b und c: Compoundplatten für TEM-Untersuchung: a) mit DDAC, b) mit BDSACH und c) mit OA.....	164
Abbildung 78: TEM-Aufnahme einer Agglomeration von Montmorillonit-Lamellen der Lagerstätte „Serra Narbonis“ in PP .....	165
Abbildung 79: TEM-Aufnahme unterschiedlicher Partikel- bzw. Agglomerat-Durchmesser.....	166
Abbildung 80 a und b: TEM-Aufnahmen dünnster Schichtpakete .....	167
Abbildung 81: TEM-Aufnahme schräg angestellter Lamellen mit gemessener Schichtdicke .....	168
Abbildung 82: Vergrößerung der TEM-Aufnahme aus Abbildung 81, drei leicht schräg angestellte Lamellen .....	169
Abbildung 83: TEM-Aufnahme einer Lamelle mit gemessener Schichtdicke .....	170
Abbildung 84: TEM-Aufnahme einer Lamelle mit Angabe des Lamellendurchmessers.....	171
Abbildung 85 a und b: SEM-Aufnahmen von Agglomeraten aus Montmorillonit-Lamellen .....	173
Abbildung 86 a und b: SEM-Aufnahmen von Montmorillonit-Lamellen .....	174
Abbildung 87: SEM Aufnahme von Montmorillonit-Lamellen mit „Lunker“ .....	175
Abbildung 88: SEM Aufnahme eines Agglomerates aus Montmorillonit-Lamellen mit „Lunker“ ...	176
Abbildung 89: SEM Aufnahme mit Agglomeraten von Montmorillonit-Lamellen .....	177
Abbildung 90: SEM Aufnahme von Lamellenrändern mit leicht eingedrunenem PP.....	178
Abbildung 91: SEM Aufnahme einer Kartenhausstruktur von Montmorillonit-Lamellen .....	179
Abbildung 92: SEM-Aufnahme eines dünnen Schichtpaketes .....	180
Abbildung 93: SEM Aufnahme von Lamellenrändern mit leicht eingedrunenem PP.....	181

Abbildung 94: IKA HKD 2,5 - Doppelmuldenknetmaschine mit horizontal angeordneten Knetwellen .....	182
Abbildungen 95 a und b: HKD 2,5 Knetkammer (Bild links) und externe Heizeinheit (Bild rechts)	183
Abbildung 96: DUPLEX-Knetschaufeln und Messung der Mischguttemperatur.....	183
Abbildung 97: Chargen V4 (ADD 1 = DDAC), V5 (ADD 2 = BDSACH) und V6 (ADD 3 = OA).....	187
Abbildung 98: Spiralmischer Magic Plant, Fa. IKA .....	188
Abbildung 99: PP + DDAC nach 15-minütiger Mischzeit .....	189
Abbildung 100: Manuell nach-homogenisierte Mischung aus DDAC+PP (li), reines PP Granulat (re) .....	189
Abbildung 101: Mit Füllstoff ummantelte PP-Granulatkörner und Anhäufungen in den Einbuchtungen der Granulate .....	190
Abbildung 102: Offene Knetkammer mit kaltem Mischgut und Stempel.....	191
Abbildung 103: Geschlossene Knetkammer mit Stempel.....	192
Abbildung 104: Compound nach dem Austrag mit nicht homogen eingearbeiteten Füllstoffagglomeraten und Luftblasen .....	193
Abbildung 105: Compound nach dem Austrag mit sichtbaren Füllstoffagglomeraten.....	193

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ionenradien nach Pauling (Hille, 1992).....	14
Tabelle 2: Chemische Analyse (Ohrdorf, 2010).....	21
Tabelle 3: Mineralogische Zusammensetzung (Ohrdorf, 2010).....	22
Tabelle 4: Kationenaustauschkapazität (Ohrdorf, 2010).....	23
Tabelle 5: Unterschiede der Sodamengenberechnung (Ohrdorf, 2010).....	29
Tabelle 6: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von Natriumkarbonat.....	40
Tabelle 7: In kommerziellen Füllstoffen Nanofil® 15 und Nanofil® 948 für die Kunststoffanwendung verwendete organische Reagenzien (Firmenprospekt eh. Fa. Süd-Chemie AG (Moosburg, D), 2006).....	41
Tabelle 8: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von DDAC.....	42
Tabelle 9: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von BDSACH.....	42
Tabelle 10: Auszug aus dem Technischen Datenblatt von OA.....	43
Tabelle 11: Berechnung der experimentell ermittelten Leerlaufdrehzahlen $n_0$ des Labor-Rührwerkes und der Umfangsgeschwindigkeiten $v_{LAB\_IMP}$ (Impeller) und $v_{LAB\_DISS}$ (Impeller).....	47
Tabelle 12: Fließgrenze $\tau_0$ der Messungen gemäß Abbildung 36 und Abbildung 37 a, b, c, d und daraus errechnete spezifische Fließgrenze $\tau_{spez}$ der Probe.....	66
Tabelle 13: Drehzahl $n_{TR\_DISS}$ und Umfangsgeschwindigkeit $v_{TR\_DISS}$ , ermittelt an einer „Serra Narbonis“-Suspension bei einem Feststoffgehalt von 5,45 m% mit berührungslosem Drehzahlmesser Extech RPM10.....	69
Tabelle 14: Vergleich der spezifischen Fließgrenzen $\tau_{spez}$ der beiden Verfahren „Kombinierte Semi-Dry-Aktivierung“ und „Suspensionsaktivierung“.....	88
Tabelle 15: Chargendaten zur alkalischen Aktivierung (Ohrdorf, Beschreibung der I.B.O.-Technik zur organophilen Modifizierung, 2014).....	92
Tabelle 16: Chargendaten zur Bestimmung des OCAG (Ohrdorf, Beschreibung der I.B.O.-Technik zur organophilen Modifizierung, 2014).....	94
Tabelle 17: Tabellarische Darstellung der Fließgrenzenwerte in Abhängigkeit vom OCAG mit DDAC (Dieselöl als Lösungsmittel).....	100
Tabelle 18: Tabellarische Darstellung der Fließgrenzenwerte in Abhängigkeit vom OCAG mit DDAC (Xylol als Lösungsmittel).....	101
Tabelle 19: Feuchtegehalte der drei Chargen für die alkalische Aktivierung.....	105
Tabelle 20: Versuchsdaten der alkalischen und organophilen Aktivierung aus ausgereinigtem und als Sediment gewonnenem Kalzium-Bentonitschlamm.....	106
Tabelle 21: Ergebnisse der TGA Messungen.....	109
Tabelle 22: Berechnete Chlorid-Konzentrationen der auf 0,8 m% Feststoffgehalt verdünnten Suspensionen.....	115

Tabelle 23: Konzentrationen an Ca <sup>2+</sup> - und Mg <sup>2+</sup> -Ionen im Leitungswasser; Quelle: Prüfbericht für Stadtwerke Leoben (AGES, 2015).....	118
Tabelle 24: Chloridgehalte der Filterkuchen aus dem Semi-Dry-Suspensionsverfahren.....	119
Tabelle 25: Fließgrenzenwerte des alkalisch aktivierten Montmorillonites (I.B.O.-Technik) nach abhängig von der Rührzeit t <sub>RZ</sub> .....	123
Tabelle 26: Tabellarische Darstellung der Masseausbringenswerte der Zyklonierungsprodukte und der Aufgabe.....	140
Tabelle 27: Absetzverhalten des jeweils mit DDAC, BDSACH und OA organisch aktivierten Montmorillonites nach einer Sedimentationszeit t <sub>sed</sub> = 500 h.....	147
Tabelle 28: Filterpapier 120 H für die Entwässerung im Kammerfilter-Testmodul.....	151
Tabelle 29: Nassfestes Filterpapier 1575 für die Entwässerung im Kammerfilter-Testmodul.....	151
Tabelle 30: Betriebsdaten der Filtration der Suspensionen aus mit DDAC, BDSACH und OA organophil aktiviertem Montmorillonit.....	152
Tabelle 31: Vergleich der Feststoffgehalte der Filterkuchen mit der Reihenfolge der volumenbezogenen Sedimentationsrate.....	155
Tabelle 32: Parameter und Ergebnisse der Sprühtrocknung.....	157

## 11 Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Aktivierungskurve, Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Ohrdorf, 2010) .....	28
Diagramm 2: Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG, Lagerstätte „Serra Narbonis“ (Ohrdorf, 2010) bei einer Standardabweichung von $\pm 0,2$ % (absolut) an Soda .....	29
Diagramm 3: Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit $v_{LAB\_IMP}$ und $v_{LAB\_DISS}$ von der Drehzahl $n$ des Labor-Rührwerkes (siehe Tabelle 11) .....	48
Diagramm 4: Technikums-Rührwerk - Abhängigkeit der Leerlaufdrehzahl $n_0$ von der Frequenz $f$ .	49
Diagramm 5: Technikums-Rührwerk - Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit $v_{TR\_DISS}$ von der Leerlaufdrehzahl $n_0$ .....	50
Diagramm 6: TGA des „Serra Narbonis“ - Bentonites .....	67
Diagramm 7: Abhängigkeit der Umfangsgeschwindigkeit $v_{TR\_DISS}$ von der Drehzahl $n_{TR\_DISS}$ unter Last bei einem Feststoffgehalt von 5,45 m% .....	70
Diagramm 8: Anhängigkeit der Suspensionstemperatur $T_S$ von der Rührzeit $t_{RZ}$ .....	71
Diagramm 9: Abhängigkeit der Suspensionstemperatur $T_S$ von der Rührzeit $t_{RZ}$ während der Delamellierung - nach 80 min erfolgte die Zugabe der organischen Reagenzien .....	78
Diagramm 10: Verlauf der Suspensionstemperatur $T_S$ bei fortlaufender Rührzeit $t_{RZ}$ während der organophilen Aktivierung .....	79
Diagramm 11: Bestimmung des TAG=100 % mit V2 – Agheria (Ohrdorf, 2010, S. 97).....	91
Diagramm 12: Bestimmung des TAG=100 % mit V3 – Asprovounalo (Ohrdorf, 2010, S. 99) .....	91
Diagramm 13: Abhängigkeit der spez. Fließgrenze $\tau_{spez}$ vom OCAG mit DDAC und Dieselöl .....	100
Diagramm 14: Abhängigkeit der spez. Fließgrenze $\tau_{spez}$ vom OCAG mit DDAC und Xylol .....	101
Diagramm 15: Effekt des Verhältnisses von Alkylammoniumionen zu organophilem Bentonit auf die Viskosität von organophilen Montmorillonitsuspension mit Mineralöl (leicht), verändert nach Jones (1983).....	102
Diagramm 16: Abhängigkeit der Suspensionstemperatur $T_S$ von der Rührzeit $t_{RZ}$ während des Rohbentonit-Aufschlusses.....	104
Diagramm 17: Auswirkung des Brechungsindex $n_B$ auf die Korngrößenverteilung .....	120
Diagramm 18: Einfluss der Ultraschalldauer auf die Korngrößenverteilung .....	120
Diagramm 19: Abhängigkeit der Fließgrenze $\tau_{spez}$ und der Suspensionstemperatur $T_S$ von der Rührzeit $t_{RZ}$ des alkalische aktivierten Montmorillonites (I.B.O.-Technik), (Krischey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015) .....	123
Diagramm 20: Häufigkeitsverteilung - Überlauf des Hydrozyklons (0,492 m% Feststoffgehalt) einer Probe des alkalisch aktivierten „Serra Narbonis“-Bentonites.....	143
Diagramm 21: Häufigkeitsverteilung - Unterlauf des Hydrozyklons (0,578 m% Feststoffgehalt) einer Probe des alkalisch aktivierten „Serra Narbonis“-Bentonites.....	143

Diagramm 22: Grafische Darstellung des Sedimentationsverhaltens der Begleitminerale [ml] im Imhoff-Trichter .....	146
Diagramm 23: Abnahme des Sedimentationsvolumens $V_s$ in Abhängigkeit von der Zeit $t$ (Krschey, Ohrdorf, & Flachberger, 2015).....	147
Diagramm 24: Beschickungsrate des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH).....	153
Diagramm 25: Beschickungsrate des mit BDSACH organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH).....	153
Diagramm 26: Beschickungsrate des mit DDAC organophil aktivierten Montmorillonites (MIT Mayer Ingenieur-Technik GmbH).....	154