

Zu Fragen der alkalischen Aktivierung von Bentoniten

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der montanistischen Wissenschaften

eingereicht am

Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung
der Montanuniversität Leoben

von Dipl.-Ing.oec. Karl-Heinz Ohrdorf

Erstbegutachter: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Flachberger
Zweitbegutachter: Ao. Univ.-Prof. Dr. phil. Oskar Thalhammer

Eidesstattliche Erklärung

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

Dipl.-Ing.oec. Karl-Heinz Ohrdorf

Wiesbaden, im Februar 2010

Meinen Kollegen und Freunden der Süd Chemie AG
und der Süd Chemie Italia S.p.A.
der Jahre 1975 – 1987 gewidmet

Nichts ist schöner als „Danke!“ zu sagen

Zutiefst dankbar bin ich Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Helmut Flachberger, der mir zum Abschluß meiner beruflichen Laufbahn diese Arbeit am Lehrstuhl für Aufbereitung und Veredlung ermöglichte, mir alle nur erdenkliche Hilfe bei der Durchführung der umfangreichen Experimentalarbeiten gewährte und stets für mich da war. Ich hätte mir keinen besseren Betreuer wünschen können.

Sehr herzlich danke ich Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr. phil. Oskar Thalhammer, der diese Arbeit wohlwollend begleitete, mich zu Fragen der Mineralogie beriet und mir immer ein Ansprechpartner war.

Mein Dank gilt Frau Dr. Anette Fischer, die mich mit den Fließgrenzenbestimmungen des Rheometers RS 600 vertraut machte.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. Stephan Kaufhold verpflichtet, der die chemischen und mineralogischen Untersuchungen für mich durchführte. Die intensiven Gespräche mit ihm haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Dr. Kristian Unger danke ich für die Smektitberechnungen nach Rietveld, Frau Natalie Auer für die Dichtebestimmungen mit dem Heliumpyknometer und ihre Unterstützung bei der redaktionellen Bearbeitung, sowie Frau Sigrid Stanglauer für die Partikelgrößenmessungen am Sedigraph.

Frau Dr. Christiane Rößler, Herr Dr. Bernd Möser und Herr Dipl.-Ing. Christian Matthes führten für mich die elektronenmikroskopischen Untersuchungen durch, ohne die wesentliche Teile dieser Arbeit nicht möglich gewesen wären. Ihnen schulde ich großen Dank.

Ich danke Herrn Dipl.-Bau -Ing. Frank Rößmann und dem Wilhelm Dyckerhoff Institut für ihre Unterstützung bei den Untersuchungen zur Zementstabilität.

Herr Agustin Luckow und Herr Konstantin Aschbacher verhalfen mir in dankenswerter Weise zu den Darstellungen des Kneters.

Herr Gerasimos Markettos (BSc) ließ mir freundschaftliche Hilfe angedeihen bei der Instandhaltung und Modifikation der Labor- Aktivierungstechnik. Dafür danke ich ihm.

Für die Bereitstellung der Bentonitproben gilt mein Dank den Firmen
Greek Mining Ltd.,
Pramaor & Cie.,
S.T.A.S. S.r.l. und
Süd Chemie AG

Für ihre Unterstützung bei den Fließgrenzenbestimmungen danke ich der Fa. ThermoFisher, für die Vermahlung von Bentonitproben der Fa. Retsch GmbH, für die erhaltenen Prüfzemente der Fa. Dyckerhoff AG und für die Überlassung von Unterlagen zum Knetter der Fa. Coperion GmbH.

Nicht zuletzt gilt mein ganz besonderer Dank den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Aufbereitung und Veredlung für ihr Verständnis und ihre Unterstützung während meiner Aufenthalte in Leoben.

Zusammenfassung

Übergeordnetes und allgemeines Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag der Aufbereitung zur Verbesserung relevanter Produkteigenschaften alkalisch aktivierter Bentonite zu leisten, daraus resultierende Einsparungspotentiale bei deren Anwendung zu erkennen und die Möglichkeiten zur Nutzung von Lagerstätten mit Minderqualitäten zu erweitern.

In vier als Fragestellung formulierten Forschungsschwerpunkten (siehe Abschnitte 6 bis 9) wurde kausalen Zusammenhängen von Lagerstättenengese und Aktivierungstechnik nachgegangen und durch systematische, experimentell orientierte Untersuchungen an je zwei Lagerstätten aus den wirtschaftlich bedeutendsten europäischen Förderregionen Milos (GR), Bayern (D) und Sardinien (I) belegt.

1. Bestimmung der Sodamenge und prozeßtechnische Optimierung ihrer Einbringung

Die anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften werden wesentlich durch die Umwandlung des Ca^{++} -Montmorillonites in Na^+ -Montmorillonit bestimmt. Dieser als „Aktivierung“ bezeichnete Prozeß des Ionenaustausches erfolgt durch Zugabe von Soda. Es war daher der Frage nachzugehen, wie eine technische Vollständigkeit dieses Umwandlungsprozesses erzielt werden kann und mit welchen Methoden sie zu messen und nachzuweisen sei. Es ist letztlich die Frage nach der richtigen Sodadosierung und -einbringung.

Mit der Definition eines chemischen und eines technischen Aktivierungsgrades, der Vorstellung einer maschinentechnischen Lösung, die es erlaubt einen verfahrenstechnisch maximal möglichen Ionenaustausch in grubenfeuchten Bentoniten zu realisieren, und einer neu entwickelten Methode zur Ermittlung der Fließgrenzen an hoch gescherten Bentonitsuspensionen kann die Sodamenge an Hand der jeweiligen, lagerstättentypischen Aktivierungskurve eindeutig bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Methode weisen eine höhere Korrelation zu den Produkteigenschaften auf, als es mit der bisher industriell üblichen Bestimmung der Kationenaustauschkapazität erreicht wird. Die negativen Auswirkungen von Unter- und Überaktivierungen konnten nachgewiesen werden.

2. Einfluß der Lagerstättenogenese und der Aufbereitungstechnik

Seit Beginn der alkalischen Aktivierung werden in der Praxis den Lagerstätten genetisch vorbestimmte Eigenschaften zugeordnet, die diese für entsprechende Anwendungsgebiete prädestinieren. Es war daher der Frage nachzugehen, ob es eine solche lagerstättenogenetisch bedingte Abhängigkeit gibt, oder ob es nicht vielmehr eine Frage der Aktivierungstechnik ist, die den unterschiedlichen Anforderungen des genetischen Lagerstättenprofils in besonderem Maße gerecht werden muß.

Die Antwort ist eindeutig. Es gelingt aufbereitungstechnisch nicht, aus allen Rohbentoniten ein gleichwertiges Endprodukt herzustellen. Die exakte Sodabestimmung und eine Aktivierungstechnik, die es erlaubt, die Soda auch dorthin zu transportieren, wo ein Ionenaustausch stattfinden kann, eröffnen aber Möglichkeiten, die Produkteigenschaften so zu verbessern, dass sich in bestimmten Anwendungsfällen Einsparungen von bis zu 20 % ableiten lassen, Lagerstätten für Anwendungsgebiete herangezogen werden können, für die sie bisher als untauglich galten und aus minderwertigen Lagerstätten, industriell oft als „Zumischtone“ bezeichnet, an Standardqualitäten heran reichende Produkteigenschaften erzielt werden.

3. Einfluß der Morphologie der Montmorillonitlamellen

Es ist bisher nicht gelungen, eine allgemein gültige Korrelation zwischen dem wie auch immer bestimmten Montmorillonitgehalt oder einem anderen chemisch, physikalisch oder mineralogisch messbaren Parameter und den anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften zu ermitteln. Es war daher der Frage nachzugehen, worauf denn nun wirklich diese Eigenschaften beruhen.

Auch die in chemischer und verfahrenstechnischer Hinsicht optimierte Aktivierung konnte diese Frage nicht eindeutig beantworten.

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen zur Morphologie erbrachten jedoch qualitative Erkenntnisse, die unter dem Aspekt der praxisüblichen Bedingungen industrieller Anwendungen von alkalisch aktivierten Bentoniten zu der Annahme führen, dass extrem große und gut desagglomerierte Montmorillonitlamellen und deren knäuelartige Verschlingungen für hohe Produkteigenschaften ausschlaggebend sind, während bei Lagerstätten mit

geringeren Eigenschaften kleinere und schlecht desagglomerierte Kristalle zu erkennen waren. Diese Erkenntnisse sind statistisch noch nicht gesichert, stehen im Gegensatz zur einschlägigen Literatur und mögen aus der Sicht der Kolloidchemie Anlass zu Widerspruch geben. Die Übereinstimmung der Beobachtungen zur Morphologie aus sechs geologisch und genetisch unterschiedlichen Lagerstätten erhöhen jedoch zumindest die Wahrscheinlichkeit, dass die Form und die Größe sowie die mit industriell üblichen Verfahren erzielbare Desagglomeration bestimmend sind für die in dieser Arbeit untersuchten anwendungstechnisch relevante Eigenschaften aktivierter Bentonite.

4. Die Aufklärung der Zementstabilität

Ein besonderes Kapitel wurde der Anwendung von alkalisch aktivierten Bentoniten gewidmet, die im Spezialtiefbau als Suspension im Stoffgemisch mit Zement eingesetzt werden. Bisher gelten im Vergleich europäischer Bentonite nur solche als „zementstabil“, die auf den Kykladeninseln Milos und Kimolos (GR) abgebaut werden. Es war daher der Frage nachzugehen, worauf diese Zementstabilität zurückzuführen ist.

Es konnte nachgewiesen werden, dass unter der in der Praxis nach wie vor verbreiteten Bedingung des Zementeintrages vom Typ CEM III / C in eine vorgequollene Bentonitsuspension mit Hilfe einer optimale Aktivierungstechnik aus den hochviskosen Bentoniten aller drei untersuchten Förderregionen geeignete Produkte hergestellt werden können.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass eine zeitlich unbegrenzte Lagerstabilität in Bentonit- Zement- Fertigmischungen auch bei optimal aktivierten Bentoniten dieser Regionen nicht erzielbar ist, es jedoch Kompensationsmöglichkeiten durch höhere Scherung bei der Suspensionsaufbereitung gibt.

Die Verhaltensanomalie des niedrig smektithaltigen und niedrig viskosen Milos-Bentonites, auf den diese Spezialanwendung von Bentoniten zurück zu führen ist, und die darin besteht, nach Zugabe von Hochofenzement eine signifikante Steigerung der rheologische Suspensionswerte aufzuweisen, konnte aufgeklärt werden. Der hohe Anteil von löslicher Kieselsäure führt in Verbindung mit den aus der Sodazugabe der Aktivierung vorhandenen Natrium- Ionen zu einer Versteifungsreaktion der Suspension, die nicht auf die originären rheologischen Bentoniteigenschaften zurück zu führen sind. Vergleichbare Bentonite aus Bayern und Sardinien, denen lösliche Kieselsäure zugesetzt wurde, reagierten ähnlich.

Inhaltsverzeichnis

1.	Bentonit – ein Funktionsmineral von außerordentlicher anwendungstechnischer Vielfalt.....	2
1.1.	Allgemeines.....	2
1.2.	Lagerstättengenese	2
1.3.	Mineralogische und morphologische Beschreibung	3
1.3.1.	Mineralogische Beschreibung	3
1.3.1.1.	Struktur.....	4
1.3.1.2.	Intrakristallines Quellvermögen	8
1.3.1.3.	Kationenaustausch, Delaminierung und intrakristalline Reaktivität	8
1.3.2.	Morphologische Beschreibung.....	10
1.4.	Bestimmung des Montmorillonitgehaltes im Bentonit.....	12
2.	Aufbereitung von Bentoniten	17
2.1.	Alkalische Aktivierung	17
2.1.1.	Die Analyse der Rohbentonite und ihre Konsequenzen auf die Aufbereitung	17
2.1.2.	Beschreibung des Produktionsprozesses	18
2.1.2.1.	Die Erfindung der „Alkalischen Aktivierung“	18
2.1.2.2.	Allgemeine Anmerkungen zum derzeitigen Stand der Technik	20
2.1.2.3.	Verfahrensbeschreibung und kritische Verfahrensanalyse	23
2.1.2.3.1.	Die Sonderstellung der „Feldaktivierung“ auf Milos	23
2.1.2.3.2.	Kurzbeschreibung des Standard- Verfahrens.....	24
2.1.2.3.3.	Kurzbeschreibung des Standard- Verfahrens.....	30
3.	Anwendungsgebiete, Qualitätsstandards, Prüfverfahren	31
	Experimenteller Teil.....	34
4.	Zielvorstellungen	35
5.	Lagerstättenauswahl, geologische und genetische Beschreibung	36
5.1.	Bentonite der Insel Milos	37
5.1.1.	Tagebau „Agheria“	37
5.1.2.	Tagebau „Asprovounalo“	39
5.2.	Bayerische Bentonite, Tagebaue „Heidenkam“ und „Enghausen“	41
5.3.	Sardische Bentonite, Tagebaue „Serra Narbonis“ und „Monte Is Casteddu“	43
5.4.	Probenahme und Probenvorbereitung	46
6.	Zur Frage des Kationenaustauschprozesses in der industriellen alkalischen Aktivierung	48
6.1.	Maschinentechnische Lösung	48
6.2.	Prozesstechnische Lösung	52
6.3.	Aktivierungen im Labormaßstab.....	56

6.3.1.	Beschreibung der Knetmaschine und des Arbeitsablaufes.....	56
6.3.2.	Aktivierungsprotokolle.....	59
6.4.	Die Bestimmung der Sodamenge	65
6.4.1.	Thixotropie und Fließgrenze von Bentonitsuspensionen	65
6.4.2.	Definition eines Chemischen und Technischen Aktivierungsgrades.....	67
6.4.3.	Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Aktivierungsoptimums	68
6.4.3.1.	Arbeitshypothese	68
6.4.3.2.	Herstellung der Bentonitsuspensionen.....	69
6.4.3.3.	Messgerät Rheometer RS 600.....	70
6.4.3.4.	Messprinzip und Berechnung der Fließgrenze.....	72
6.4.3.5.	Messbedingungen und Messvorgang	73
6.4.3.6.	Auswertung der $\gamma = f(\tau)$ - Kurven.....	75
6.4.3.6.1.	Besonderheiten der Kurvenverläufe von Bentonitsuspensionen und Reproduzierbarkeit	75
6.4.3.6.2.	Einfluss der Messzeit.....	82
6.4.3.6.3.	Einfluss der Erstarrungszeit.....	83
6.4.3.6.4.	Einführung der „spezifischen Fließgrenze“	84
6.4.4.	Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Technischen Aktivierungsgrades TAG.....	96
6.4.5.	Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Chemischen Aktivierungsgrades CAG.....	101
6.4.5.7.	Stochastische Analyse	111
6.4.6.	Beweisführung zur 1. Arbeitshypothese.....	115
6.4.6.1.	Beweisführung zur 1. Behauptung	115
6.4.6.2.	Beweisführung zur 2. Behauptung	116
6.5.	Die Abhängigkeit anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften von der Aktivierung	121
6.5.1.	Die 2. Arbeitshypothese.....	121
6.5.2.	Quellvolumen als allgemeines Gütemerkmal.....	125
6.5.3.	Gießereitechnische Eigenschaften	129
6.5.4.	Eigenschaften von Bohrbentoniten	135
6.5.5.	Beweisführung zur 2. Arbeitshypothese.....	149
7.	Zur Frage der kausalen Zusammenhänge von Produkteigenschaften, Lagerstättengenese und Aufbereitungstechnik (Aktivierungstechnik).....	150
7.1.	Mineralogischen Zusammensetzung (XRD) und Smektitgehalt (nach Rietveld).....	151
7.2.	Verifizierung der realen Sodamenge aus dem Vergleich KAK versus Fließgrenzenmessung und Schlußfolgerungen.....	152

8.	Zur Frage nach den Ursachen der Produkteigenschaften.....	155
8.1.	Korrelationsanalysen	155
8.2.	Die Morphologie der Montmorillonit- Lamellen als ein weiterer Aspekt für die Erklärung von Produkteigenschaften	164
8.2.1.	Elektronenmikroskopische Untersuchungen.....	164
8.2.1.1.	Gerätecharakteristik des Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)	164
8.2.1.2.	Hoch viskoser Milos-Bentonit „Agheria“ (V2)	168
8.2.1.3.	Hoch viskoser bayerischer Bentonit „Heidenkam“ (V4).....	172
8.2.1.4.	Hochviskoser sardischer Bentonit „Serra Narbonis“ (V6)	174
8.2.1.5.	Niedrig viskoser Milos- Bentonit „Asprovounalo“ (V3).....	176
8.2.1.6.	Niedrig viskoser bayerischer Bentonit „Enghausen“ (V5)	178
8.2.1.7.	Niedrig viskoser sardischer Bentonit „Monte Is Casteddu“ (V7).....	180
8.2.2.	Ergebnisse und Schlussfolgerungen.....	184
9.	Zur Frage nach der Zementstabilität von Bentoniten	187
9.1.	Einführung, Prüfbedingungen und Richtwerte.....	187
9.2.	Lagerstättenvergleich nach der Methode vorgequollener Bentonite	189
9.3.	Bentonit- Zement- Fertigmischungen und Lagerstabilität.....	192
9.4.	Die Besonderheit der Lagerstätte „Asprovounalo“ (V3) und deren Nachweis	200
9.4.1.	Die Divergenzen von rheologischen Suspensionseigenschaften vor und nach der Zementzugabe.....	200
9.4.4.	Schlussfolgerungen	206

Allgemeiner Teil

1. Bentonit – ein Funktionsmineral von außerordentlicher anwendungstechnischer Vielfalt

1.1. Allgemeines

Bentonite sind unverfestigte Sedimentgesteine und gehören zu den industriell in bedeutendem Maße genutzten silikatischen Tonmineralen.

Ihre Hauptbestandteile sind die Smektitminerale Montmorillonit, Beidellit und Nontronit. Als häufigste Nebenbestandteile werden Kalzit, Quarz, Cristobalit (C-Opal), Feldspat, Gips, Pyrit, Glimmer, Chlorit und Illit gefunden. Nur der Montmorillonit ist von industrieller Bedeutung.

CRONSTED benannte 1788 einen Ton, gefunden in der Nähe der französischen Stadt Montmorillon mit dem Namen „Montmorillonit“, auf den sich später DAMOUR und SALVENET (1) bezogen. Seine Beschreibung durch MAUDUYT (2) geht auf das Jahr 1847 zurück. Die Einführung des Namens „Bentonit“ im Jahre 1898 wird dem amerikanischen Geologen W.C.KNIGHT (3) zugeschrieben, der ihn in der Nähe des Forts Benton (Montana, USA) fand.

Aufbereitungstechnisch sind die Bentonite der Gruppe „anorganisch- mineralische Rohstoffe“ zuzuordnen. (4)

Abgesehen von streng wissenschaftlichen Untersuchungen ist es üblicher industrieller Sprachgebrauch „Bentonit“ synonym zu „Montmorillonit“ zu verwenden.

1.2. Lagerstättengene

Altersmäßig werden Bentonite den erdgeschichtlichen Formationen des Tertiärs und Quartärs (Känozoikum) zugeordnet, (5) d.h., sie entstanden vor ca.1,6 bis 23 Millionen Jahren.

Bentonite sind weltweit verbreitet, da ihre Entstehung zumeist im Zusammenhang mit vulkanischen Aktivitäten gesehen werden muß. (6)

Sie können auf verschiedene Weise entstehen:

- Durch syndimentäre submarine Umwandlung vulkanischer Tuffe und Aschen (Halmyrolyse),

- durch fluviatile oder lakustrine Sedimentation von Smektit in der weiteren Umgebung vulkanischer Gebiete,
- durch Verwitterung bzw. hydrothermale Umwandlung basischer Gesteine (Basalttuffe, Basalte). (7)

Die Bildungs- und Umbildungspfade sind in Abb. 1 dargestellt.

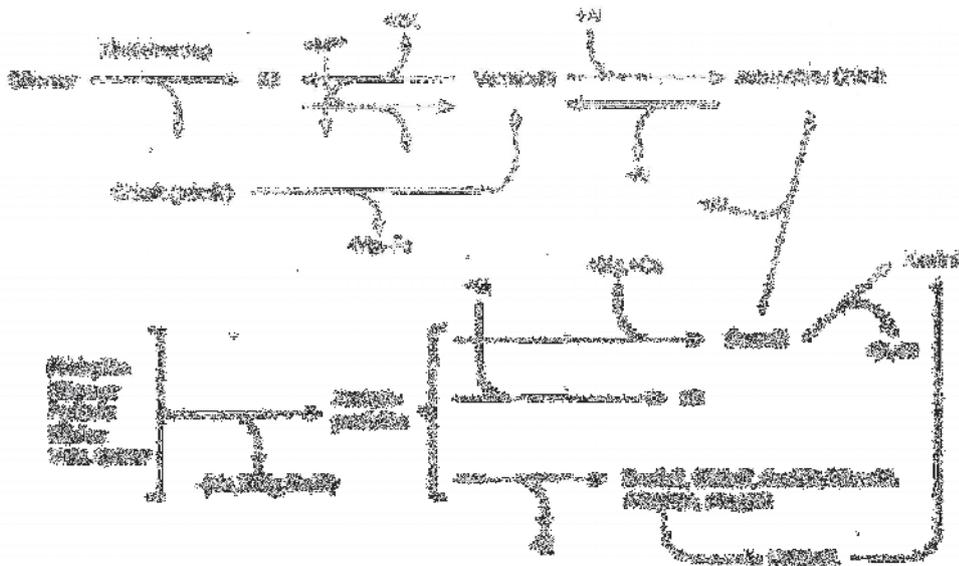


Abb. 1 Bildungs- und Umbildungspfade der Tonminerale

1.3. Mineralogische und morphologische Beschreibung

1.3.1. Mineralogische Beschreibung

Nach der Nomenklatur der systematischen Mineralogie von STRUNZ (8) gehören die Montmorillonite zur Klasse VIII (Silikate), Abteilung E (Schichtgittersilikate), Gruppe b. (Silikate mit glimmerartigen Blattstrukturen), Varietät c) (Montmorillonit-Saponit); ihre Kristallgeometrie wird mit monoklin pseudorhombische angegeben.

Eine Übersicht der Schichtsilikate zeigt Tab.1.

Schichtsilikate					
Schichttyp	Gruppe	Untergruppe		Mineral	bekannt
1 : 1	Serpentin-Kaolin	Serpentin	trioktaedrisch	Chrysotil Antigorit	Asbest
		Kaoline	dioktaedrisch	Kaolinit Halloysit	Kaolin
2 : 1	Talk-Pyrophyllit	Talk	trioktaedrisch		
		Pyrophyllit	dioktaedrisch		
	Smectite	Smectite	trioktaedrisch	Saponit	
		Smectite	dioktaedrisch	Hectorit Montmorillonit Beidellit Nontronit	Bentonit
	Vermiculite	Vermiculite	trioktaedrisch		
		Vermiculite	dioktaedrisch		
	Illite	Illite	dioktaedrisch		
Glimmer	Glimmer	trioktaedrisch	Biotit Phlogopit Lepidolith		
	Glimmer	dioktaedrisch	Muskovit Paragonit		
		Sprödglimmer	dioktaedrisch	Margarit	
2 : 1	Chlorite	alle Kombinationen	trioktaedrisch dioktaedrisch		
(2 : 1)	Sepiolith-Palygorskit			Sepiolith Palygorskit	

nach Lagaly und Köster

hervorgehoben: Industriell genutzte Minerale

Tab. 1 Einteilung der Schichtsilikate

1.3.1.1. Struktur

Silikatische Tonminerale (9) sind aus $[\text{SiO}_4]$ - Tetraedern und $[\text{M}(\text{O},\text{OH})_6]$ - Oktaedern aufgebaut. Das M steht hier allgemein für Metallionen. Die Tetraeder bilden über gemeinsame Sauerstoffionen Schichten, bei denen die freien Spitzen in eine Richtung zeigen. In der Ebene bilden diese Tetraeder ein Netzwerk von Sechseringen. Die Tetraederschicht ist an eine Oktaederschicht kondensiert, in der die Oktaeder über Kanten verknüpft und mit zweien ihrer

Dreiecksflächen parallel zur Ebene der Tetraeder -Sechseringe liegen. Die Sauerstoffionen der Tetraederspitzen gehören also gleichzeitig den Sauerstoffoktaedern an. Sauerstoffionen der Oktaeder, die nicht gleichzeitig zu einem $[\text{SiO}_4]$ - Tetraeder gehören, liegen durch die Bindung eines H^+ - Protons als Hydroxidionen vor. Bedeutendstes Industriemineral dieser als 1:1 oder Zwei- Schicht- Silikat benannten Gruppe ist das Kaolin. Ist nun eine zweite $[\text{SiO}_4]$ - Tetraederschicht an die Oktaederschicht ankondensiert, deren Spitzen den Spitzen der anderen Tetraederschicht entgegengerichtet sind, spricht man von 2:1 oder Drei- Schicht- Silikaten. Hierzu gehören die Smektite und ein wichtiges Mineral dieser Gruppe ist der dioktaedrisch aufgebaute Montmorillonit, Abb. 2.

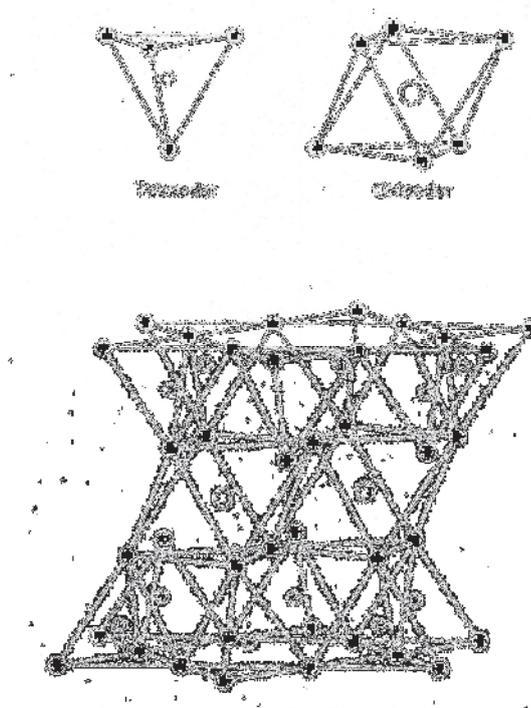
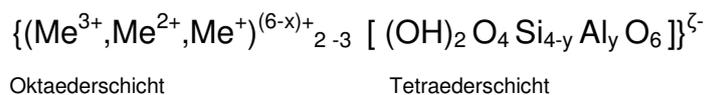


Abb. 2 Schichtstruktur der 2:1 Tonminerale

Im Gegensatz zu den ungeladenen Dreischichtmineralen der Talk- Pyrophyllit-Gruppe sind die Schichten der Smektite geladen, verursacht durch unterschiedliche Kationenbelegung der Tetraeder- bzw. Oktaederschichten. Diese Schichtladungen gehören zu den wesentlichsten Eigenschaften der 2:1 Schichtsilikate. Deren noch zu beschreibendes Kationenaustauschvermögen sowie Änderung des Solvationszustandes stehen damit in engem Zusammenhang. Die Schichtladungen des Montmorillonites entstehen hauptsächlich dadurch, dass dreiwertige Metallionen in der Oktaederschicht durch zweiwertiges Mg^{++} ersetzt sind. (10)

Die allgemeine Stöchiometrie der Schichtpakete aus Oktaedern und Tetraedern

lautet:



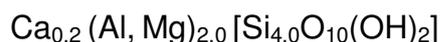
LAGALY (11) gibt als gemessenen gemittelten Wert der Schichtladungen an:



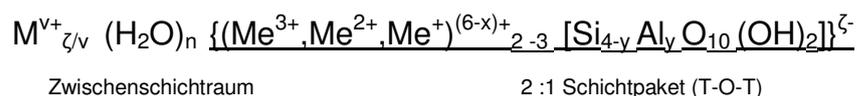
Bei RAMDOHR u. STRUNZ (12) findet man:



An Proben des Tagebaues "Agheria", Milos, wurden ermittelt (eigene Untersuchungen, Dorfner Analysenzentrum):



Die Schichtladung ζ ist negativ. Zu ihrem elektrostatischen Ausgleich werden zwischen den Schichten Gegenionen M^{V+} gebunden und es können in den Silikatschichten zusätzlich Wassermoleküle eingelagert sein. Die sich daraus ergebende allgemeine Formel der Dreischichtminerale lautet nunmehr:



Die Gegenionen M^{V+} , bei Montmorilloniten in lagerstättenbedingten ungleichen Zusammensetzungen, sind hauptsächlich Na^+ , Ca^{++} - und Mg^{++} - Ionen.

Aus submariner Umwandlung entstandene Bentonite sind oft (aber nicht ausschließlich) mit Na^+ belegt. Sie werden daher auch als natürliche Natrium-Bentonite, oder als „swelling type“ bezeichnet.

Aus fluviatiler und limnischer Umwandlung hervorgegangene Bentonite sind vorwiegend Ca^{++} belegt, als Kalzium- Bentonite bekannt und oft auch als „non-swelling type“ bezeichnet. (7)

Aber nicht alle Bentonite passen in diese allgemeine Zuordnung. Besonders einige Bentonite aus der Türkei und Australien sind hauptsächlich Mg^{++} belegt. (13)

Erwähnt werden auch vorzugsweise mit H^+ belegte Bentonite, die in sehr oberflächennahen und vegetativ überdeckten Lagerstätten gefunden wurden. (14)

Durch Umwandlung aus Montmorilloniten entstandene natürliche K^+ belegte

Bentonite, auch als Metabentonite bezeichnet, sind wirtschaftliche ohne Bedeutung. (15)

Die Ladungsverteilung -und damit die Kationendichte- ist jedoch von Schichtzwischenraum zu Schichtzwischenraum und auch lateral in den Schichtzwischenräumen nicht konstant. Darauf werden, trotz gemessener annähernd gleicher mittlerer Schichtladung, die z.T. merklichen Unterschiede von Montmorilloniten unterschiedlicher Lagerstätten zurückgeführt, wobei in der Literatur nicht explizit erklärt wird, ob sich aus diesen Unterschieden auch die immer wieder festgestellten Unterschiede in den jeweils anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften eindeutig herleiten lassen.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, dass nicht nur die Flächen der Kristalle sondern auch deren Kanten geladen sind. Während die Zwischenschichtladungen pH Wert unabhängig sind, hängt die Art der randständigen Ladungen vom pH Wert ab. Bei höheren pH Werten können die austauschfähigen Kationen bei Smektiten einen Anteil von etwa 20 % des gesamten Kationenaustauschvermögens ausmachen. (16) (17)

Die Verteilung von Na^+ - und Ca^{++} - Ionen in den Zwischenschichten haben IWASAKI und WATANABE (18) an japanischen Bentoniten untersucht. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Ionenverteilung unabhängig von ihrem Verhältnis zueinander zwischen vollkommen zufälliger und vollständiger Trennung durch die Ausbildung von Domänen liegen kann, Abb. 3.

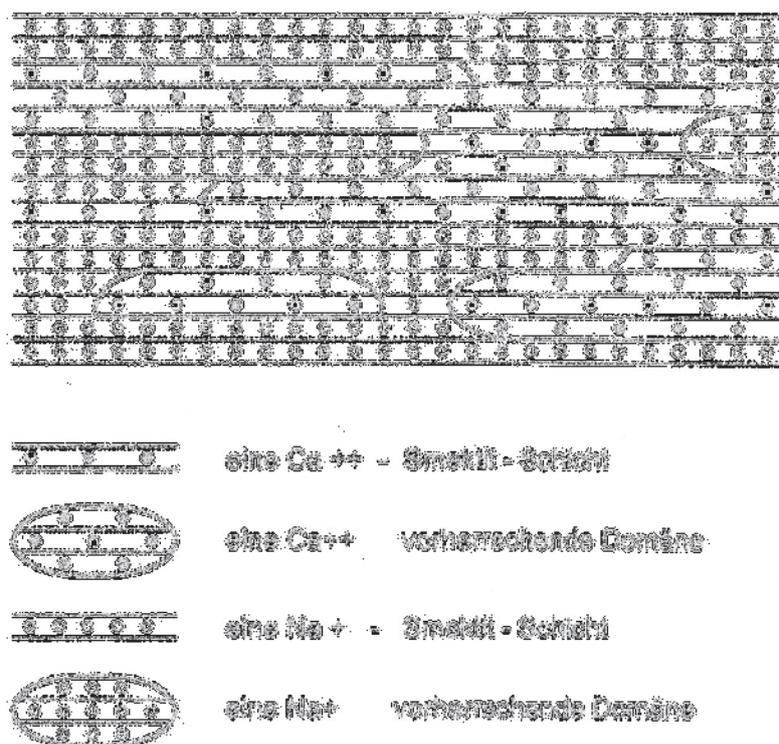


Abb. 3 Verteilung der austauschfähigen Zwischenstichtkationen

1.3.1.2. Intrakristallines Quellvermögen

Das sichtbarste Merkmal von Bentoniten und gleichzeitig die Grundlage für industrielle Anwendungen, ist ihr Quellvermögen in Wasser. Das innerkristalline Quellvermögen von Montmorilloniten wurde 1933 von HOFMANN, ENDELL und WILM entdeckt. Zwischen die Schichtebenen des Montmorillonites vermag unter Aufweitung des Gitters Wasser einzudringen, wobei eine Gewichtszunahme bis auf das Achtfache beobachtet wurde. Infolge dieser Gitteraufweitung ist es nun möglich, dass die dort gebundenen Zwischenschichtkationen von Austauschungen erreicht und ausgetauscht werden können. Gleichzeitig wird festgestellt, dass der Endwert der innerkristallinen Quellung von der Natur der austauschfähigen Kationen abhängt und diese bei Erhitzen über 600 °C verloren geht. (20) Nach ODOM und Low (21) ist die intrakristalline Quellung von Natrium-Montmorilloniten eine lineare Funktion der b- Ebene der Elementarzelle des Montmorillonits. Ihre Ursache sieht MERING (22) in der irregulären Ladungsverteilung, die die Anziehungskräfte zwischen den Schichten schwächt und es den Wassermolekülen ermöglicht, den Schichtabstand zu vergrößern.

1.3.1.3. Kationenaustausch, Delaminierung und intrakristalline Reaktivität

Für den Kationenaustausch hat sich im industriellen Sprachgebrauch der Begriff „Aktivierung“ etabliert.

Die sicherlich wichtigste Reaktion der Montmorillonite ist die Fähigkeit zum Austausch der Gegenionen M^{V+} . Als Messgröße gilt die Kationenaustauschkapazität (KAK, engl. CEC), Tab.2.

Kationenaustauschvermögen von Smektiten				
Tonmineral		Mittlere Schichtladung der Formeleinheit	Mittlere Molmasse	experimentell ermitteltes gesamtes Kationenaustauschvermögen (meq·g ⁻¹)
Hectorit	trioktaedrisch	0,20 - 0,25	380	0,50 - 0,70
Montmorillonit	dioktaedrisch	0,25 - 0,40	370	0,70 - 1,20
Illit	dioktaedrisch	0,60 - 0,90	385	1,60 - 2,30 (berechnet)

Tab. 2 Kationenaustauschvermögen von Smektiten

Die daraus abgeleiteten, wesentlichen und industriell genutzten Austauschreaktionen bei Montmorilloniten sind:

1. Einlagerung von anorganischen Kationen: Na^+ - Ionen, ("alkalische Aktivierung") durch Verdrängung der Ca^{++} - und Mg^{++} - Ionen, und
2. Einlagerung von organischen Kationen: z.B. Alkylammoniumsalze, ("organische Aktivierung") durch Verdrängung der Na^+ - Ionen.

Das Verständnis dieses für Montmorillonite charakteristischen Kationenaustausches ist das Kernproblem der industriellen alkalischen und organischen Aktivierung von Bentoniten.

3. Das Herauslösen von Al^{+++} und Fe^{+++} aus den Oktaederschichten sowie partielles Lösen der Tetraederschicht und Neuordnung von SiO_2 als amorphe Kieselsäure durch die Einwirkung von starken Mineralsäuren: ("saure Aktivierung").

Die zweite wichtige Reaktion mit entscheidendem Einfluss auf die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften von Bentonitprodukten ist die Änderung des Solvationszustandes der Zwischenschichtkationen von Montmorilloniten. Je nach Wassergehalt und Art des Me^{++} - Zwischenschicht-Kations liegen die Schichtabstände zwischen 1nm und 2nm. Die Schichtpakete sind aber dabei noch so stabil, dass sie nicht auseinander fallen. Nach der Einlagerung von Na^+ - Ionen in die Zwischenschichten kann sich in Wasser oder verdünnten Elektrolytlösungen der Schichtabstand auf ∞ , d.h. so weit vergrößern, dass sich die Schichten voneinander trennen und eine kolloidale Dispersion aus isolierten Schichten oder dünnen Schichtpaketen entsteht (23), schematisch dargestellt in Abb.4.

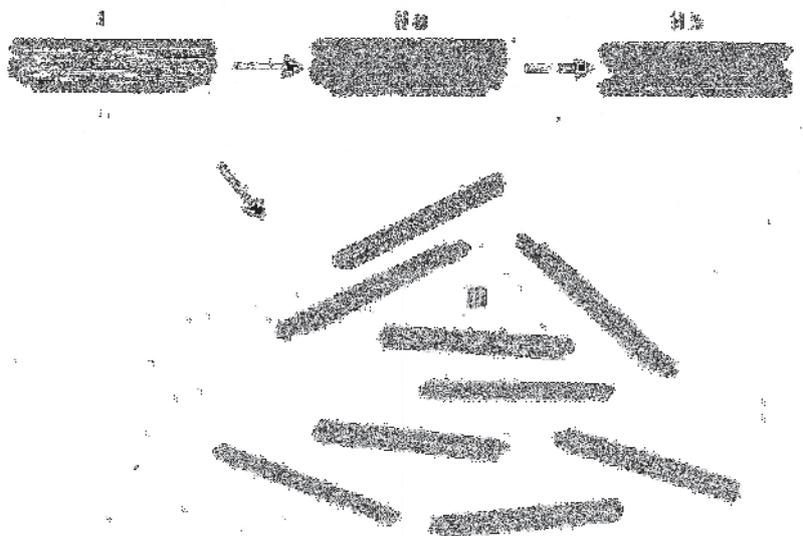


Abb. 4 Zerfall der Kristalle

Als eine dritte, besondere Reaktion, sowohl in der Analytik der Bentonite von Bedeutung als auch von industrieller Verwertbarkeit, ist die Adsorption organischer Verbindungen zwischen den Schichten zu nennen. Während die äußeren Oberflächen nur bei ca. $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ liegen, sind die für Adsorptionsvorgänge nutzbaren, inneren Oberflächen bis zu 40 -mal größer. (24), (21)

1.3.2. Morphologische Beschreibung

Smektitminerale kristallisieren sehr feinkörnig in Blättchenform (25) (26), wobei sowohl die Form der Einzelkristalle als auch deren Anordnung in Aggregaten zur Unterscheidung heran gezogen werden.

Es werden hauptsächlich drei Ausbildungsformen beschrieben:

1. Lamellen mit rhombischen Umrissen oder gestreckte hexagonale Blättchen
2. Blättchen mit unregelmäßigen Umrissen, vorwiegend in der Fraktion < 200 nm Durchmesser zu finden und Dicken von 1nm bis 20nm, und
3. leisten- oder bandförmige Kristallite, vorwiegend in Beidelliten und Nontroniten gefunden.

Bei den Montmorilloniten herrschen lamellenförmige, durch basisparallele Anlagerung unregelmäßig begrenzter Blättchen geformte Aggregate vor, mit Durchmessern von ca. 500 nm und Dicken von 1 nm, die sich zu Stapeln von mehr als 100 Primärlamellen aufbauen können (27) und deren Ränder oft eine aufgefächerte Struktur aufweisen, Abb. 5.

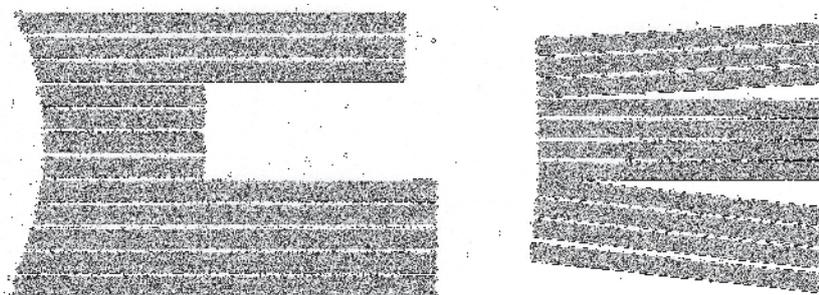


Abb. 5 Schematische Darstellung der typischen Stapelstruktur von Montmorillonit mit aufgefächerten Rändern

KÖSTER und SCHWERTMANN (28) sowie GRIMM und GÜVEN (6) ordnen den in Abschn. 1.3.1.1. genannten Typen folgende charakteristischen Kristallformen zu:

„Wyoming Typ“ :

Im Oktaeder reich an Fe^{+++} und vergleichsweise arm an Mg^{++} , Gegenionen sind vornehmlich Na^+ - Ionen

- lamellenförmige Aggregate aus dünnen, unterscheidbaren Smektitbändern oder unregelmäßig begrenzte Blättchen, oft knäuelartig verschlungen.

„Otay Typ“:

Im Oktaeder reich an Mg^{++} , Gegenionen sind vornehmlich Mg^{++} - Ionen

- kugelförmige Aggregate, bestehend aus mosaikartig angeordneten blättchenförmigen Kristalliten mit einem Durchmesser von 15 nm bis 25 nm.

„Cheto Typ“:

Im Oktaeder niedrig an Fe^{+++} und reich an Mg^{++} , Gegenionen bestehen überwiegend aus Ca^{++} - Ionen

- leisten- und lamellenförmige Aggregate, zu denen auch die bayerischen Bentonite gerechnet werden. (17)

VALI und KÖSTER (29) sehen die Unterschiede in der Morphologie und der Schichtstruktur zwischen dem Wyoming-Typ und dem Cheto- Typ weniger in der Höhe der Schichtladungen, sondern wahrscheinlicher aus deren Unterschieden in der Verteilung.

WEISS (30) schreibt den Montmorilloniten eine weitgehende Unabhängigkeit der KAK von der Teilchengröße zu. Eine Korrelation zwischen der Korngröße und der Kationenaustauschfähigkeit bei Wyoming- Bentoniten fanden aber RENGASAMY et.al. (31). Kleineren Partikeln wird eine geringere KAK bei gleichzeitig homogenerer Ladungsverteilung zugeordnet.

Den beträchtlichen Unterschieden der morphologischen Feinstruktur der Montmorillonite aus den einzelnen Lagerstätten muß sicherlich auch eine industrielle Bedeutung beigemessen werden. LAGALY (32) berichtet, dass die Viskosität insbesondere mit dem Anteil sehr kleiner Teilchen ansteigt. Untersuchungen der Korngrößenverteilung von VOGT und KÖSTER zeigt Tab.3.

Hochviskose bayerische Bentonite sind mit „Thixoton“ bezeichnet.

Korngrößenverteilung von Bentoniten in m%					
Lagerstätte	Kumhausen Bayern Ca ⁺⁺ - Bentonit		Oberviecht Bayern Ca ⁺⁺ - Bentonit		Bell Fourche Wyoming Na ⁺ - Bentonit
Typ					
Probenbezeichnung	"Thixoton"	"Bentonit"	"Thixoton"	"Bentonit"	Standard -Nr. 27
Fraktion					
> 20 µm)	2,8	-)		4,5
6 - 20 µm)	0,9	-)	10,4	1,5
2 - 6 µm)	8,0	-	6,7	2,3
0,6 - 2 µm		2,5	0,7	4,8	5,8
0,2 - 0,6 µm		18,0	22,3	17,5	28,5
< 0,2 µm		78,7	76,9	60,5	57,4

nach Vogt und Köster

Tab. 3 Korngrößenverteilung (17)

Aus solchen Rohbentoniten werden bevorzugt Endprodukte mit hohen rheologischen Suspensionseigenschaften hergestellt. Weitere Hinweise dazu finden sich bei LAGALY et.al. (33) wobei stets betont wird, dass der Fraktion < 200 nm eine größere Beachtung zu schenken ist. Da die Grenze der Schwerkraftsedimentation bei einem Stokes'schem Äquivalentdurchmesser von 1000 nm angesehen wird, wurde die Korngrößenbestimmung durch Zentrifugieren durchgeführt und noch Teilchen von 20 nm gemessen. Die Untersuchungen erfolgten immer an stabilen Na⁺- Suspensionen. Die Ca⁺⁺- Ionen wurden zuvor abgetrennt. Es wird gefolgert, dass die bei der technischen Anwendung auftretenden Unterschiede zwischen Bentoniten verschiedener Herkunft stark von der Teilchengrößenverteilung der Fraktionen < 200 nm abhängen. Dem Anteil der Fraktion < 20 nm wird auch unter dem Aspekt thixotroper Eigenschaften eine besondere Rolle zugesprochen, denn die kleineren Teilchen bilden festere Gerüststrukturen.

1.4. Bestimmung des Montmorillonitgehaltes im Bentonit

Obwohl nur in wenigen Fällen eine Korrelation zwischen anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften und dem Montmorillonitgehalt von Bentoniten nachzuweisen ist, wird zumindest versucht, über dessen Bestimmung eine Antwort auf die für die alkalische Aktivierung zentrale Frage nach der notwendigen Sodamenge für einen vollständigen Austausch der vornehmlichen Erdalkali-

Gegenionen zu finden.

Einen Überblick über Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes in Bentoniten und deren Aussagekraft gibt KAHR. (34)

Miteinander verglichen werden:

- Fraktionierung < 2000 nm
- Infrarotspektroskopie
- Kationenaustauschvermögen nach der Ammoniumacetat-Methode
- Kationenaustauschvermögen nach der Kupfertriethylentetramin-Methode
- Kationenaustauschvermögen nach der Methylenblau-Methode
- Wasseradsorption
- Dichtentrennung in der Octdecylammonium- Form
- Röntgendiffraktometrische Bestimmung
- Thermoanalytische Untersuchungen

Am weitesten verbreitet ist derzeit noch immer die Methylenblau- Methode, bei der die Fähigkeit der Montmorillonite zur Adsorption organischer Moleküle genutzt wird, die nach HANG und BRINDLEY (35) allerdings nur dann korrekte Werte ergibt, wenn der Montmorillonit in der Na^+ - Form vorliegt. Bei Ca^{++} -

Montmorilloniten ist die Austauschreaktion unvollkommen, Tab.4.

Als weiteren Fehler erkannten BRINDLEY und THOMPSON (36) die Fähigkeit des Methylenblaumoleküls zu deimerisieren und von Glaswänden adsorbiert zu werden.

Methylenblau- Adsorption von Bentonit des Tagebaues "Agheria", Milos gemessen nach VDG Merkblatt P69 und industriüblicher Maßeinheit					
Bentonit vor der Aktivierung ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Bentonit nach der Aktivierung ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Δ		korrespondierender Montmorillonitgehalt ¹⁾	
		($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	%	vor der Aktivierung m%	nach der Aktivierung m%
361 ²⁾	386	27	7,5	≈ 82	≈ 88
372 ²⁾	408	36	9,7	≈ 85	≈ 93
395 ²⁾	450	55	13,9	≈ 90	≈ (103)
415 ³⁾	423	8	1,9	≈ 94	≈ 96

¹⁾ Konvertierungstabelle eines bedeutenden Herstellers

²⁾ rel. hart, weniger plastisch, vornehmlich für niedrigviskose "Gießereibentonite" eingesetzt (schwieriger zu dispergieren)

³⁾ weich, sehr plastisch, fast klebrig, vornehmlich für hochviskose "Baubentonite" eingesetzt (leichter zu dispergieren)

Tab. 4 Unterschiedliche Methylenblau- Adsorption vor und nach der Aktivierung

Bei aller Kritik an ihren methodisch- immanenten Fehlern gegenüber anderen Bestimmungsmethoden ist sie unter streng standardisierten Bedingungen angewandt eine unkomplizierte, schnelle und mit geringem apparativen Aufwand auch in kleineren Laboratorien durchführbare Methode mit ausreichender Genauigkeit für vergleichende Untersuchungen im Alltagsbetrieb. Dazu gehört die auch in Europa vielfältig praktizierte Anwendung eines Standardmaterials zur Eichung der Methylenblaulösung, wie sie von KELLY (37) vorgeschlagen wurde.

Eine gewisse Verbreitung hat die Kupfertriethylentetramin- Methode gefunden. Sie basiert auf einem in Wasser und Alkohol mittels Ultraschall dispergiertem Bentonit, der mit Kupfer (II) - Triethylentetramin- Lösung bekannter Konzentration versetzt wird und dieses adsorbiert. Aus der Extinktion wird die Konzentration der verbrauchten Kupfer(II) -Triethylentetramin-Lösung bestimmt und daraus die Kationenaustauschfähigkeit errechnet. Diese Methode erlaubt eine bessere Erkennung des Umschlagspunktes ist aber mit deutlich höherem apparativen Aufwand verbunden (Ultraschall, z.T. Zentrifuge, Spektralphotometer).

Eine Verbesserung der Kupfertriethylentetramin-Methode schlagen AMMANN et.al. vor. (38)

Neuere Untersuchungen zur Bestimmung des Kationenaustauschvermögens nach der Silber- Thio- Harnstoff- Methode sind von DOHRMANN (39) vorgestellt worden.

KAHR kommt am Ende seiner vergleichenden Analyse jedoch zu der Schlussfolgerung: *„Zusammengefasst kann gesagt werden, dass es noch keine schnelle Einzelmethode gibt, die einen genauen Smektitgehalt zu bestimmen ermöglicht, ...“*.

Da es bisher keine direkte Bestimmungsmethode des Montmorillonites gab, erfolgte sie nach WESTFEHLING (40) indirekt über die Berechnung der Schichtladungen, die ihrerseits aus den gemessenen Schichtabständen der mit Alkylammonium- Ionen belegten Montmorillonite berechnet wurden. (41) Zur Eliminierung von Fremdeinflüssen sind zuvor alle Begleitminerale chemisch abzutrennen und die Fraktion < 200 nm zu verwenden, von der angenommen wird, dass es sich nur noch um Montmorillonit handelt.

An diesen Proben wird nun der Kohlenstoffgehalt bestimmt. Aus der mittleren Schichtladung und dem Kohlenstoffgehalt lässt sich dann der Montmorillonitgehalt

recht gut abschätzen. (42)

Über diesen Umweg ist dann versucht worden, eine praxistaugliche Beziehung zwischen der mit der Methylenblau- Methode ermittelten Kationenaustauschfähigkeit und den über die Belegung mit Alkylammoniumionen indirekt ermittelten Montmorillonitgehalt in Tabellen- oder Diagrammform: Adsorbierte Menge Methylenblau versus Montmorillonitgehalt zu erstellen, Tab.5.

Konvertierungstabelle			
Methylenblau- Adsorption ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) - Montmorillonit (%)			
$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	%	$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	%
220	50	336	76
226	51	341	78
231	53	347	79
237	54	352	80
242	55	358	81
248	56	363	83
253	58	369	84
259	59	374	85
264	60	380	86
270	61	385	88
275	63	391	89
281	64	396	90
286	65	402	91
292	66	407	93
297	68	413	94
303	69	418	95
308	70	424	96
314	71	429	98
319	73	435	99
325	74	440	100
330	75		

Anmerkung: Es gibt Tabellen, die den Montmorillonitgehalt um bis zu 4% - Punkte niedriger angeben, da die Methylenblaumethode in der Regel eine überhöhte KAK ausweist.

Tab. 5 Industrieübliche Konvertierung der Methylenblau- Adsorption in den Montmorillonitgehalt

Die Problematik und begrenzte Anwendbarkeit erkennt man sofort dann, wenn z.B. bei türkische Bentoniten aus der Region Ordu, Schwarzmeerküste, Methylenblauadsorptions- Werte bis ca. $530 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ Bentonit gefunden werden.

Das entspräche nach der gleichen Umrechnungstabelle einem Montmorillonitgehalt von ca. 120 %.

Die Angabe des Montmorillonitgehaltes suggeriert Reinheit und Güte des Endproduktes und ist sicherlich für den Verbraucher besser verstehbar als die abstrakten Angaben der Kationenaustauschkapazität. In der Industrie benutzt man daher noch relativ häufig solche Konvertierungstabellen oder Graphiken zur Angabe des Montmorillonitgehaltes aus der Methylenblau- Adsorption, denen allerdings mit großem Misstrauen begegnet werden sollte, da die Berechnung aus den variierenden Schichtladungen eben nur eine Abschätzung des Montmorillonitgehaltes erlaubt.

Aus der allgemeinen Erkenntnis und praktischen Erfahrung heraus, dass die anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften nur unzureichend mit dem so ermittelten Montmorillonitgehalt korrelieren, ist jedoch ein zunehmender Trend spürbar, den Montmorillonitgehalt nicht mehr als entscheidendes Qualitätskriterium heranzuziehen.

Ein Fortschritt in der Bestimmung des Montmorillonitgehaltes stellt die Rietveld - Methode dar, eines ursprünglich zur Kristallstrukturanalyse entwickelten Verfahrens, bei dem das XRD- Diagramm als mathematische Funktion des Beugungswinkels angesehen wird. Die Anwendung auf die quantitative Smektitbestimmung beschreibt UFER. (43), (44)

2. Aufbereitung von Bentoniten

2.1. Alkalische Aktivierung

Per definitionem wird unter der Aufbereitung die Behandlung von Massengütern zur Erzeugung technisch verwertbarer oder marktfähiger Produkte verstanden, wobei deren stoffliche Zusammensetzung und der Aggregatzustand nicht verändert werden. (45) Vorbereitenden Arbeiten, z.B. Brechen, folgen die Anreicherungsverfahren zur Erhöhung des Wertstoffes. Ergänzende Verfahren, wie z.B. Trocknen und Mahlen, führen zum Endprodukt.

Indem die Anreicherung ausgespart bleibt und der Herstellungsprozeß zumeist eine im Hinblick auf die Endprodukte qualitätsbestimmende chemisch-technologische Komponente der Stoffumwandlung enthält, weicht die Aufbereitung von Bentoniten durch die alkalische Aktivierung vom Standardschema der Aufbereitung anorganisch-mineralischer Rohstoffe signifikant ab und ist im Überlappungsbereich zur Chemischen Technologie einzuordnen.

2.1.1. Die Analyse der Rohbentonite und ihre Konsequenzen auf die Aufbereitung

Weder chemische Analysen, die zwangsläufig auch die Begleitminerale einschließen, röntgendiffraktometrische Aufnahmen noch die indirekte Bestimmung des Montmorillonitgehaltes über Adsorptionsmethoden, um die wesentlichsten zu nennen, ergeben brauchbare Aussagen zur Vorherbestimmung der zu erwartenden Produkteigenschaften.

Es ist daher gängige Praxis, alle eingehenden Lagerstätten- und Abbauproben im Labor unter Simulation des technischen Aktivierungsvorganges auf ihre Eigenschaften hin zu prüfen. Erfahrungsgemäß kennt man in etwa den Grad der Übertragbarkeit der aus der angewandten Laborsimulation erhaltenen Ergebnisse auf die eigenen Produktionsanlage und kann so über die Eignung und Verwendbarkeit der Rohbentonite im Hinblick auf deren Zuordnung zu den Anwendungsgebieten, für die produziert werden soll, entscheiden. Dafür haben die einschlägigen Hersteller eine interne Art von Typenklassifizierung geschaffen, um die Rohbentonite einzuordnen, z.B. „Gießereiton“ (Süd Chemie AG: „Gekoton“), „Bauton“ (Süd Chemie AG: „Tixoton“), „zementstabile Tone“. Diese interne Zuordnung, vereinzelt auch in der Literatur zitiert, ist oft an die

Lagerstättenprovenienenzen geknüpft: So verbindet sich z.B. in Europa mit dem Begriff „zementstabiler Ton“ zumeist auch dessen Zuordnung zur Herkunft, den griechischen Lagerstätten auf Milos und Kimolos.

2.1.2. Beschreibung des Produktionsprozesses

2.1.2.1. Die Erfindung der „Alkalischen Aktivierung“

Auf Arbeiten von ENDELL und HOFMANN geht die Beschreibung der alkalische Aktivierung im Deutschen Patent Nr. 613037 vom 17. Juni 1934 der Atom Studiengesellschaft für Erze, Steine u. Erden m.b.H. in Berlin-Steglitz zurück, bei dem der Zusatz der Na^+ -Salze „... am besten in fester Form oder in Lösung bei einem Schlammprozeß des rohen Ca-Bentonites mit Wasser.“ vorgeschlagen wurde, ergänzt durch das Zusatzpatent Nr. 644315 von ERBSLÖH, erteilt am 27. Oktober 1935, der die Soda in trockener, feinteiliger Form dem grubenfeuchten Bentonit mit „... beispielsweise 20 bis 30% Feuchtigkeitsgehalt ...“ unter inniger Vermischung zusetzt.

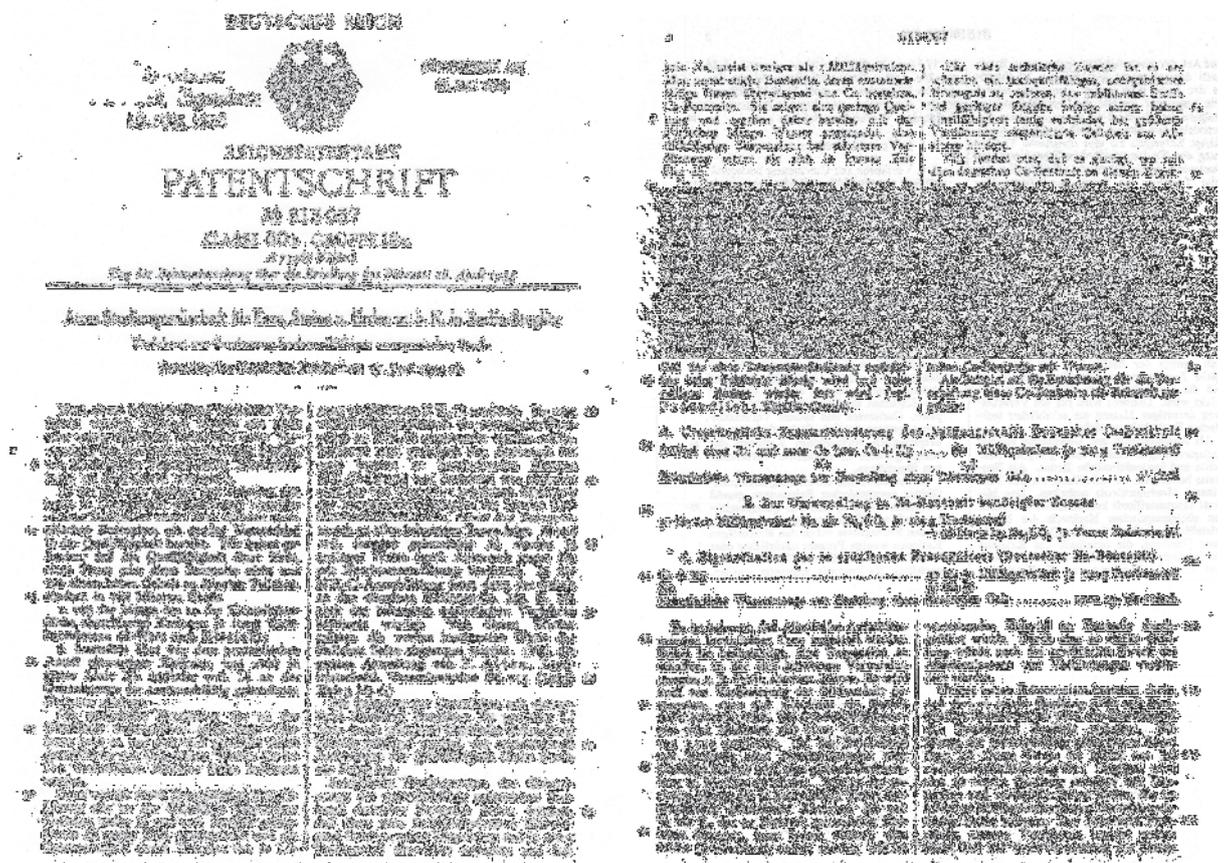




Abb. 6 Faksimile der Patente 613037 und 64315

Aus einem bayerischen Bentonit wurde so durch Zusatz von Soda ein „künstlicher“ Na⁺- Bentonit geschaffen, dessen Eigenschaften, z.B. als Formsandbinder in der Gießereiindustrie, denen des natürlichen Na⁺-Bentonites aus Wyoming ähnlich waren:



Der Austausch wird dadurch begünstigt, dass sich schwerlösliches CaCO₃ bildet. IMMEL (46) wies nach, dass diese Reaktion stöchiometrisch abläuft, wenn das Löslichkeitsprodukt der als Nebenprodukt entstehenden schwerlöslichen Salze berücksichtigt wird.

Ähnliche Wirkung haben nach HOFMANN (47) Natriumoxalat und Natriumfluorid.

2.1.2.2. Allgemeine Anmerkungen zum derzeitigen Stand der Technik

Seit der Erfindung hat sich aufbereitungstechnisch praktisch nichts geändert.

1. Die Erkenntnisse der Charakterisierung und Klassifizierung, die von einer vollständigen Beschreibung der Struktur des Montmorillonites durch
 - chemische Analyse,
 - röntgendiffraktometrische Untersuchung (Bestimmung des dioktaedrischen Charakters)
 - Hofmann- Klemen- Test (Strukturbestimmung der Tetraederschicht)
 - STA (Struktur der Oktaederschicht)
 - Kationenaustauschkapazität (KAK) und Schichtladung

ausgeht, (48) haben bisher keinen Niederschlag in der Steuerung der technologischen Prozesse der industriellen alkalischen Aktivierung zur Verbesserung der anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften gefunden.

2. Unter der Annahme, dass es das Ziel industrieller Praxis sein sollte, das jeweils latente Maximum des Ionenaustausches und damit eine Optimierung der Produkteigenschaften anzustreben, müsste zunächst ein Weg gefunden werden, die der Lagerstätte adäquate Sodamenge zu definieren, die im entscheidenden Maße die aus einer Lagerstätte erzielbaren Produkteigenschaften beeinflusst.

Die KAK ist jedoch mit industrietauglichen Methoden nicht eindeutig bestimmbar und darüber hinaus als Grundlage einer stöchiometrischen Berechnung der Na⁺- Zugabe nur bedingt geeignet. Erst durch das Abtrennen der Begleitminerale und anschließendem mehrfachen Umbelegens der Zwischenschichten mit einwertigen Kationen ist es zwar möglich, auch die Menge der gegen Na⁺ austauschfähigen Me⁺⁺-Ionen aus den Eluat d.h., eine partielle, für die alkalische Aktivierung spezifische KAK, zu bestimmen, und der Berechnung der zu dosierenden Sodamenge zu Grunde zu legen. So zitieren KRÄHENBÜHL et.al. Untersuchungen von MÜLLER-VONMOOS und KAHR (49) an Wyoming- und bayerischem Bentonit mit folgenden Ergebnissen:

Herkunft	Wyoming	Bayern
Kationenaustauschkapazität (meq / 100 g)	76	62
Montmorillonitgehalt (%)	75	66
Austauschbare Kationen (%)		
Na ⁺	86	3
Ca ⁺⁺	10	61
Mg ⁺⁺	4	36

Der präparative und zeitliche Aufwand solcher Verfahren und die möglichen analytischen Fehler machen sie für eine Anwendung im Produktionsbetrieb praktisch untauglich.

Nach FAHN (50) soll *„Für eine optimale alkalische Aktivierung ... die Sodamenge etwa dem Kationenaustauschvermögen entsprechen, das bei handelsüblichen deutschen Bentoniten bei 70 – 80 mval / 100 g Bentonit liegt, entsprechend 3,7 – 4,2 Gew.-% wasserfreie Soda, bezogen auf Trockenbentonit“*

Bei welcher Abweichung der dosierten Sodamenge vom jeweils latenten Na⁺- Bedarf überhaupt messbare Änderungen auf geforderte Produkteigenschaften von aktivierten Bentoniten auftreten und damit relevant werden, hängt in entscheidendem Maße von der im Produktionsprozeß jeweils vorhandenen Aktivierungstechnik ab und es wird akzeptiert, dass an die Stelle von Berechnungen aus im „Versuch- und Irrtum“ ermittelte Erfahrungswerte treten. Derartige Erfahrungswerte, in die auch die Unterschiede einzelner Lagerstätten einfließen, führen zu als Richtwerte dienenden

Dosierungsdiagrammen:

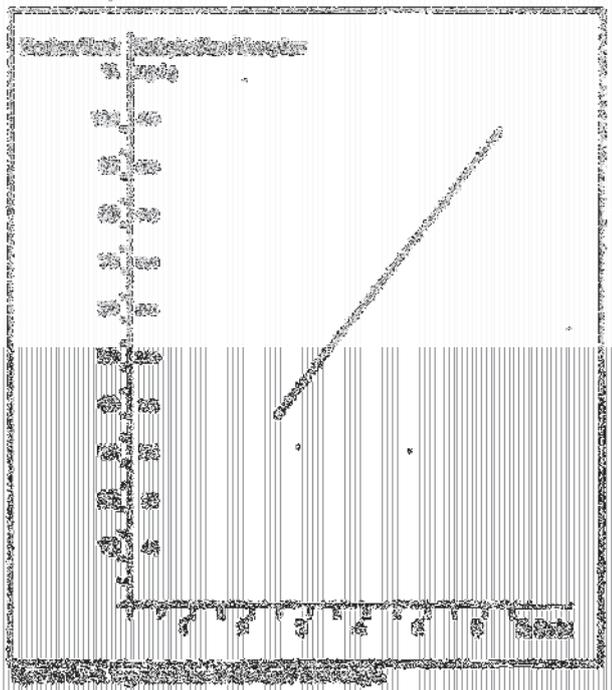


Abb. 7 Industrietypische Sodazugabe in Abhängigkeit von der Methylenblau- Adsorption

3. Einen auf die Bentonitverarbeitung spezialisierten Sektor im Maschinenbau gibt es ebenso wenig, wie Universitäts- oder Industrieforschungseinrichtungen, die sich mit der Weiterentwicklung der alkalischen Aktivierung beschäftigen. In Details modifizierte Maschinen und Anlagen der keramischen Industrie bilden noch immer die Grundlagen für den Anlagenbau. Verbesserungen konzentrieren sich auf Modifikationen der Maschinenteknik.
4. Der in den letzten zwei Jahrzehnten zu beobachtende Konzentrationsprozess in der europäischen Bentonitindustrie mit nur noch zwei dominierenden Herstellern hat nicht nur zu einer jeweiligen Beherrschung von Rohstoffressourcen innerhalb der drei wirtschaftlich bedeutendsten europäischen Förderregionen, sondern offensichtlich auch zu einer zusätzlichen Verarmung an Innovationsbereitschaft auf dem Gebiet der alkalischen Aktivierung geführt. Als Gründe sind zu erkennen:
 - Die Endverbraucher haben sich an das derzeitige Produktniveau gewöhnt und sind nur zögernd bereit, für noch höherwertigere Produkte auch einen höheren Preis zu akzeptieren.
 - Da der Verkauf weitestgehend über den Preis erfolgt, ist Kostenführerschaft

gefordert, nicht Qualitätsführerschaft. Warum also in neue Technologien investieren, wenn es der Wettbewerber ebenfalls nicht tut und ein unmittelbarer wirtschaftlicher Vorteil nicht erkennbar ist?

- Solange die Rohstoffvorräte auf dem derzeitigen Qualitätsniveau ausreichen, wird es beim status quo bleiben. Es werden die Geologen bemüht und nicht die Ingenieure. Zunehmend werden in die Rohstoffversorgung auch solche Länder einbezogen, die trotz gewisser politischer Instabilitäten Kosteneinsparungen versprechen, vor allem auch bei den immer wichtiger werdenden Frachtkosten. Aspekte, besonders Lagerstätten mit Minderqualitäten durch verbesserte Aktivierungsprozesse zu marktkonformen Standards aufzuwerten, stehen derzeit nicht im Vordergrund.

2.1.2.3. Verfahrensbeschreibung und kritische Verfahrensanalyse

2.1.2.3.1. Die Sonderstellung der „Feldaktivierung“ auf Milos

Der Rohbentonit wird in einer speziellen Art von Shreddern vorzerkleinert. Danach erfolgt ein maschinentechnisch einfaches Mischen mit der für den jeweiligen Anwendungszweck als notwendig betrachteten Menge an Soda. Teilweise erfolgt die Zugabe der Soda auch direkt im Tagebau nur durch Über- und Umschütten mittels Schaufellader. Die beiden Komponenten werden dabei nicht einmal abgewogen. Nach einer im Bereich von einigen Tagen liegenden „Reifezeit“ erfolgt ein Vortrocknen in Schichtungen von ca. 30 - 50 cm auf ausgedehnten Trocknungsfeldern. Eine solche Schicht wird mehrmals täglich mit Scheibeneggen oder Fräsen bei gleichzeitigem Nachzerkleinern gewendet und von ca. 31 % Wassergehalt auf ca. 23 % Wassergehalt herunter getrocknet. Das langsame Trocknen über eine Periode von bis zu fünf Monaten verlängert die Diffusions- und damit Reaktionszeit beträchtlich. Es ist deshalb wichtig, darauf zu achten, dass die Soda auf die noch grubenfeuchte Oberfläche des frisch gebrochenen Bentonitkornes trifft und dissoziieren kann.

Das Aufeinanderlegen von mehreren solcher Schichten mit Bentoniten verschiedener Qualitäten erlaubt eine äußerst kosteneffiziente aber nur grobe Qualitätssteuerung auf dem mit dieser Technik erzielbaren Niveau.

Anschließend erfolgen das thermische Nachtrocknen und der Versand als mahlfertiges Granulat mit Endfeuchten von ca. 13 ... 15 % und einer Korngröße bis ca. 3 cm.

Es ist unschwer ersichtlich, dass die mit diesem prozeßtechnisch weitgehend undefinierten aber ökonomischen Verfahren einer von der Oberfläche eines

Grobkornes eindiffundierenden Soda erzielbaren Produkteigenschaften signifikant unter den lagerstättenlatenten liegen müssen. Der Kationenaustausch reicht aber aus, um marktfähige Produkte herzustellen. Die Erklärung dafür liegt offensichtlich an der lagerstättengenetisch bedingten Beschaffenheit des verwendeten Bentonites, der bereits beim bergmännischen Abbau einen hohen Anteil der Kornfraktion < 5 mm aufweist. Die Wasserzugabe bei der späteren Verwendung des Mahlgutes und die durch die Vermahlung geschaffenen wesentlich größeren Kornoberflächen legen erneutes Reaktionspotential frei so dass oft eine „Nachaktivierung“ während der Anwendung erfolgen kann.

2.1.2.3.2. Kurzbeschreibung des Standard- Verfahrens

Für Produkte mit sehr hohen Anforderungen an deren Quell-, Wasseradsorptions- und rheologische Eigenschaften ist die „Feldaktivierung“ nicht geeignet. Mit Bentoniten aus Lagerstätten anderer Provenienzen in für die natürliche Trocknung klimatisch geeigneten Gebieten, z.B. Sardinien/Italien, führt eine solche „Feldaktivierung“ nicht zu vergleichbaren Resultaten. Die Ursachen dafür sind nicht bekannt und müssen vorerst ebenfalls als „lagerstättengenetisch bedingt“ gesehen werden.

Die derzeit bekannten Verfahren sind, zumindest bis zur Herstellung von mahl- oder klassierfähigen Granulaten, kontinuierliche Verfahren.

Die Dosierung des Rohbentonites ist in der Regel eine Volumendosierung, z.T. mit nachgeschalteter Mengenaufnahme durch integrierte Bandwaagen, über drehzahlgesteuerte Kastenbeschicker leichter bis mittelschwerer Ausführung, zumeist ausgerüstet mit einer Haspel für eine erste Grobzerkleinerung des Aufgabegutes mit bis zu ca. 500 mm Kantenlänge.

Die weitere Vorzerkleinerung des Rohbentonites verfolgt das Ziel einer Oberflächenvergrößerung unter dem Aspekt des nachfolgenden Mischens und der chemischen Reaktion mit der Soda. Die mehr oder weniger ausgeprägte plastische Konsistenz der Bentonite zwingt zu einer vornehmlichen Druck-/ Scherbeanspruchung.

Die Agglomerate werden im Einzugsbereich der zumeist eingesetzten, langsam laufenden Stachelwalzen- Brecher mit ca. 3 - 5 cm Spaltweite, durch Druckbeanspruchung zerkleinert. Im Spalt selbst erfolgt eine scherende Zerkleinerung. Grubenfeuchte Bentonite sind nur begrenzt frei rieselfähig. Sie

neigen stark zur Verbrückung. Ab ca. 33 m% Rohbentonitfeuchte kann es zu Verklebungen und Anbackungen kommen, was bei der Anlagenplanung besonders zu berücksichtigen ist.

Die Förderung des Rohbentonites zwischen den Anlagenteilen erfolgt ausschließlich über Förderbänder der verschiedensten Bauart.

An die Vorzerkleinerung schließt sich das Einmischen der Soda an. Aus der Sicht der Mischtechnik sind die Mengen- und Korngrößenverhältnisse der beiden Komponenten für eine homogene Mischung denkbar ungünstig:

ca. 2 ... 6 m% pulverförmige oder als Feingranulat vorliegende, hygroskopische Soda sollen in ein undefiniertes Spektrum stückigen, feuchten Bentonites mit Kantenlängen im Idealfall bis 5 cm, vielfach aber auch größer, möglichst homogen eingemischt werden.

Betrachtungen zur Mischgüte sind für die Beurteilung der Aktivierung wesentlich. Die Mischgüte wird einerseits stark beeinflusst vom Zerkleinerungsgrad und der Gleichmäßigkeit des Kornspektrums der mengenmäßigen Hauptkomponente Bentonit und andererseits von der durch die Oberflächenfeuchte der Bentonitkörner bewirkten adhäsive Anlagerung der Sodakörnchen bei gleichzeitig beginnender Lösung der Soda und Eindiffundieren in die Schichtpakete des Montmorillonites. Das breite Kornspektrum und das ungünstige Mengenverhältnis beider Mischkomponenten ($m_{\text{Bentonit}} \gg m_{\text{Soda}}$), vor allem aber die adhäsive Sofortanlagerung, Lösung und Umsetzung der Soda gemäß [1] macht eine theoretische Betrachtung zur Erfassung des Mischzustandes und der notwendigen Mischzeit praktisch unmöglich, da sich die Massenkonzentration einer Komponente im Gesamtsystem durch den Übergang zum beginnenden, aber als Funktion von der Zeit t nicht stetigem, chemischen Prozeß, ständig ändert:

$$\sum \{m_{\text{Bentonit}} + m_{\text{Soda}}\} = f_t \neq \text{const.} \quad [2]$$

Es werden zumeist die aus der keramischen Industrie bekannten langsam laufenden Doppelwellenmischer (Paddelmischer) eingesetzt.

Die Verweilzeit im Mischer beträgt ca. 10 ... 20 Minuten. Hier beginnt bereits der Kationenaustausch. Eine Verbesserung der Aktivierung wird dort erzielt, wo der Austrag aus dem Mischer nicht frei sondern gegen ein Lochblech oder Gitter erfolgt, mit dem eine gewisse Extrusionswirkung erreicht wird. Auf diese Verfahrensstufe des Vormischens wird aber auch oft verzichtet, wenn die nachfolgende maschinentechnische Einrichtung eine solche Mischphase mit einschließt.

Die Sodadosierung ist in den meisten Fällen ebenfalls eine Volumendosierung mit der Problematik der Abhängigkeit der Dosiergenauigkeit von der Schüttdichte. Seltener wird gravimetrisch dosiert, dann kommen auch Dosierbandwaagen oder Dosierschneckenwaagen zum Einsatz. Mangels ausreichender reaktionskinetischer Grundlagen für die Prozesstechnik der Umwandlung von Ca^{++} - in Na^+ - Montmorillonite sind Regelkreise zur Dosierung der Sodazugabe nicht bekannt. Die Forderung nach einer kontinuierlichen Mengenmessung des Rohbentonites in Verbindung mit der kontinuierlichen Feuchtebestimmung zur Errechnung des Feststoffgehaltes und die Ableitung der daraus resultierenden Sodamenge ist gegenwärtig messtechnisch nicht erfüllbar. Hinzu kommt, dass die mit der jeweils vorhandenen Technologie auch umsetzbare Sodamenge nicht genau definiert werden kann.

In der betrieblichen Praxis wird die Sodadosierung nach den gemessenen Methylenblau- Adsorptionswerten eingestellt und in der Regel manuell nach den gemessenen Produkteigenschaften der Produktionskontrolle nachgesteuert.

Die handelsüblichen Formen der pulverförmigen „leichten Soda“ (Schüttgewicht ca. $600 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) und der als Feingranulat angebotenen „schweren Soda“ (Schüttgewicht ca. $950 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) haben entgegen den Überlegungen, dass auch die größere Oberfläche der Soda eine verbesserte Reaktion zur Folge haben müsste, in der industriellen Praxis erstaunlicherweise keine Unterschiede gezeigt, so dass aus Gründen der staubärmeren Verarbeitbarkeit vielfach schwere Soda eingesetzt wird.

Ein qualitätsbeeinflussender Unterschied zwischen Natursoda und nach dem SOLVAY- Verfahren hergestellter Soda wurde nicht festgestellt.

Die Soda vorher aufzulösen hat sich nicht als brauchbarer Weg zur Verbesserung der Aktivierung erwiesen. Die entstehende schlammartige Konsistenz würde eine völlig neuartige Verarbeitungstechnik erfordern und wäre aus der Sicht des Energieaufwandes der nachgeschalteten thermischen Trocknung abzulehnen. Das gleiche gilt auch für die Verarbeitung von kostengünstigen Abfall-Natronlaugen, wie sie bei der Chlorherstellung anfallen. Hier fehlt offensichtlich das CO_3^{--} - Anion zur Bindung des frei werdenden Ca^{++} - Kations.

Kernstück der Aktivierungsanlagen sind Maschinen, die das intensive Einarbeiten der Soda über den reinen Mischvorgang im Doppelwellenmischer hinaus ermöglichen. Feinwalzwerke, Kollergänge und Walzenstühle wurden im Laufe der Zeit abgelöst durch Siebrundbeschicker und diese wiederum durch Extruder der verschiedensten Bauformen. Obwohl immer wieder vom Einkneten der Soda

gesprochen wird, ist der Einsatz von Knetmaschinen in Produktionsanlagen nicht publiziert. Als heutiger Stand der Technik gilt allgemein ein in Italien hergestellter und patentierter Doppelschneckenextruder mit seitlichem Austrag und integrierter Steinkammer zum Aussortieren von größeren Fremdkörpern, der konstruktiv so ausgelegt ist, dass er in einer dem Einzugsbereich der Schnecken vorgeschalteten Zone auch Grobbrecherfunktionen und Mischfunktionen mit übernehmen kann, also die Aufgaben von drei Maschinen in sich vereinigt. Frontextruder sind nur dann eine Alternative, wenn sichergestellt ist, dass keine Fremdkörper im Bentonit vorhanden sind, deren Durchmesser größer ist als der vorgesehene Lochdurchmesser der Frontplatte. Auch der Einsatz von Scheibenmühlen ist bekannt. Allen Maschinen ist zuzugeben, dass sie zur Verbesserung des Wirkungsgrades des Kationenaustausches mit verschiedenen Lochdurchmessern bzw. Spaltweiten arbeiten können. Da besonders die Extruder bei der Bentonitverarbeitung gegenüber der Verarbeitung von keramischen Tonen eine wesentliche Leistungsminderung erfahren, wird mit Lochdurchmessern oder Spaltweiten bis ca. 30 mm gearbeitet, ideal wären ca. 2 ... 3 mm. Damit wird die Erkenntnis konterkariert, dass die Schaffung reaktiver Oberflächen u.a. eine Funktion der Lochdurchmesser bzw. Spaltweiten ist. Hinzu kommen wirtschaftliche Faktoren, die zu Betriebsweisen führen, sich immer weiter von den theoretischen Überlegungen zu entfernen: Der Elektroenergieverbrauch steigt exponentiell mit dem Widerstand durch die verringerte freie Querschnittsfläche bei reduzierten Lochdurchmessern bzw. Spaltweiten. In der Praxis werden daher stets die Grenzen ausgelotet zwischen den gerade noch zu erfüllenden Produkteigenschaften als Funktion der latenten Eigenschaften des Rohbentonites und eben deren Erzielbarkeit durch die wirtschaftlichste Prozeßsteuerung und Maschinenteknik. Hier liegt der wesentliche Kritikpunkt an der derzeitigen industriellen Praxis: Es werden nicht nachwachsende Rohstoffe unökologisch aufbereitet, und darüber hinaus durch unzureichende Aktivierungstechniken und den daraus resultierenden Qualitätsminderungen ein Mehrverbrauch in der Industrie provoziert.

Der Aktivierung angeschlossen ist ein thermischer Trocknungsprozeß bis auf eine in der Industrie übliche Restfeuchte von ca. 8 ... 15 m%.

Die Trocknung geschieht heute fast ausschließlich durch Konvektionstrocknung in einstufiger Fahrweise. Die Extrudate werden direkt in den Trockner gefördert. Eine Reife- oder Maukzeit ist im Standard- Produktionsprozeß nicht vorgesehen. Die Trommel- und Stromtrockner arbeiten nach dem Gleichstromprinzip, die Fließbettrockner im Querstrom von Gut und Trockenmittel. Als Trockenmittel

dient durch die Verbrennung von Erdgas, Flüssiggas und Öl (Leichtöl bis Schweröl) gewonnenes Rauchgas.

Aktivbentonite werden überwiegend als Mahlgut verarbeitet. Mit einer Mohs- Härte von ca. 2 liegt der Bentonit zwar an der untersten Grenze eines mittelharten Materials, ihm fehlt aber die Sprödigkeit, was bei der Mühlenauswahl zu berücksichtigen ist. Industrieübliche Bentonite als Mahlgut weisen bei einem Zerkleinerungsgrad n (Verhältnis der oberen Korngröße des Aufgabegutes zu der des zerkleinerten Gutes bei stufenweiser Zerkleinerung, wie sie durch die Rückführung von Grobgut aus dem Sieb gegeben ist) von $\gg 50$ alle Merkmale vom untersten Bereich der Feinmahlung (Größtkorndurchmesser $d = 0,050 - 0,500$ mm) bis zur Kolloidvermahlung ($d < 0,005$ mm) auf, wobei der Hauptanteil im Bereich der Feinstmahlung liegt ($d = 0,005 - 0,050$ mm).

Als Stand der Technik gelten heute alle Bauarten von als Luftstrommühlen ausgebildete Wälzmühlen, wie Pendelmühlen mit 3 bis 5 fliegend gelagerten Pendeln. Sie werden zumeist mit Granulaten von ca. 13 ... 16 m% Feuchtegehalt gespeist, im Extremfall und unter Inkaufnahme einer drastischen Leistungsminderung kurzfristig auch bis zu 18 %. Wegen ihrer ausgeprägteren Reibwirkung sind Walzen- oder Kugelschüsselmühlen zu bevorzugen, die bis zu 20 m% Granulatfeuchte verarbeiten können.

Für die Feinstzerkleinerung, d.h. dort, wo in der Regel nach dem Naßsiebrückstand gefahren wird, ist der Einsatz von Prallmühlen (Stiftmühlen) bekannt. Für bestimmte Anwendungsgebiete werden auch Kugelmühlen verwendet mit besonderer Ausstattung von zumeist keramischen Mahlkörpern für die eisenarme Vermahlung von weißen (eisenarmen) Bentoniten, z.B. für die keramische und Papierindustrie.

Abb. 8 zeigt ein Fließschema mit Zusatzinformationen einer Aktivierungsanlage mit nachgeschalteter Trocknung und Vermahlung, Abb. 9 das Beispiel einer Stoffbilanz zur Herstellung eines Gießereibentonites.

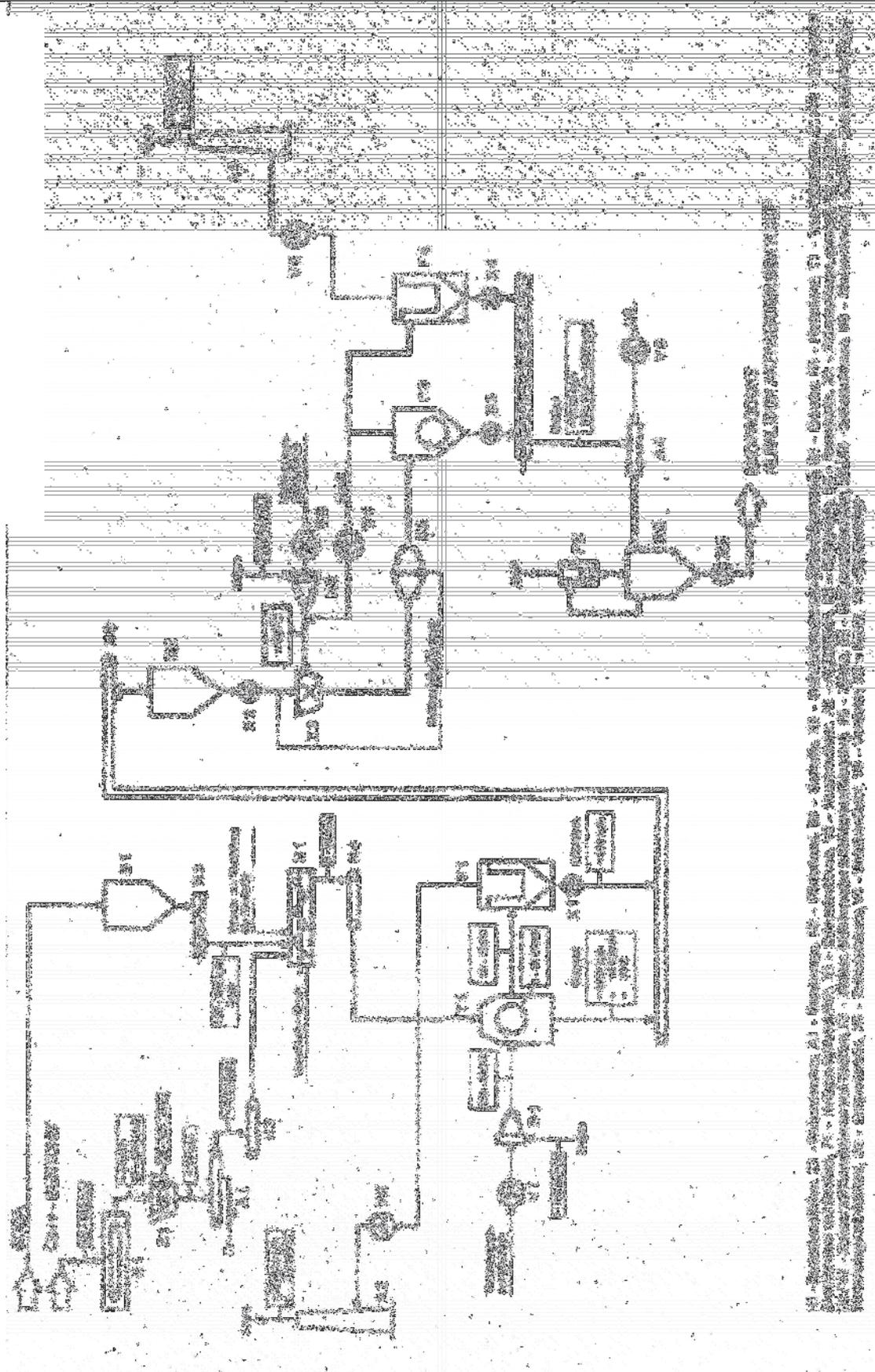


Abb. 8 Verfahrensfließbild mit Grundinformationen einer Anlage zur Alkalischen Aktivierung

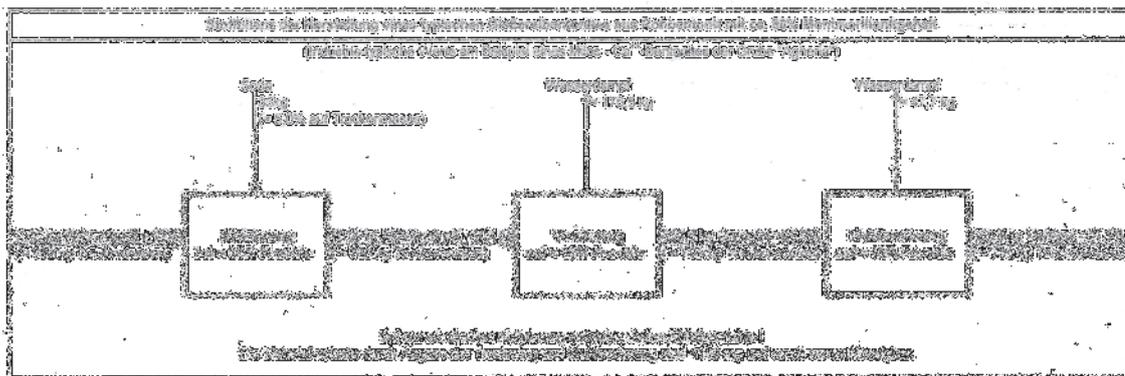


Abb. 9 Stoffbilanz der Herstellung eines typischen Gießereibentonites aus Rohbentonit (Milos)Anwendungsgebiete, Qualitätsstandards, Prüfverfahren

2.1.2.3.3. Alternative Verfahren

ALTHER (51) beschreibt ohne Angaben von Details Verfahren, bei denen Bentonite mit 40 m% Wassergehalt extrudiert werden und die nach dem Extrudieren nur noch einen Wassergehalt von 20 m% aufweisen. In einem weiteren beschriebenen Verfahren durchläuft der Bentonit einen mechanischen Kneiter um anschließend Dampf durch den aktivierten Bentonit durchzuleiten. Vom gleichen Autor stammt der Vorschlag, getrockneten und gemahlene Bentonit, dem zuvor Wasser bis zu einem Feuchtegehalt von 12 m% und bereits in Wasser gelöste Soda zugemischt wurden, in einem Walzwerk zu kompaktieren, um Bentonite mit geringen rheologischen Eigenschaften zu Bohrbentonitqualitäten aufzuwerten. Die Begründung für die Funktionsweise der Kompaktierung und ihrer Vorteile gegenüber der Extrusion ist ebenso wenig nachvollziehbar, wie europäische Anlagen, die nach diesen Verfahren produzieren, bekannt sind.

3. Anwendungsgebiete, Qualitätsstandards, Prüfverfahren

Die aus den unterschiedlichen Lagerstätten gewonnenen und durch unterschiedliche Aktivierungen der Montmorillonite entstandenen Produkte zeigen eine derartige Vielfalt von anwendungstechnischen Möglichkeiten, wie sie wohl von keinem weiteren Industriemineral bekannt sind.

Einhergehend mit dieser Vielfalt ist die Dosierung der Bentonite, die grundsätzlich immer dem konkreten Anwendungsfall anzupassen ist.

Ein Überblick der Anwendungsmöglichkeiten alkalisch aktivierter Bentonite wird in Tab.6 gegeben, Orientierungsgrößen für einige ausgewählte Dosierungen sind in Tab.7 dargestellt. Ein Anspruch auf Vollständigkeit wird dabei nicht erhoben.

Industrielle Anwendung der Bentonite
<p>Natürliche Natrium- und alkalisch aktivierte Bentonite</p> <p>Bohrbentonite Anwendung in Bohrspülungen hauptsächlich bei Erdöl- und Gas-, aber auch Wasser- und Erzbohrungen Bentonitsuspensionen sind thixotrope Systeme, die die Fähigkeit besitzen, das Bohrklein und die Beschwerungszuschläge wie Baryt und Hämatit zu tragen. Dadurch wird verhindert, dass es bei Stillstand des Bohrgestänges zur Blockierung durch sich absetzendes Gestein kommt. Auf Grund der besseren thermischen Stabilität der Suspension wird bei größeren Teufen bevorzugt natürlicher Natrium- Bentonit eingesetzt.</p> <p>Gießereibentonite Anwendung als Formsandbinder in der Gießereitechnik, oft in Verbindung mit Glanzkohlenstoffbildnern. Der Bentonit bildet ein gelartiges Bindemittel für die Sandkörner des Quarzsandes zur Erzielung standfester Formen bis zum Guß. Auch hier gilt: Wegen der höheren thermischen Stabilität wird beim Stahlguß und höheren Temperaturen bevorzugt natürlicher Natrium- Bentonit eingesetzt.</p> <p>Pelletierbentonite Anwendung als Bindemittel (ähnlich wie in der Gießereiiindustrie) sowohl in der (vornehmlich) Eisenerzindustrie als auch zur Herstellung von Tierfutter- Pellets. Bei der Erzpelletierung wird auch das hohe Wasserbindevermögen der Bentonite zur Adsorption überschüssigen Wassers nach der Flotation der Erze ausgenutzt.</p> <p>Baubentonite Anwendung in Basis- und Kopfabdichtungen von Deponien, eingesetzt als Pulver, das in das Erdreich eingefräst wird und durch das Quellen nach der Wasseraufnahme aus dem Baugrund eine impermeable Schicht bildet. Anwendung als Suspension zur Herstellung von Schlitzwänden, Injektionen, Rohrdurchpressungen, und im Dammbau. Zusatz zu Erdbeton und Beton Anwendungen als Suspensionen in Verbindung mit Zement, entweder durch Zugabe von Zement zur Bentonitsuspension, oder durch Zugabe von Wasser zu einer trockenen Vormischung von Bentonit und Zement, zur Herstellung von Dichtungsschlitzwänden. Sonderanwendungen (auszugsweise, keine Wertigkeitsrangfolge), in der Regel in Pulver-, Granulat- oder Pastenform Einsatz als Adsorptionsmittel für radioaktive Stoffe in Endlagern Einsatz als Adsorbens für Trübstoffe und Albumine in der Getränketechnik (z.T. nur reine Kalzium- oder nur partiell aktivierte Kalzium- Bentonite) Einsatz als Bodenverbesserungsmittel in Sandböden zur Aufforstung. Einsatz als Flockungsmittel in Verbindung mit Polymeren zur Störstoffentfernung in den Wasserkreisläufen z.B. der Papierindustrie. Einsatz als Güllekomposter in der Landwirtschaft. Einsatz als Katzenstreu zur Wasser- und Geruchsbindung bei Heimtieren. Einsatz als Plastifizierungsmittel, zur Erhöhung der Festigkeit und als Flußmittel in keramischen Massen Einsatz als Polier- und Pflegemittel in der Kosmetik, Grundlage für Salben und Kosmetika , Verdickungsmittel Einsatz als partielles Substitut von organischen Tensiden in Waschmitteln, Zusatz bei der Flüssigseifenherstellung Einsatz als Trägermaterial für Pestizide</p>

Tab. 6 Industrielle Anwendung der Bentonite: Natürliche Na⁺ - und alkalisch aktivierte Bentonite

Orientierungsgrößen für die Dosierung von Bentoniten			
Gießereibentonite	m%	5 – 8	im Formsand
Bau- und Bohrbentonite	kg·m ⁻³	35 – 80	im Schlamm
Pelletierbentonite	m%	≈ 0,7	zum Eisenerz
	m%	max. 2,0	zum Futtermittel ¹⁾

¹⁾ Zusatzstoff E 558, s. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft vom 8.4.2000 L 87 / 14

Tab. 7 Orientierungsgrößen für die Dosierung von Bentoniten

Verbindliche Qualitätsstandards für Bentonitprodukte gibt es nur in den wenigsten Fällen, so z.B. für Bohrbentonite nach API (American Petroleum Institut). (52) Ansonsten gelten die Werksstandards und Datenblätter der einzelnen Hersteller bzw. die zwischen den Verbrauchern und Herstellern festgeschriebenen Werte. Aus Wettbewerbsgründen sind die Produkteigenschaften z.B. bei Gießerei- und Baubentoniten sehr aneinander angeglichen, wenn in den -auch geographisch zu sehenden- selben Markt geliefert wird. Bei Baubentoniten gibt es zumindest Standards zur Festlegung der Prüfmethode. Im Grundbau werden die einzuhaltenden Qualitätsparameter durch die einschlägigen Ingenieurbüros in Abhängigkeit von den jeweils lokalen geologischen Gegebenheiten, verbindlich festgelegt.

Experimenteller Teil

4. Zielvorstellungen

Ausgehend von der kritischen Prozeßanalyse hat sich die vorliegende Arbeit zum Ziel gesetzt, durch systematische experimentelle Untersuchungen Antworten auf offene Fragen der alkalischen Bentonitaktivierung zu suchen, einen Beitrag zur Verbesserung der Produkteigenschaften zu leisten und damit Einsparungspotentiale im Verbrauch aufzuzeigen, sowie zu einer verbesserten Lagerstättennutzung durch Aufwerten von Minderqualitäten beizutragen.

1. Die anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften werden wesentlich durch die Umwandlung des Ca^{++} - Montmorillonites in Na^+ - Montmorillonit bestimmt. Es war daher der Frage nachzugehen, wie die Vollständigkeit dieses Umwandlungsprozesses erzielt werden kann und mit welchen Methoden sie zu messen und nachzuweisen sei. Es ist letztlich die Frage nach der richtigen Sodadosierung.
2. Seit Beginn der alkalischen Aktivierung werden in der industriellen Praxis den Lagerstätten genetisch vorbestimmte Eigenschaften zugeordnet, die diese für entsprechende Anwendungsgebiete prädestinieren. Es war daher der Frage nachzugehen, ob es eine solche lagerstättengenetisch bedingte Abhängigkeit gibt, oder ob es nicht vielmehr eine Frage der Aufbereitungstechnik ist, die den unterschiedlichen Anforderungen des Lagerstättenprofiles in besonderem Maße gerecht werden muß.
3. Es ist bisher nicht gelungen, eine allgemein gültige Korrelation zwischen dem wie auch immer bestimmten Montmorillonitgehalt oder einem anderen chemisch, physikalisch oder mineralogisch messbaren Parameter und den anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften zu ermitteln. Es war daher der Frage nachzugehen, worauf diese Produkteigenschaften beruhen.
4. Bentonit wird im Spezialtiefbau als Suspension im Stoffgemisch mit Zement eingesetzt. Bisher gelten im Vergleich europäischer Bentonite nur solche als „zementstabil“, die auf den Kykladeninseln Milos und Kimolos abgebaut werden. Es war daher der Frage nachzugehen, worauf die Zementstabilität der Bentonite zurückzuführen ist.

5. Lagerstättenauswahl, geologische und genetische Beschreibung

Der Auswahl der Lagerstätten, gleichbedeutend mit den genannten Tagebauen, erfolgte nicht nur unter dem Aspekt eines Vergleiches der drei wirtschaftlich bedeutendsten Förderregionen in Europa, sondern es lag vielmehr der Gedanke zugrunde, dass sich allgemein gültige Erkenntnisse zur Aktivierung eher aus geologisch und genetisch sehr unterschiedlichen Bentoniten ableiten lassen müssen.

Dabei wurde sich sehr pragmatisch an den mit diesen Bentoniten gemachten Erfahrungen hinsichtlich ihrer industriellen Anwendungen orientiert.

Eine Bewertung der Lagerstätten war nicht beabsichtigt.

„Agheria“, Milos :

Sehr breites Spektrum in der Anwendung als Aktivbentonit, mit hohem Montmorillonitgehalt und hohen Quelleigenschaften.

„Asprovounalo“, Milos:

Spezialbentonit für die Anwendung in Bentonit- Zement- Suspensionen, signifikant niedrigerer Montmorillonitgehalt im Vergleich zu „Agheria“.

„Heidenkam“, Bayern:

hochviskoser Bentonit mit für bayerische Bentonite durchschnittlichem Montmorillonitgehalt

„Enghausen“, Bayern:

niedrigviskoser Bentonit mit deutlich geringerem Montmorillonitgehalt im Vergleich zu „Heidenkam“

„Serra Narbonis“, Sardinien:

Bentonit mit sehr hoher Kationenaustauschkapazität und sehr guten Eigenschaften als Gießereibentonit

„Monte Is Casteddu“, Sardinien:

Bentonit mit niedrigerer Kationenaustauschkapazität im Vergleich zu „Serra Narbonis“ und geringen Quelleigenschaften

5.1. Bentonite der Insel Milos

Die bedeutenden Vorkommen liegen im Nordosten der Insel. Es werden zwei Typen abgebaut, die sich hinsichtlich ihrer Genesis und Verwendung deutlich unterscheiden.

5.1.1. Tagebau „Agheria“

Die Lagerstätte befindet sich im Nordosten der Insel. Nach CHRISTIDIS (53, 54) ist sie im Ober- Pleistozän entstanden aus einer Serie aufeinander folgender Ströme aus magmatischem Trümmergestein („Brocken- Tuffe“) entstanden, deren Umwandlung in submaritimem Milieu erfolgte, beeinflusst durch wenigstens zwei hydrothermale Perioden. BALLANTI (55) beschreibt die hydrothermale Aktivität im Trogalas- Agheria- Voudia- System der Insel und erkannte vollständig bentonitisierte Pillow- Laven und Hyaloklastite mit andesitisch bis latitischem Charakter in Agheria. Auch DECHER (56) erklärt die Entstehung dieser Lagerstätte aus der Umwandlung andesitischer Laven.



Abb. 10.1 Tagebau „Agheria“



Abb. 10.2 Bentonithorizonte in „Agheria“ mit verschiedenen Oxidationsstufen des Eisens



Abb. 10.3 Bentonitstruktur in „Agheria“ am Stoß: Brecken- Tuffe

5.1.2. Tagebau „Asprovounalo“

Auch diese Lagerstätte liegt im Nordosten der Insel. KAUFHOLD (57) beschreibt den Bentonit, wie er auch im Tagebau „Asprovounalo“ abgebaut wird, als durch saure Alteration entstanden und sich durch einen sauren pH Wert sowie den Gehalt an CT Opal, Pyrit und Gips auszeichnenden Bentonit mit „natürlich saurer Bentonit“. Nach DECHER (56) ist die saure Alteration vorwiegend an Störungszonen gebunden. Auffällig ist der vergleichsweise geringe Smektitgehalt von ca. 50 – 65 m%.



Abb. 11.1 Tagebau „Asprovounalo“



Abb. 11.2 Typische Struktur in „Asprovounalo“



Abb. 11.3 Typische Struktur in „Asprovounalo“

5.2. Bayerische Bentonite, Tagebaue „Heidenkam“ und „Enghausen“

Die bayerischen Lagerstätten befinden sich in der obermiozänen Frischwassermolasse des Gebietes Moosburg - Landshut - Mainburg als konkordant in fluvatile Schotter und Sande eingelagerte Linsen, hergeleitet aus umgelagerten älteren, vorwiegend marinen Molasseschichten und in Seen oder toten Flussarmen abgelagert. Ihre Entstehung wird noch nimmer kontrovers diskutiert. Einen Überblick gibt VOGT (58). Es könnte sich um Verwitterungsprodukte vulkanischer Tuffe, um ausgeworfenes Material des Meteoriteneinschlag im Nördlinger Ries, um umgelagerte kretazische Mergel des Bayerischen Waldes oder um verwitterte und umgelagerte Mergel der Kalkalpen handeln. Für alle Annahmen fehlt jedoch der Beweis. Auch bei FAHN (59) werden einige der Theorien beschrieben.

UNGER und NIEMEYER (60) nehmen aus stratigraphischen und analytischen Gesichtspunkten an, dass die Bentonite Ostniederbayerns nur vom sauren miozänen Rhyolithvulkanismus des Karpatenbogens abgeleitet werden können.



Abb. 12.1 Tagebau „Heidenkam“

Abbau und Abtransport



Abb. 12.2 Tagebau „Heidenkam“

Struktur am Stoß



Abb. 12.3 Tagebau „Rehbach“ bei Enghausen



Abb. 12.4 Tagebau „Rehbach“ bei Enghausen – Struktur am Stoß

5.3. Sardische Bentonite, Tagebaue „Serra Narbonis“ und „Monte Is Casteddu“

Die Lagerstätten befinden sich in Zentralsardinien, nahe der Ortschaft Villanova Tulo. CARCANGIU et.al. (61) ordnen sie dem Mio- Pliozän zu, aus Umwandlung vulkanischer Aschen entstanden, eingebettet in Konglomerate und linsenförmig abgelagert in Becken geringer Tiefe. MARINI (62) beschreibt visuell erkennbare Sedimentationsmerkmale mit deutlich höheren Sandgehalten im Liegenden. PIRAS (63) führt die Bentonitlagerstätten im Sarcidano auf die Umwandlung von Trachyten, Andesiten und trachytischen Tuffen zurück.



Abb. 13.1 Tagebau „Serra Narbonis“



Abb. 13.2 Sedimentstruktur in „Serra Narbonis“



Abb. 13.3 Bentonit mit unterschiedlich oxidiertem Eisen in „Serra Narbonis“



Abb. 13.4 Typischer „Blauton“ in „Serra Narbonis“



Abb. 13.5 Tagebau „Monte Is Casteddu“ - Stoß



Abb. 13.6 Sedimentstruktur in "Monte Is Casteddu"

5.4. Probenahme und Probenvorbereitung

Die Proben aus dem Tagebau „Agheria“, in den nachfolgenden Untersuchungen mit (V2) bezeichnet, sind das gewogene arithmetische Mittel aus insgesamt 44 Rückstellmustern von Verschiffungen der Jahre 1999 – 2006.

Alle weiteren Proben der Tagebaue „Asprovounalo“ (V3), „Heidenkam“ (V4), „Enghausen“ (V5), „Serra Narbonis“ (V6) und „Monte Is Casteddu“ (V7) bestehen aus mind. 50 am Stoß gezogener Einzelproben, und können als typische Proben der jeweiligen Lagerstätte angesehen werden.

Die Proben (V2) bis (V6) wurden auf ca. 11 ... 25 m% Restfeuchte luftgetrocknet, die ein Brechen nach Art eines Walzenbrechers mit glatter Walzenoberfläche auf eine Korngröße von < 3 mm erlaubte. Anschließend erfolgte die Homogenisierung im Freifallmischer mit zusätzlich eingebauten Hubleisten. Probe (V7) konnte bereits als nur leicht an der Oberfläche abgetrockneter Rohbentonit zerkleinert und homogenisiert werden.

Diese Verfahrensweise wurde gewählt, um mögliche Beeinträchtigungen der Proben durch thermisches Trocknen und bei der Vermahlung zu vermeiden. Als nachteilig stellte sich heraus, dass die Lufttrocknung die Feuchtigkeit der

Begleitminerale besonders der bayerischen Lagerstätten bereits so stark reduzierte, dass diese teilweise pulverförmig anfielen. Die während der späteren Aktivierungen an Einzelproben festgestellten Unterschiede im Sandgehalt lassen auch auf eine partielle Entmischung schließen, die auch durch die Verwendung eines Riffelteilers nicht vollständig vermieden werden konnte.

Entsprechend dem kubischen Einfluß der Korngrößen ist die Probemenge, die einer Untersuchung zugeführt werden muß, in erster Linie vom Durchmesser des größten Kornes abhängig. Nach BATEL (64) wären entweder bei 3 mm Korngröße 1500 g Probemenge pro Charge der Laboraktivierungen nötig gewesen, oder aber bei der maschinentechnisch maximal möglichen Einwaage von 225 - 275 g ein oberster Korndurchmesser von 0,4 – 0,5 mm. Dazu hätten die Proben jedoch vermahlen werden müssen.

6. Zur Frage des Kationenaustauschprozesses in der industriellen alkalischen Aktivierung

Die Antwort auf diese Frage beinhaltet zwei Teilaspekte:

1. Nahe liegend ist, dass zuerst nach der für die jeweilige Lagerstätte nötigen Sodamenge für den vollständigen Austausch der zweiwertigen Gegenionen zu suchen ist und einer industrietaugliche Methode für deren Ermittlung, und
2. eine Aufbereitungstechnik gefunden werden muß, die es ermöglicht, die Soda auch dort hin zu transportieren, wo ein technisch vollständiger Ionenaustausch stattfinden kann. Dazu ist es zunächst notwendig, die gewachsenen Sedimentstrukturen vollständig zu zerstören und parallel dazu das dissoziierte Natriumkarbonat durch intensive Mischvorgänge so lange an neu geschaffene Oberflächen heranzuführen, bis der Ionenaustausch vollzogen ist.

Der Lösungsansatz des Problems liegt zunächst in der Umkehrung der Rangfolge beider Teilaspekte: Erst wenn es maschinentechnisch gelingt, die zugegebene Soda auch vollständig bis zum jeweiligen Äquivalent umzusetzen, ist es möglich, auf die tatsächlich benötigte Sodamenge zu schließen.

6.1. Maschinentechnische Lösung

Die kritische Analyse des verfahrenstechnischen Ist- Zustandes hat gezeigt, dass die derzeit im Aktivierungsprozeß eingesetzten Zerkleinerungs- und Mischaggregate nicht in der Lage sind, die gewachsenen Sedimentstrukturen der Bentonite so zu zerstören, dass die dissoziierende Soda alle austauschfähigen Gegenionen erreicht. Die für diesen Austauschprozeß erforderliche Homogenität der Reaktanden wird durch den erzielbaren Zerkleinerungsgrad kontinuierlich arbeitender Maschinen nicht erzielt. Die Vollständigkeit des Ionenaustausches ist aber eine Funktion der Oberfläche und der Reaktionszeit. Wird zur Beurteilung dieser Aussage das Quellvolumen als allgemeines Qualitätskriterium herangezogen, dann sind die negativen Abweichungen, die sich aus der unvollkommenen Zerstörung gewachsener Sedimentstrukturen ergeben, ein Beweis dafür, wie Abb. 14 zeigt.

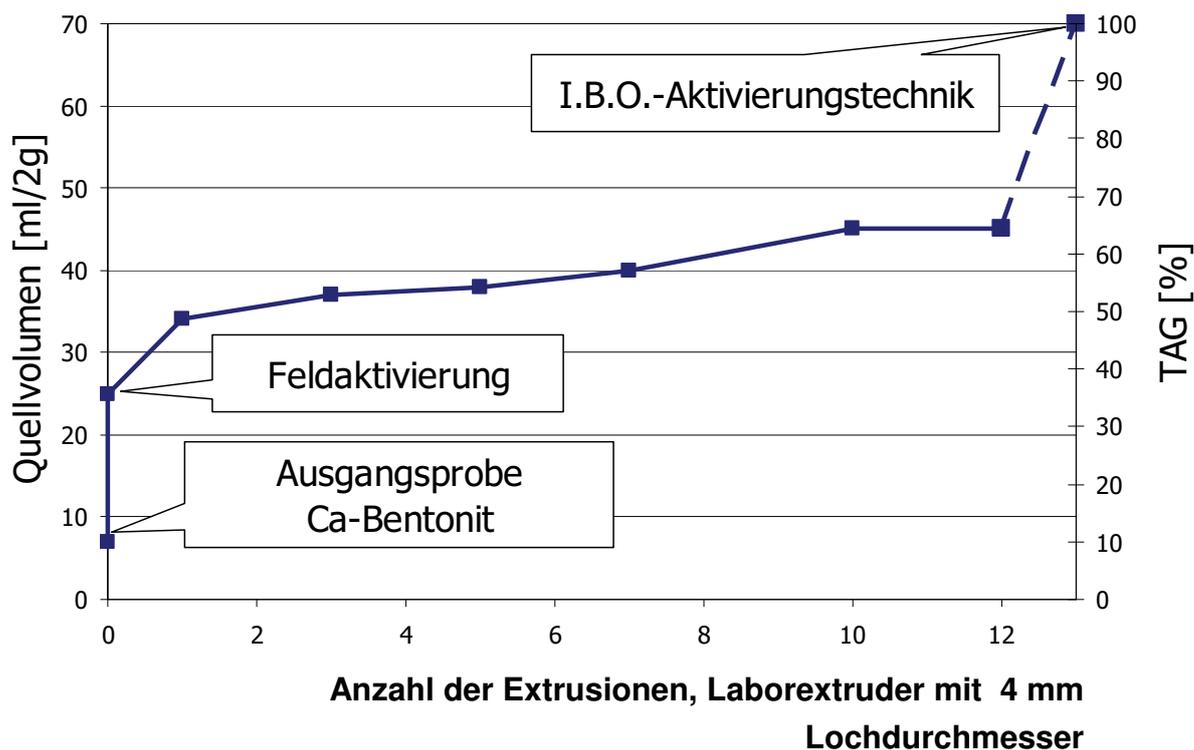


Abb. 14 Quellvolumen in Abhängigkeit von der Extrusion

Die von I.B.O. (65) 1995 begonnenen Entwicklungsarbeiten führten zu einer maschinentechnischen Lösung, die die genannte Aufgabenstellung erfüllt. Verwendet wird eine als Universal- Misch- und Knetmaschine oder als Auspress- bzw. Extrusionsknetter bekannte Maschine, die mit Knetschaufeln als Z-, Sigma-, Mastikator- oder ähnlich geformten, ausgerüstet ist. Die Geometrie der Knetschaufeln und ihre vom Hersteller vorgegebenen Differenzgeschwindigkeiten führen das Mischgut ideal im Gegen- und Kreuzstrom zwischen den beiden Halbmulden in der Weise, dass eine hohe Mischgüte erreicht wird. Bei den Ausführungen, die mittels Schneckenausstrag entleert werden können, führt eine Drehrichtungsänderung der Schnecke während des Mischens und Knetens zu einer zusätzlichen Verstärkung und damit zeitlichen Verkürzung des Vorganges. Ausgeführt in der offenen Form des Mischtroges kommt es jedoch bei grubenfeuchten Bentoniten erst nach extrem langen Mischzeiten von bis zu 90 min zu einer Knetwirkung. Um das Mischgut daher ständig im Bereich der Knetschaufeln zu halten, wird ein Stempel eingeführt, dessen Geometrie sinnvoller Weise dem Radius der beiden Knetschaufeln entspricht. Der Stempel schließt den Mischraum und erzeugt somit eine Art Aktivierungsreaktor in dem das Mischgut zwangsgeführt wird. Der Stempelantrieb kann pneumatisch, hydraulisch oder elektromotorisch erfolgen.

Informative Darstellungen zeigen die Abb. 15.1. bis 15.4. (Coperion GmbH)
In Baugrößen bis zum Nennvolumen von 4 m³ hergestellt, erreichen diese
Knetmaschinen Kapazitäten, die denen von Standard- Aktivierungsanlagen
entsprechen.

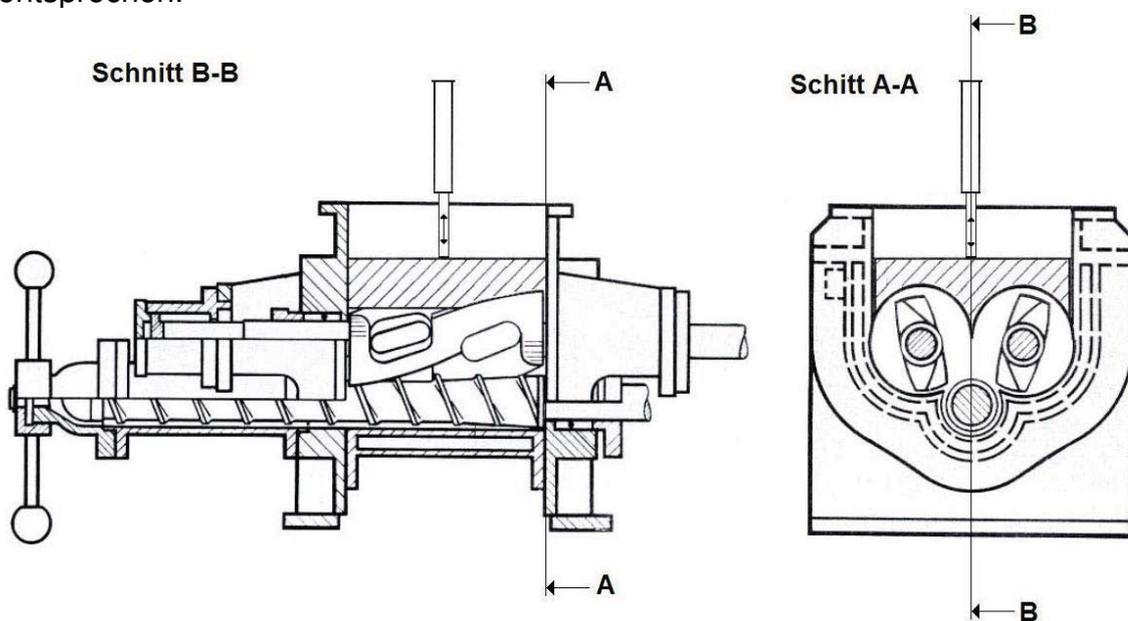


Abb. 15.1 Seitenansicht und Frontansicht einer Knetmaschine mit Stempel und Austragsschnecke

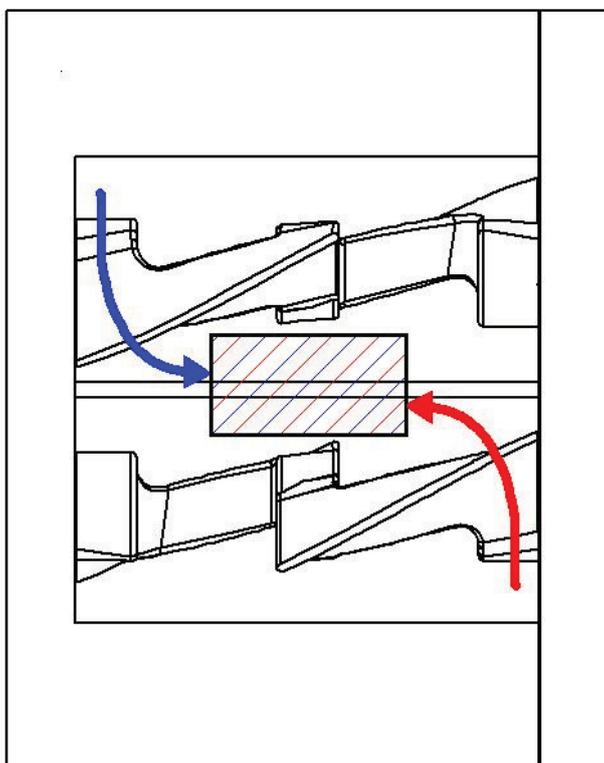


Abb. 15.2 Stoffströme und Zone der autogenen Zerstörung der gewachsenen Sedimentstrukturen



Abb. 15.3 Knetschaufeln im Kneiter ohne Austragsschnecke (Werksfoto Coperion GmbH)



Abb. 15.4 Knetschaufeln im Kneiter mit Austragsschnecke (Werksfoto Coperion GmbH)

6.2. Prozesstechnische Lösung

Der grubenfeuchte Rohbentonit oder die Rohbentonitmischungen und die Soda werden, getrennt oder als Vormischung, abgewogen in den Knetter eingefüllt. Damit ist gewährleistet, dass das vorgegebene Mischungsverhältnis der Reaktanden eingehalten wird.

Bei geringem energetischen Aufwand der Knetschaufeln erfolgt anschließend ein einfaches Vormischen, wofür je nach Baugröße des verwendeten Kneters 1 - 5 Minuten ausreichen. Das Einfügen einer Vormischzeit in den Prozess und die in diesem Bereich der geringen Leistungsaufnahme mögliche Erhöhung der Schaufeldrehzahl ist keine unbedingte Notwendigkeit, verbessert jedoch die Aktivierung durch schnelleres Erreichen der Homogenisierung beider Komponenten und verkürzt insgesamt den Arbeitszyklus.

Die Wirksamkeit der Aktivierung hängt von der Zerstörung der gewachsenen Sedimentstrukturen und diese in entscheidendem Maße davon ab, welches Maß an innerer Reibung erzeugt werden kann. Der Vorgang ähnelt im Prinzip einer autogenen Vermahlung durch Scherkräfte, Abb. 15.2.

Die Geschwindigkeit, und damit die Zeit bis zum Erreichen der Endstellung des Stempels und Schließen des Mischraumes, richtet sich nach der maximal möglichen Leistungsaufnahme der Knetschaufelantriebe in Abhängigkeit von der zum Zeitpunkt t jeweils erreichten Plastizität des Mischgutes. Bei optimaler Einstellung, d.h., einer Nennleistungsaufnahme von ca. 80 % der installierten Antriebsleistung im Dauerbetrieb wird eine Schließzeit von 3 Minuten nicht überschritten.

Es sind daher bei jeder Knetmaschine grundsätzlich folgende Prozessparameter in Vorversuchen zu ermitteln:

1. Bestimmung des maximal möglichen Füllgrades: Menge Rohbentonit plus Soda pro Charge, bei einem auf seine Endposition gefahrenen Stempel. Das der jeweiligen Kammer zuzuordnende Füllvolumen an Mischgut darf nicht kleiner sein als das Nettovolumen der Kammer. Eine Unterfüllung provoziert eine permanente, walzenförmige Anbackung des Mischgutes an die Knetschaufeln mit dem Ergebnis, dass es mangels nachführbarer und als Verdränger fungierender Masse zu keinem Transport in die benachbarte Kammer und damit zu keinem weiteren Stoffaustausch kommen kann.

2. Bestimmung der minimalen Rohbentonitfeuchte, bei der die Nennleistungsaufnahme von ca. 80 % der installierten Leistung des Kneters ausreicht, die jeweils maschinentechnisch und vom Hersteller vorgegebenen Nenndrehzahlen im durch den Stempel geschlossenen System zu erreichen.

Die Optimierung der Rohbentonitfeuchte schließt die Beantwortung der Frage nach der notwendigen Wassermenge ein, die für die Dissoziation der Soda im Reaktionsgemisch vorhanden sein muß.

Die Bestimmung des Grenzwertes der theoretisch notwendigen Wassermenge m_w im Rohbentonit m_{fB} mit der Ausgangsfeuchte A_f in Abhängigkeit von der vorgegebenen Sodamenge m_s und deren Löslichkeit L_s ist ein iterativer Rechenvorgang, dargestellt in Tab.8

$$m_w = m_{fB} - \left(m_{fB} \frac{A_f}{100} \right) \left(\frac{m_s}{100} \right) \left(\frac{100}{L_s} \right) \quad [3]$$

Rohbentonitfeuchte: 31 %
 Beispielhaft gewählte Sodamenge 5 m% auf Trockenmasse

Bestimmung des Grenzwertes der Rohbentonitfeuchte für eine vollständige Lösung der Soda bei 5%iger Aktivierung							
Rohbentonit	Wassergehalt Rohbentonit	Trockenmasse TM	verfügbare Wassermenge	Soda für die Aktivierung		Löslichkeit der Soda	erforderlicher Mindest-Wassergehalt
kg	m%	kg	kg	m%	kg·t ⁻¹ Bentonit	kg / 100 kg Wasser	kg
1000	31	690	310	5,0	34,5	21,5	160,5
1000	30	700	300	5,0	35,0	21,5	162,8
1000	25	750	250	5,0	37,5	21,5	174,4
1000	20	800	200	5,0	40,0	21,5	186,0
1000	18,86	811,4	188,6	5,0	40,6	21,5	188,7

Vereinfachende Annahme: Das gesamte adsorptiv gebundene Wasser steht für die Lösung der Soda zur Verfügung

Tab. 8 Ermittlung des Grenzwertes der Wassermenge im Rohbentonit für die Lösung der Soda

Unter der Voraussetzung einer idealen Bentonit- Soda- Mischung und der vereinfachenden Annahme, dass das gesamte adsorptiv gebundene und durch Trocknung bei 105 °C bestimmbar Wasser zur Verfügung steht, ist also grundsätzlich im grubenfeuchten Rohbentonit genügend Wasserüberschuß für eine vollständige Dissoziation der Soda vorhanden.

Bei einer beispielhaft gewählten Sodamenge von 5,0 m% errechnet sich ein theoretischer Grenzwert des Wasserbedarfes mit 18,84 m%.

Der Rohbentonit wäre dann aber so wenig plastisch, dass er mit Knetmaschinen nicht mehr zu verarbeiten ist.

Da sich mit fortschreitendem Kationenaustausch und der damit verbundenen intrakristallinen Quellung die Plastizität erhöht und sich parallel dazu durch fortschreitende Zerkleinerung das Volumen des Mischgutes im Knetraum verringert, ist ein kontinuierliches oder schrittweises Nachführen des Stempels erforderlich, um die permanente Zwangsführung des Mischgutes aufrecht zu erhalten. Dies kann als Regelkreis über die Stromaufnahme der Kneterschaufeln, bei pneumatischen oder hydraulischen Antrieben über den Druck, der notwendig ist, den Stempel in seine Position zu fahren und dort zu halten, oder auch technisch einfacher nach einem in Vorversuchen ermittelten Zeit - Weg - Algorithmus erfolgen.

Nach Erreichen der Endstellung des Stempels erfolgt die Abarbeitung der prozesstechnisch vorgesehenen Reaktionszeit, die im Wesentlichen eine Funktion der Geschwindigkeit mit der diese Strukturen zerstört werden können und damit der Drehzahl der Knetschaufeln sowie der Plastizität des Mischgutes ist.

Der Endzustand gilt dann als erreicht, wenn keine lagerstättentypischen Sedimentstrukturen mehr erkennbar sind. Der Vergleich in Abb.16 zeigt sehr anschaulich die Unterschiede zwischen einem kontinuierlich arbeitenden Extruder und einer diskontinuierlich arbeitenden Knetmaschine. Im Extrudat sind die Ausgangsbentonite noch gut erkennbar als Zeichen einer unvollständigen Zerstörung der gewachsenen Sedimentstrukturen.



Abb. 16 Struktur- und farbliche Differenzierung vor und nach der Aktivierung durch a) Extrusion und b) Kneten im geschlossenen Knetraum

Der Austrag aus den Knetern in einen entsprechend dimensionierten Kastenbeschicker erlaubt es, aus dem Taktverfahren der diskontinuierlichen Aktivierung wieder in den kontinuierlichen Prozeß zu wechseln. Dabei erfordert die Stückigkeit des Gutes nach dem Kneten eine Korngrößenkalibrierung für eine effiziente Trocknung. Dafür kann sowohl die bisher für die Aktivierung verwendete Maschinenteknik als auch ein einfacher Siebrundbeschicker eingesetzt werden.

6.3. Aktivierungen im Labormaßstab

6.3.1. Beschreibung der Knetmaschine und des Arbeitsablaufes

Für die Aktivierungen wurde eine Laborknetmaschine des Fabrikates Werner & Pfleiderer mit Sigma- Schaufeln und einer Antriebsleistung von 0,37 kW verwendet. Die Drehzahl der Schaufeln betrug $56 / 37,5 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ bei an der Antriebswelle im Leerlauf gemessenen $64 / 65 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$. Sie konnte mittels Frequenzwandler variiert werden. Die optimale Füllmenge betrug, je nach verwendetem Rohbentonit und als Ergebnis von Vorversuchen, 225g 275 g. Nach Einfüllen des Rohbentonites und der Soda (Merck 106394, wasserfrei zur Analyse) erfolgte ein trockenes Vormischen von 1 Minute. Anschließend wurde die notwendige Menge an entmineralisiertem Wasser zugegeben, die für die Einstellung einer der Maschine angepassten Plastizität notwendig ist und in Vorversuchen ermittelt worden war. Sie variierte je nach Lagerstätte von 28 m% bis 34 m% und bewegte sich damit im Bereich der Grubenfeuchte von Bentoniten. Die Mischzeit mit Wasser betrug 2 Minuten. Während dieser Mischzeit konnte bereits ein Quellen des Bentonites beobachtet werden.

In den Mischraum wurde anschließend ein Stempel eingesetzt, dessen Geometrie dem Schaufeldurchmesser entsprach. Das Zufahren des Stempels erfolgte manuell über eine Spindel nach einem sich aus den Vorversuchen ergebenden Zeit- Algorithmus von bis zu 3 Minuten, begleitet von Messungen der Drehzahl der Schaufeln mit einem optischen Hand- Drehzahlmesser (Meyer & Wonisch). Die Arbeitszeit des Knetens betrug generell 30 Minuten nach dem Erreichen der Endposition des Stempels, eine sich im Nachhinein durch die Messungen bestätigende Annahme mit ausreichender Sicherheit für den Kationenaustausch. Alle Aktivierungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die zur Zerstörung der Sedimentstrukturen geforderte hohe innere Reibung hatte eine signifikante Temperaturerhöhung auf bis zu ca. 50 °C zur Folge, die zur Reduzierung des Feuchtegehaltes um bis zu 3 m% führte.

Die stereomikroskopischen Aufnahmen der Abb. 17.1 bis 17.4 beweisen, dass es nicht nur bei der Aktivierung eines Rohbentonites sondern auch bei Mischungen aus sechs verschiedenen Lagerstätten mit unterschiedlichen Mengenanteilen sehr viel besser gelingt, die unterschiedlichen gewachsenen Strukturen zu zerstören, als dies mit Extrudern der Fall ist. Eingebettet in eine homogene Masse aus Montmorillonit sind nur noch Fremdminerale farblich und strukturell erkennbar.



Abb. 17.1 Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Tagebau „Asprovounalo“ (V3)

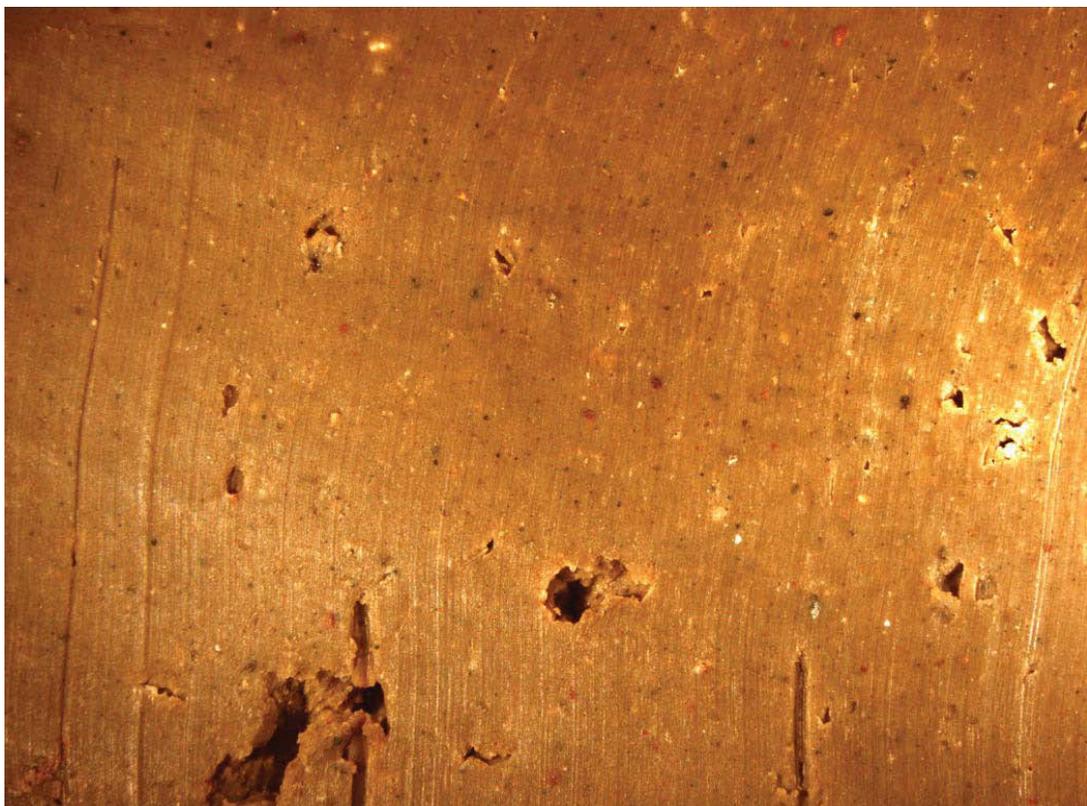


Abb. 17.2 Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Tagebau „Monte Is Casteddu“ (V7)

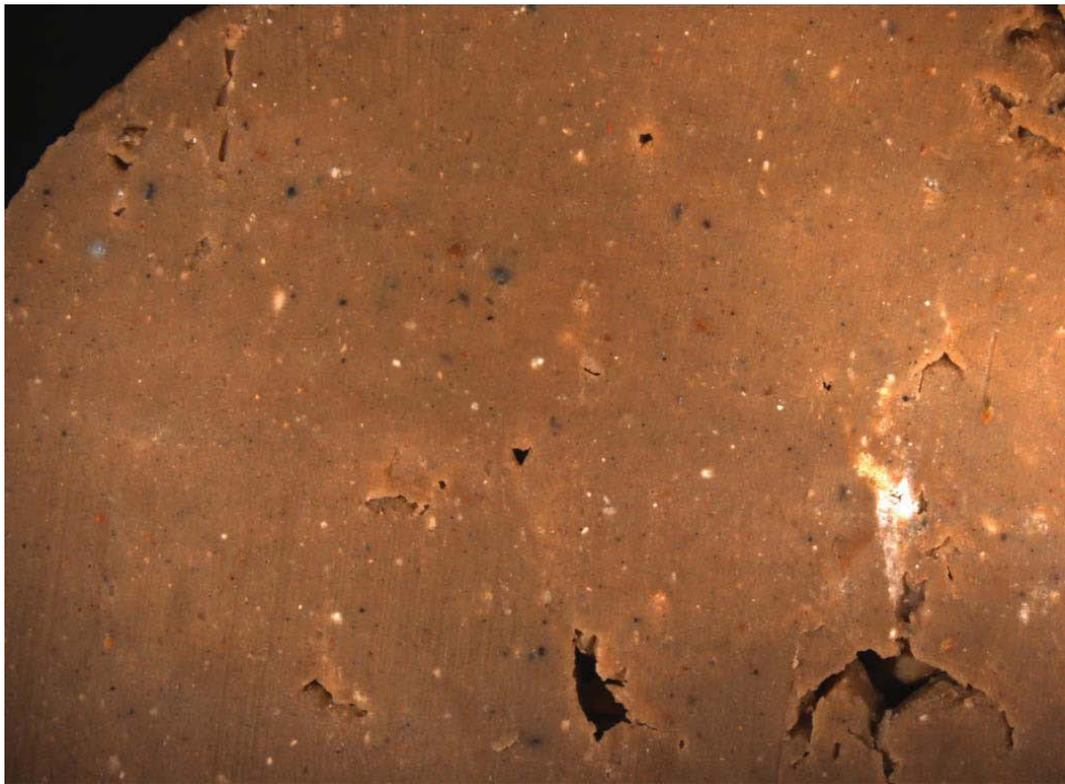


Abb. 17.3 Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Mischung 1: 1 Tagebau „Agheria“ (V2) und „Asprovounalo“ (V3)

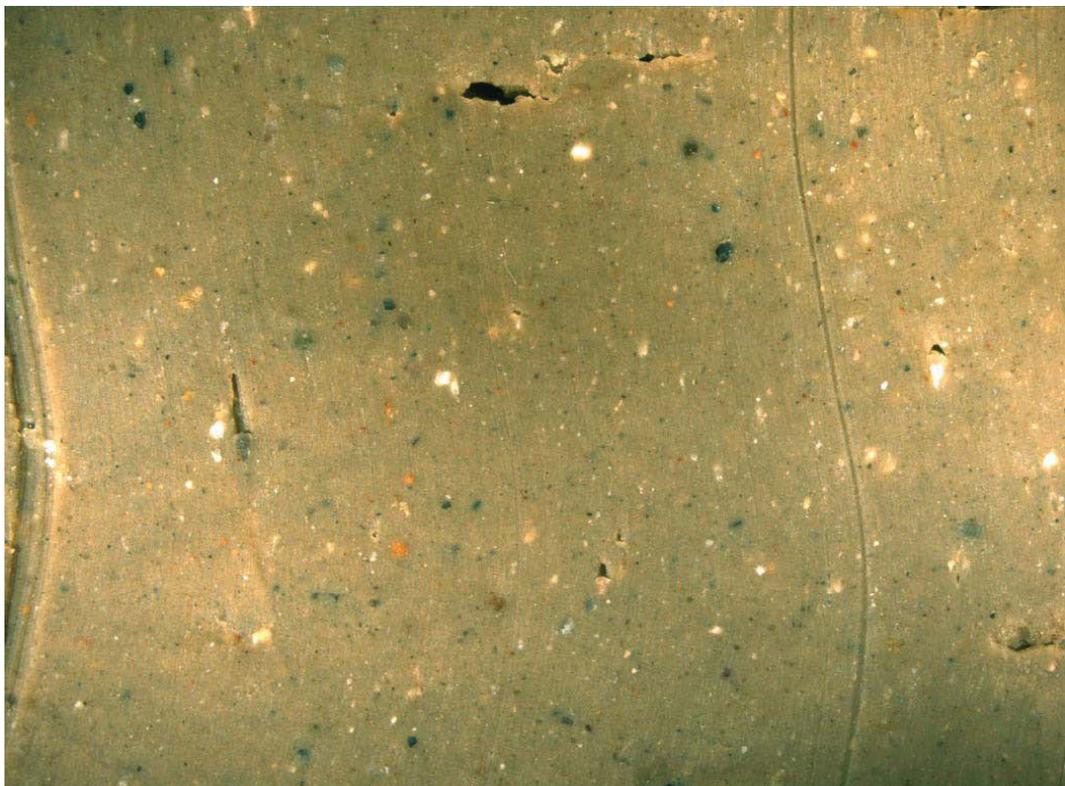


Abb. 17.4 Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Mischung gleicher Anteile aus Tagebau „Agheria“ (V2), „Asprovounalo“ (V3), „Heidenkam“ (V4), „Enghausen“ (V5), „Serra Narbonis“ (V6) und „Monte Is Casteddu“ (V7)

6.3.2. Aktivierungsprotokolle

Für jede der untersuchten Lagerstätten ist nachstehend ein typisches Laborprotokoll abgebildet.

Aktivierungsprotokoll			Datum: 23.4.2008		
Probenherkunft:	arithmetisch gewogenes Durchschnittsmuster Versand (1999 – 2006)				
Greek Mining Ltd. Tagebau "Agheria", Milos	Farbe:	ocker bis braun, weiß, blau			
	Konsistenz:	Granalien, ca 1 - 3 mm, speckig			
	gebrochen, abgesiebt < 3 mm homogenisiert im Freifallmischer				
			Anmerkungen		
Wassergehalt Rohbentonit	m%	21,23	Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang: homogen, gleichfarben noch leicht klebrig; es wären evtl. 28 ... 29 % Wassergehalt ausreichend		
MB- Adsorption Rohbentonit	mg·g ⁻¹	402			
Versuchs- und Probe - Nummer	V2 - 3,7 – 3				
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)	g	225,00			
wasserfreier Rohbentonit	g	177,23			
Zugabe Wasser	g	28,18			
eingestellte Aktivierungsfeuchte	m%	30,0			
Sodazugabe	g	6,557			
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit	m%	3,70			
Mischzeit trocken	min	1			
Mischzeit nach Wasserzugabe	min	2			
Zeit zum Zufahren	min	1			
Mischzeit im geschlossenen System	min	30			
Einstellung Frequenzwandler	Hz	50			
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)	U·min ⁻¹	64 / 65			
			63	64	64
Temperatur nach 30 min Mischzeit	°C	45,1			
WG nach Aktivierung	m%	29,1			

Abb. 18.1 Laborprotokoll der Aktivierung (V2)

Aktivierungsprotokoll			Datum: 28.09.2009		
Probenherkunft:		Stoßprobe, typische Probe niedrig smektithaltiger Milos-Bentonit			
Süd Chemie Hellas Ltd.		Farbe:		weiß, gelb, blau-violett	
Tagebau "Asprovounalo", Milos		Konsistenz:		stückig, stumpf	
		gebrochen, abgesiebt < 3 mm homogenisiert im Freifallmischer			
			Anmerkung		
Wassergehalt Rohbentonit	m%	10,71	Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang: homogen, gleichfarben, plastisch, nicht klebrig		
MB- Adsorption Rohbentonit	mg·g ⁻¹	279			
Versuchs- und Probe - Nummer					
V3 - 3,1 - 3					
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)	g	190,00			
wasserfreier Rohbentonit	g	169,65			
Zugabe Wasser	g	52,36			
eingestellte Aktivierungsfeuchte	m%	30,0			
Sodazugabe	g	5,259			
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit	m%	3,10			
Mischzeit trocken	min	1			
Mischzeit nach Wasserzugabe	min	2			
Zeit zum Zufahren	min	1			
Mischzeit im geschlossenen System	min	30			
Einstellung Frequenzwandler	Hz	50			
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)	U min ⁻¹	64 / 65			
			nach 1 min	nach 5 min	nach 15 min
Temperatur nach 30 min Mischzeit	°C	44,7	61 / 62	64	64
WG nach Aktivierung	m%	28,8			

Abb. 18.2 Laborprotokoll der Aktivierung (V3)

Aktivierungsprotokoll			Datum: 09.01.2008		
Probenherkunft:			Typisches Muster hoch viskoser bayerischer Bentonit		
Fa. Süd Chemie Bergbau GmbH			Farbe:	dunkelgrau - grün, gelb	
Tagebau "Heidenkam"			Konsistenz:	stückig, speckig	
			gebrochen, abgeseibt < 3 mm		
			homogenisiert im Freifallmischer		
			Anmerkungen		
Wassergehalt Rohbentonit	m%	12,68	Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang: homogen, gleichfarben, plastisch, nicht klebrig		
MB- Adsorption Rohbentonit	mg·g ⁻¹	320			
Versuchs- und Probe - Nummer					
V4 - 5,7 - 3					
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)	g	200,00			
wasserfreier Rohbentonit	g	174,64			
Zugabe Wasser					
g					
53,10					
eingestellte Aktivierungsfeuchte					
m%					
31,0					
Sodazugabe					
g					
9,955					
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit					
m%					
5,70					
Mischzeit trocken					
min					
1					
Mischzeit nach Wasserzugabe					
min					
2					
Zeit zum Zufahren					
min					
1					
Mischzeit im geschlossenen System					
min					
30					
Einstellung Frequenzwandler					
Hz					
50					
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)					
U min ⁻¹					
64 / 65					
			nach 1 min	nach 5 min	nach 15 min
			63	64	64
Temperatur nach 30 min Mischzeit					
°C					
41,4					
WG nach Aktivierung					
m%					
29,3					

Abb. 18.3 Laborprotokoll der Aktivierung (V4)

Aktivierungsprotokoll			Datum: 29.01.2008		
Probenherkunft:		Typisches Muster niedrig viskoser bayerischer Bentonit			
Fa. Süd Chemie Bergbau GmbH Tagebau "Enghausen"		Farbe:	dunkelgrün, Nebenminerale beige-braun		
		Konsistenz:	stückig, speckig Nebenminerale stumpf, zerfallen		
		gebrochen, abgeseibt < 3 mm homogenisiert im Freifallmischer			
			Anmerkungen		
Wassergehalt Rohbentonit	m%	21,00	Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang homogen, gleichfarben, plastisch, nicht klebrig		
MB- Adsorption Rohbentonit	mg·g ⁻¹	289			
Versuchs- und Probe - Nummer					
V5 - 4,7 - 3					
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)	g	250,00			
wasserfreier Rohbentonit	g	197,51			
Zugabe Wasser					
	g	24,31			
eingestellte Aktivierungsfeuchte					
	m%	28,0			
Sodazugabe					
	g	9,283			
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit					
	m%	4,70			
Mischzeit trocken					
	min	1			
Mischzeit nach Wasserzugabe					
	min	2			
Zeit zum Zufahren					
	min	1			
Mischzeit im geschlossenen System					
	min	30			
Einstellung Frequenzwandler					
	Hz	50			
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)					
	U min ⁻¹	64 / 65			
			nach 1 min	nach 5 min	nach 15 min
			63	64	65
Temperatur nach 30 min Mischzeit					
	°C	37,5			
WG nach Aktivierung					
	m%	27,2			

Abb. 18.4 Laborprotokoll der Aktivierung (V5)

Aktivierungsprotokoll		Datum: 10.01.2008					
Probenherkunft:	typisches Muster, Stoßprobe, 90 % "Blauton" und 10% "Grünton"						
Fa. STAS S.r.l. Tagebau "Serra Narbonis"	Farbe:	blau, gelb-grün					
	Konsistenz:	stückig, speckig					
	gebrochen, abgeseibt < 3 mm homogenisiert im Freifallmischer						
		"Blauton"	"Grünton"		Anmerkungen		
Wassergehalt Rohbentonit	m%	25,520	22,695	25,238	Mischungsverhältnis berechnet auf Trockensubstanz		
MB- Adsorption Rohbentonit	mg·g ⁻¹	452	463	453			
Versuchs- und Probe- Nummer		V6 - 6,0 - 3					
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)	g	203,27	21,76	225,00	Material zu hart, schwer zu kneten		
wasserfreier Rohbentonit	g	151,39	16,82	168,22	nach 5 min Knetter geöffnet und 5 ml Wasser zugegeben.		
Zugabe Wasser	g		29,87		Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang: homogen, gleichfarben, noch plastisch löst sich sehr leicht von den Schaufeln dampft stark ab beim Austrag		
eingestellte Aktivierungsfeuchte	m%		34,0				
Sodazugabe	g		10,063				
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit	m%		6,00				
Mischzeit trocken	min		1				
Mischzeit nach Wasserzugabe	min		2				
Zeit zum Zufahren	min		3				
Mischzeit im geschlossenen System	min		30				
Einstellung Frequenzwandler	Hz		50				
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)	U min ⁻¹		65				
					nach 1 min	nach 5 min	nach 15 min
					62	62 / 63	63 / 64
Temperatur nach 30 min Mischzeit	°C		52,6				
WG nach Aktivierung	m%		32,7				

Abb. 18.5 Laborprotokoll der Aktivierung (V6)

Aktivierungsprotokoll			Datum: 10.01.2008				
Probenherkunft:			typisches Muster, Stoßprobe				
Fa. Pramaor & Cie			Farbe: dunkelbraun - grau				
Tagebau "Monte Is Casteddu"			Konsistenz: stückig, stumpf				
			gebrochen, abgesiebt < 3 mm				
			homogenisiert im Freifallmischer				
			Anmerkungen				
Wassergehalt Rohbentonit			m%	30,99			
MB - Adsorption Rohbentonit			mg·g ⁻¹	350			
Versuchs-und Probe - Nummer			V7 - 5,0 - 3				
Einwaage Rohbentonit (Füllmenge Mischer)			g	225,00			
wasserfreier Rohbentonit			g	155,27			
Zugabe Wasser			g	10,26			
eingestellte Aktivierungsfeuchte			m%	34,0			
Sodazugabe			g	7,763			
Sodamenge bezogen auf atro Bentonit			m%	5,00			
Mischzeit trocken			min	1			
Mischzeit nach Wasserzugabe			min	2			
Zeit zum Zufahren			min	3			
Mischzeit im geschlossenen System			min	30			
Einstellung Frequenzwandler			Hz	50			
Drehzahl Mischer (Antriebswelle)			U min ⁻¹	64 / 65	nach 1 min	nach 5 min	nach 15 min
				64	64	64	
Temperatur nach 30 min Mischzeit			°C	46,3			
WG nach Aktivierung			m%	32,5			

Visuelle Beurteilung nach Mischvorgang:
homogen
gleichfarben,
plastisch, nicht klebrig
eher trocken und stumpf

Abb. 18.6 Laborprotokoll der Aktivierung (V7)

6.4. Die Bestimmung der Sodamenge

Die beschriebenen Unzulänglichkeiten bei der Bestimmung der Sodamenge führten zu Überlegungen, die Fließgrenzen von Bentonitsuspensionen und deren Eignung für diese Bestimmung zu untersuchen.

6.4.1. Thixotropie und Fließgrenze von Bentonitsuspensionen

Thixotropie ist ein rheologisches Phänomen, das auch bei Bentonitsuspensionen beobachtet wird.

Erklärungen finden sich u.a. bei FAHN, WEISS und HOFMANN (66), WEISS (67) und DONNER (68).

Vereinfacht ausgedrückt und bezogen auf die alkalisch aktivierten Bentonite kann deren Ursache wie folgt beschrieben werden: Ist ein zweiwertiges Ca^{++} - oder Mg^{++} - Ion als Gegenion in den Zwischenschichten eingebaut, dann kommt es zu einer starken elektrostatischen Bindung, die zwei benachbarte Schichten zusammen hält. Ist das Gegenion aber ein einwertiges Na^+ - Ion, dann wird diese Bindung zwischen zwei Schichten aufgebrochen, da die Na^+ - Ionen weniger stark gebunden als diffuse Ionenschicht vorliegen und durch Wassermoleküle, die sich ein- bis mehrschichtig übereinander lagern können, eine Aufweitung des Schichtabstandes bewirkt, die soweit führen kann, dass sich unter dem Einfluß von Scherkräften (Rühren der Suspension) die Lamellen voneinander lösen. Je geringer dabei die Schichtladungsdichte ist, desto einfacher wird es gelingen die Lamellen voneinander zu trennen.

Durch den Einfluß hauptsächlich Van- der- Waals'scher aber auch elektrostatischer Bindungskräfte formieren sich die vereinzelt Lamellen im Ruhezustand der Suspension erneut und erstarren zu einem Gel, das jedoch durch den Eintrag von Scherenergie wieder in den Solzustand überführt werden kann. Diese Gel- Sol- Gel Zustandsänderung ist beliebig oft wiederholbar und wird als Thixotropie bezeichnet, wobei die kurze Regenerationszeit, der fast schlagartige Rücksprung in die Gelstruktur, typisch ist für alle Aktivbentonite. Für das Aufbrechen dieser Gelstrukturen ist eine bestimmte Scherenergie notwendig. Wird eine Schubspannung τ angelegt, dann verhalten sich Suspensionen alkalisch aktivierter Bentonite in anwendungstechnisch üblichen Konzentrationen von ca. 5 m% zunächst wie ein Festkörper, d.h., die Schubspannung τ führt zu einer elastischen Verformung. Diese Deformation γ ist direkt proportional der angelegten Schubspannung τ . Überwindet nun die

Schubspannung τ die zwischen den Montmorillonitlamellen herrschenden Bindungskräfte, dann kommt es zu einem graduierten und sich beschleunigenden Aufbrechen der Strukturen und die Suspension beginnt zu fließen.

Die Grenzs Schubspannung, d.h. die kleinste Schubspannung oberhalb derer sich ein plastischer Stoff rheologisch wie eine Flüssigkeit verhält, wird gemäß DIN 1342-1 „Viskosität - Rheologische Begriffe“ Pkt.3.18, als Fließgrenze $[\tau_f]$ definiert.

Unterhalb der Fließgrenze $[\tau_f]$ verhalten sich die vorgegebene Schubspannung τ und die daraus resultierende Deformation γ linear proportional mit dem Elastizitätsmodul als Korrelationsfaktor. Oberhalb der Fließgrenze $[\tau_f]$ ist die Deformation γ , zumeist gebraucht in Form ihrer zeitlichen Abhängigkeit und als Schergeschwindigkeit D bezeichnet, proportional der angelegten Schubspannung τ . Als Korrelationsfaktor fungiert die Viskosität η . (69)

Aus den Untersuchungen von LAGALY (70) ist bekannt, dass die Bindungsverhältnisse in Abhängigkeit vom pH Wert äußerst komplex sind. Sie werden mit Bezug auf die Flächen- und Kantenladungen als im Detail messtechnisch nur annähernd erfassbar beschrieben. Die Besonderheit der Montmorillonite, dass sich die Kantenladungen mit steigendem pH Wert ändern und sogar umpolen können, kann zu Änderungen der Art der Gerüststruktur des Gels führen, die sich in einer messbaren Verringerung des Widerstandes, den eine Suspension der angelegten Schubspannung τ entgegen setzt, niederschlägt.

Die Re- Aggregation der Montmorillonitlamellen wird zusätzlich kompliziert durch in Lösung verbliebene positiv geladenen Ca^{++} - Ionen, die dazu neigen, wieder eine elektrostatische Bindung mit den negativen Ladungen des Montmorillonites einzugehen in deren Folge Strukturen entstehen, die eine Änderung des Fließverhalten der Suspension bewirken. (71) WEISS und HOFMANN (72) erklärten die bessere Vernetzung der Berührungsstellen von Flächen und Kanten durch zweiwertige Kationen damit, dass diese die negativen Ladungen der Oberfläche nicht so vollständig abschirmen können, wie die einwertigen Kationen. Das Potential der negativen Ladungen wirkt zwischen den positiven zweiwertigen Kationen nach außen und in der Folge rasten eine sich nahe kommende Fläche und Kante zur Bindung ein. Die Reihenfolge der versteifenden Wirkung der Kationen folgt der Hofmeister'schen Reihe, nach der ein Ion mit stärkerer Bindungskraft ein solches mit schwächerer verdrängt.

In hohen Konzentrationen vorliegende und feinstverteilte Nebenminerale wie z.B. Cristobalit oder Eisenhydroxid können sich zwischen die Lamellen einlagern und die Bildung der Gerüststrukturen stören. Auch das wirkt sich auf die rheologischen Eigenschaften aus.

Es kann daher nur statistisch gesehen nach jeder Gel- Sol- Gel Transformation

eine gleichermaßen ausgebildete Gerüststruktur geben, denn die Lamellen besitzen weder eine einheitliche Form noch eine einheitliche Flächen- bzw. Kantenladung. Jede Neuformierung wird aus einer unterschiedlichen Menge an möglichen Flächen- Flächen-, Flächen- Kanten- und Kanten- Kanten Bindungen bestehen. Die Bindungskräfte werden also je nach Art (elektrostatische Bindung, Van- der- Waals'sche Bindung) als auch nach ihrer stark von der Suspensionskonzentration abhängigen Intensität innerhalb der Gerüststruktur der Gele unterschiedlich wirken.

Der absolute Betrag der zu messenden Fließgrenze als Ausdruck der Summe aller wirkenden Bindungskräfte müsste damit direkt proportional der lagerstättengenetisch vorgegebenen Partikelgrößenverteilung, der durch die Aktivierung und anschließenden Suspensionsaufbereitung erzielbaren Desagglomeration der Lamellenpakete, der Ladungsdichte und der Art der Kantenladungen sein. Auf die besondere Bedeutung der Partikel- und Stapelstruktur weist LAGALY hin. (73)

Der Vorgang des Fließens von thixotropen Bentonitsuspensionen ist daher zunächst als von sehr vielen Einflussfaktoren abhängig zu beschreiben.

Diese Erkenntnis muß dennoch die Hypothese zulassen, dass die dem jeweiligen, wie auch immer generierten thixotropen Zustand zuzuordnenden interlamellaren Bindungskräfte, in der Summe ihres Zusammenwirkens und resultierend aus genetisch - morphologischen Eigenschaften und dem durch die Aktivierung erzielten Grad des Ionenaustausches, charakteristisch sein müssen für eine bestimmte Lagerstätte und sich daraus Steuerungsfunktionen für die großtechnische alkalische Aktivierung ableiten lassen.

Dafür gilt es, den Beweis zu erbringen.

6.4.2. Definition eines Chemischen und Technischen Aktivierungsgrades

Der vollständige Austausch der lagerstättentypischen vornehmlichen Ca^{++} - und Mg^{++} - Ionen und die daraus resultierende Belegung der Zwischenschichten mit Na^+ - Ionen soll als

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

definiert werden.

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

„Technischer Aktivierungsgrad TAG “
definiert werden.

Bereits an dieser Stelle wird klar, dass in der industriellen Aktivierung im grubenfeuchten, plastischen Zustand auf Grund der Korngrößenverteilung des Aufgabegutes, der Morphologie der Montmorillonite sowie des prozesstechnischen Zeitfaktors eine Realisierung des CAG = 100% nicht in dem Maße möglich sein wird, wie es in den tonmineralogischen Forschungslabors durch oft extrem langes Schütteln in verdünnten Suspensionen und mit Hilfe der Einwirkung von Ultraschall zur Desagglomeration der Lamellenpakete möglich ist.

Deshalb wird als TAG = 100% der Umsetzungsgrad des CAG verstanden, bei dem unter eben diesen 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. Auch hier stellt sich sofort die Frage, wie dieser TAG gemessen werden kann.

Die weitergehenden Überlegungen zur Verknüpfung der Forderungen nach der Messbarkeit beider Aktivierungsgrade führte zu einer für die Bentonitindustrie neuen Form der Fließgrenzenbestimmung.

6.4.3. Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Aktivierungsoptimums

6.4.3.1. Arbeitshypothese

Dem Chemische Aktivierungsgrad CAG = 100 (%) entspricht gleichzeitig und nur dann das Maximum der Fließgrenze, wenn auch der Technische Aktivierungsgrad TAG = 100 (%) ist“.

Am Anfang dieser Überlegungen zur Messung der Fließgrenzen standen zwei Behauptungen:

1. Auch unter den gegebenen großtechnischen Bedingungen der Umwandlung von Kalziumbentoniten im Produktionsprozeß muß es einen für die jeweilige

Lagerstätte charakteristischen Punkt geben, der einer technisch maximal erreichbaren Na^+ - Belegung der Zwischenschichten entspricht, und bei dem auch unter Berücksichtigung der vielen möglichen Einfluß- und Störfaktoren die Fließgrenze ihr technisch erreichbares Maximum erfährt. Diesem Punkt entspricht der CAG = 100%, d.h., die maximal zu dosierende Sodamenge. Konsequenterweise muß daher jeder Zustand CAG < 100% durch das Nichterreichen des technisch maximal möglichen Desagglomerierungszustandes der Schichtpakete zu einer Abweichung, in diesem Falle einer Verringerung vom Fließgrenzenmaximum führen. Ebenso muß eine Überdosierung von Soda, die dann koagulierend wirkt, zu in der Summe sich verringernden Bindungskräften in der Gerüstsstruktur führen, messbar als negative Abweichung vom Fließgrenzenmaximum.

2. Die in Abschn. 6.1. und 6.2. vorgeschlagene Aktivierungstechnik ist geeignet, durch die Schaffung immer neuer Oberflächen die Na^+ - Ionen dorthin zu transportieren, wo sich austauschfähige Gegenionen befinden. Konsequenterweise muß auch hier bei Abweichungen vom optimalen Umsetzungsgrad eine Fließgrenzenminderung zu messen sein.

6.4.3.2. Herstellung der Bentonitsuspensionen

Es wurden bei Raumtemperatur Suspensionen mit 5 m% Bentonit in demineralisiertem Wasser hergestellt, 20 Minuten aufgeschlossen in einem 1000 ml Becherglas von ca. 100 mm Innen- Ø, mit einem Dissolver von 30 mm Ø oder Impellerrührer von 25 mm Ø (gemäß API Spezifikation für Bohrbentonite) bei $20.000 \pm 300 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$, d.e. einer Umfangsgeschwindigkeit von ca. $31,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ bzw. ca. $26,2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Das Verhältnis Rührgefäß zu Rührerdurchmesser betrug 3:1 bzw. 4:1 bei einer exzentrischen Rührerposition von genau einem Drittel des Rührgefäßdurchmessers. Die Quellzeit betrug mindestens drei Wochen bei Raumtemperatur bis zum Beginn der Messungen. Diese Bedingungen gewährleisteten eine dem jeweiligen Aktivierungszustand entsprechende Desagglomerierung der Schichtpakete und damit gleichermaßen die dem jeweiligen Aktivierungszustand entsprechende Bildung der Gerüststrukturen in der Suspension. Der Dissolver wurde anstelle des Impellerrührers dort eingesetzt, wo auf Grund der hohen Thixotropie eine Suspension mit dem Impeller nicht mehr rührfähig war: (V4) und (V6) nahe dem Aktivierungsoptimum. Alle Bentonite wurden weder getrocknet noch vermahlen, um daraus resultierende

Einflüsse auf die Morphologie der Montmorillonitplättchen auszuschalten.

6.4.3.3. Messgerät Rheometer RS 600

Als Messgerät wurde das Rheometer „Rheostress RS 600“ der Fa. Thermofisher, Karlsruhe (vorm. Haake) ausgewählt. Das RS 600 ist ein modernes, modulares, luftgelagertes Rheometer für ein sehr breites Einsatzgebiet in Forschung & Entwicklung sowie der Qualitätssicherung mit einer Anzahl optionaler Messeinrichtungen.



Abb. 19 RS 600 (Werksfoto Fa. Thermofisher, Karlsruhe)

Die wesentlichen Teile des RS 600 sind der Messkopf mit dem Drag Cup Motor, dessen äußerst geringes Trägheitsmoment von $10 \mu\text{Nms}^2$ ein sehr schnelles Ansprechverhalten garantiert. Ein im Messkopf integrierter Speicherchip enthält

alle relevanten Kalibrierdaten.

Das patentierte Diffusionsluftlager ist ein System aus einem Zusammenspiel von drei individuellen Luftlagern, wobei ein Axial- Luftlager die Motorwelle in vertikaler Richtung unterstützt und für eine ausgezeichnete axiale Steifigkeit sorgt, sowie zwei voneinander entfernt befindlichen Radial- Luftlager, die die Motorwelle in radialer Richtung unterstützen und einer Neigung entgegen wirken.

Der für das RS 600 verwendete Winkelaufnehmer befindet sich auf der der Probe zugewandten Seite des Messkopfes, wodurch mechanische Komplianz- Effekte auf ein Minimum reduziert werden. Der Winkelaufnehmer besitzt eine sehr hohe Winkelauflösung von 12 nanorad.

Der mögliche Messfehler wird für diese Art der Messungen mit 3 % angegeben

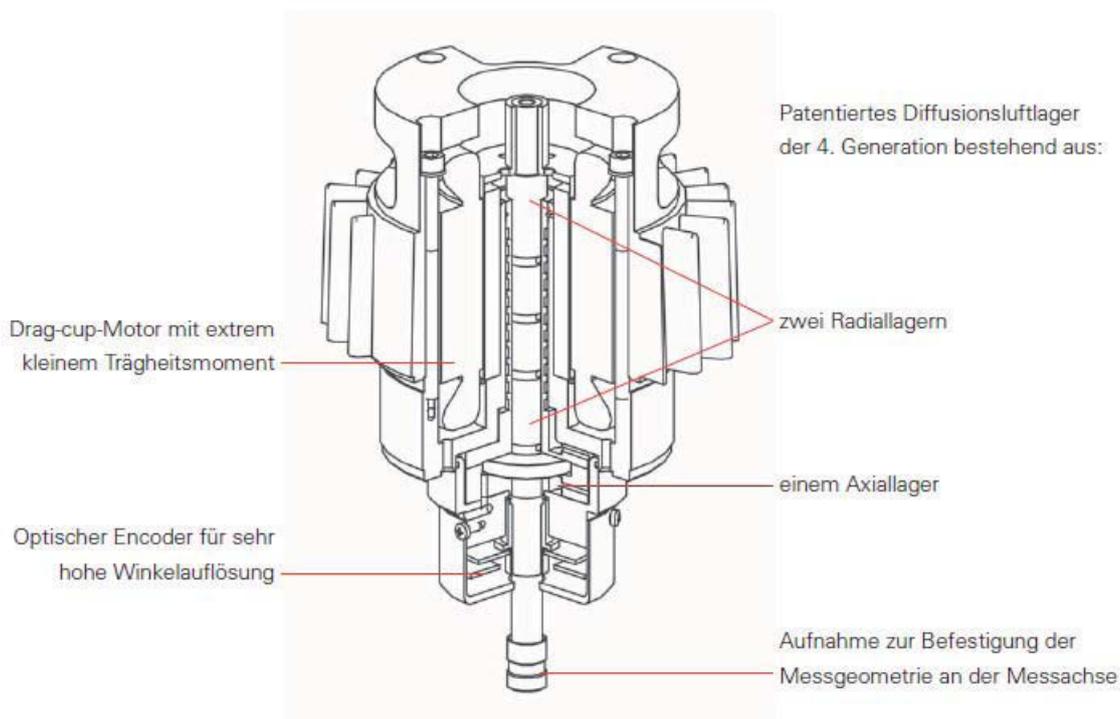


Abb. 20 Schematische Darstellung der Messeinrichtung des RS 600 (Fa. Thermofisher, Karlsruhe)

Die Steuer- und Auswertungssoftware „RheoWin“ vervollständigen 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 graphischen Gestaltung der Diagramme.

6.4.3.4. Messprinzip und Berechnung der Fließgrenze

Über den Motorstrom wird das Drehmoment bestimmt und über den Winkelaufnehmer die Deformation γ und die Drehzahl ermittelt.

Das Gerät wurde im CS- Modus („controlled stress“) gefahren, das bedeutet, dass die Messung über die Vorgabe der Schubspannung τ kontrolliert wird.

Mit den modernen CS- Rheometern wie dem RS 600 eröffnet sich eine neue Methode zur Bestimmung der Fließgrenze. Es wird eine Rampe: kontinuierliche Änderung der Schubspannung τ über die Zeit t , mit linear ansteigender Schubspannung τ vorgegeben und die daraus resultierende Deformation γ gemessen. Die in einem Diagramm mit doppelt- logarithmischer Skalierung aufgezeichnete Deformation γ über der Schubspannung τ 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 Fluids. Der Steigungswinkel ist flach und annähernd eine Gerade. Mathematisch kann dieses elastische Verhalten durch das Hook'sche Gesetz beschrieben werden (74).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad [4]$$

τ Schubspannung

γ Deformation

G Schub- oder Schermodul ($\log \tau = \log G + \log \gamma$)

Bei Erreichen der Fließgrenze erhöht sich der Steigungswinkel des beginnenden zweiten Kurvenastes als Zeichen des beginnenden Fließens.

Aus dem Schnittpunkt der Tangenten (Regressionsgeraden) aus beiden Kurvenästen errechnet sich die Fließgrenze $[\tau_f]$, die im $\lg\gamma / \lg\tau$ - Diagramm dargestellt wird. Der Algorithmus zur Berechnung des Schnittpunktes ist im DIN-Fachbericht 143 (75) beschrieben.

Beim RS 600 übernimmt die Software „RheoWin“ diese Berechnung, die hier mit τ_0 bezeichnet wird.

6.4.3.5 Messbedingungen und Messvorgang

Aus Vorversuchen ergab sich eine gute Eignung für eine Kegel- Platten- Kombination mit einem 2° Kegelwinkel. Das bedeutet jedoch nicht, dass nicht auch andere Kombinationen zu vergleichbaren Aussagen führen können.

Es wurde eine lineare Schubspannungsrampe von 0,1 ... 300 Pa vorgegeben und die daraus resultierende Deformation γ gemessen. Die Vorgabe der Rampe basierte auf der Empfehlung des Geräteherstellers, den Messvorgang möglichst auf ca. 3 ± 1 Minuten zu begrenzen.

Mit dem Beginn des Fließvorganges fängt der Rotor an, sich zu drehen und diese Auslenkung bis zum vollständigen Durchdrehen wird durch entsprechende Sensoren erfasst.

Das RS 600 verfügt über eine hochsensible Temperatursteuerung der Plattentemperatur und erlaubt Messungen mit ca. $\pm 0,2$ °C Toleranz.

Die Solltemperatur betrug 25 °C und die gewählte Erstarrungszeit, gleichbedeutend mit der Temperierzeit, 3 Minuten zwischen Probenauftrag und Messbeginn.

Der Verzicht auf eine Vermahlung machte es notwendig, alle Suspensionen einer Schutzabsiebung bei 0,075 mm zu unterwerfen, um dem Messabstand des Kegels zur Platte von 0,105 mm Rechnung zu tragen. Gemäß Herstellerangaben sollte die maximale Korngröße sogar nur bei einem Drittel des gewählten Messabstandes liegen. Vorhandene Begleitminerale mit größerem Korn als der Messabstand führen zu Messfehlern. Die dadurch entstandene Konzentrationsänderung ist in der Auswertung zu berücksichtigen.

Die gewählte Suspensionskonzentration von industrieüblichen 5 m% ist bei hochthixotropen Bentonitsuspensionen nicht immer von Vorteil, da es praktisch unmöglich ist, derartige Suspensionen noch im Solzustand vom Rührgefäß auf die Messplatte zu bringen.

Durch die hohe Scherung in Rührwerken mit 20.000 ± 300 U·min⁻¹ und im Hinblick auf eine mögliche Praxisanwendung in den Betriebslabors wurde herausgefunden, dass nach einer 5- minütigen Rührzeit für die jeweilige Erstmessung, gefolgt von einer 1- minütigen Rührzeit für die Mehrfachbestimmungen, eine anschließende Erstarrungszeit von 3 Minuten zuzüglich zu den 30 Sekunden Überführungszeit vom Rührgefäß auf die Messplatte ausreicht, um aussagefähige und reproduzierbare Werte zu erhalten.

Der Raum zwischen Platte und Kegel (Durchmesser 60 mm, Werkstoff Titan) von 2 ml muß exakt mit Suspension ausgefüll werden. Beim Zusammenfahren von Kegel und Platte auf den vorgegebenen Messabstand ist vor allem bei ungenau zentriert aufgebener Probe ein seitliches Austreten von überschüssiger Probe unvermeidbar, wie es in den Abb. 21.1 und Abb.21.2 zu erkennen ist. Besonders bei hochthixotropen Suspensionen kann dieser Randeffect aber zu einer Beeinflussung der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse führen.

Es ist daher empfehlenswert, das Gerät mit einer einschwenkbaren und exakt auf den Mittelpunkt der Platte justierbaren Pipette mit einstellbarem Probavolumen auszustatten.

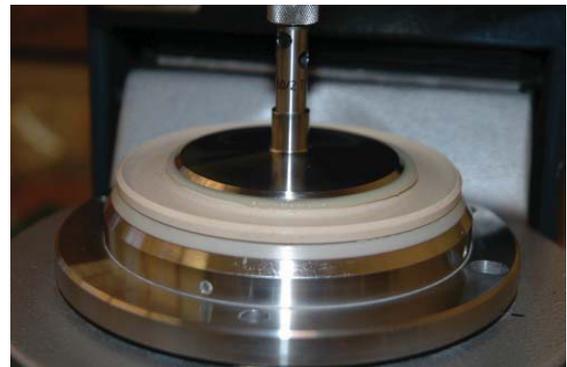
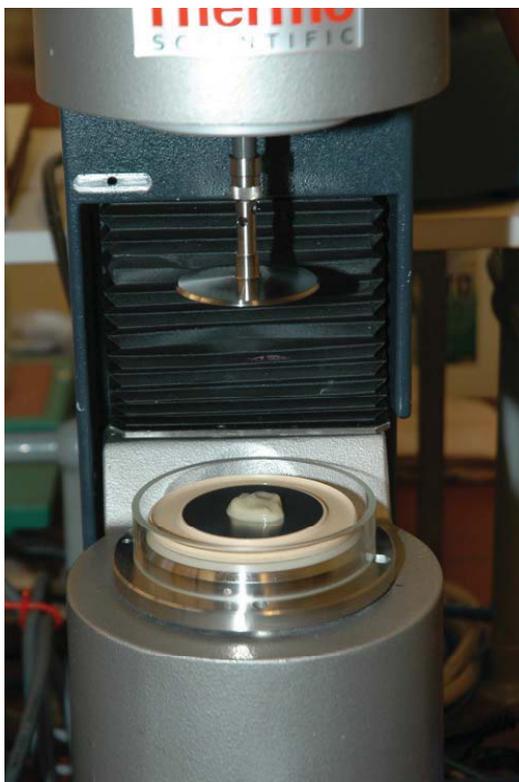


Abb. 21.1 und Abb. 21.2 Probeaufgabe RS 600 (am Lehrstuhl für Aufbereitung der MUL)

6.4.3.6 Auswertung der $\gamma = f(\tau)$ - Kurven

6.4.3.6.1. Besonderheiten der Kurvenverläufe von Bentonitsuspensionen und Reproduzierbarkeit

Bentonitsuspensionen bilden je nach „Gelstärke“ charakteristische Kurvenverläufe. Der erste Kurvenast, der nicht immer eine Gerade ist, sondern häufig einer sehr lang gestreckten Sinuskurve ähnelt, geht in einen zumeist extrem kurzen zweiten Kurvenast über, bevor ein fast schlagartiger Abriß erfolgt und damit das Erreichen des Solzustandes angezeigt wird.

Die Messwertaufzeichnungen für jeweils drei Messungen der Versuchsreihen (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7) sind beispielhaft in den Abb. 22.1. bis 22.6. dargestellt.

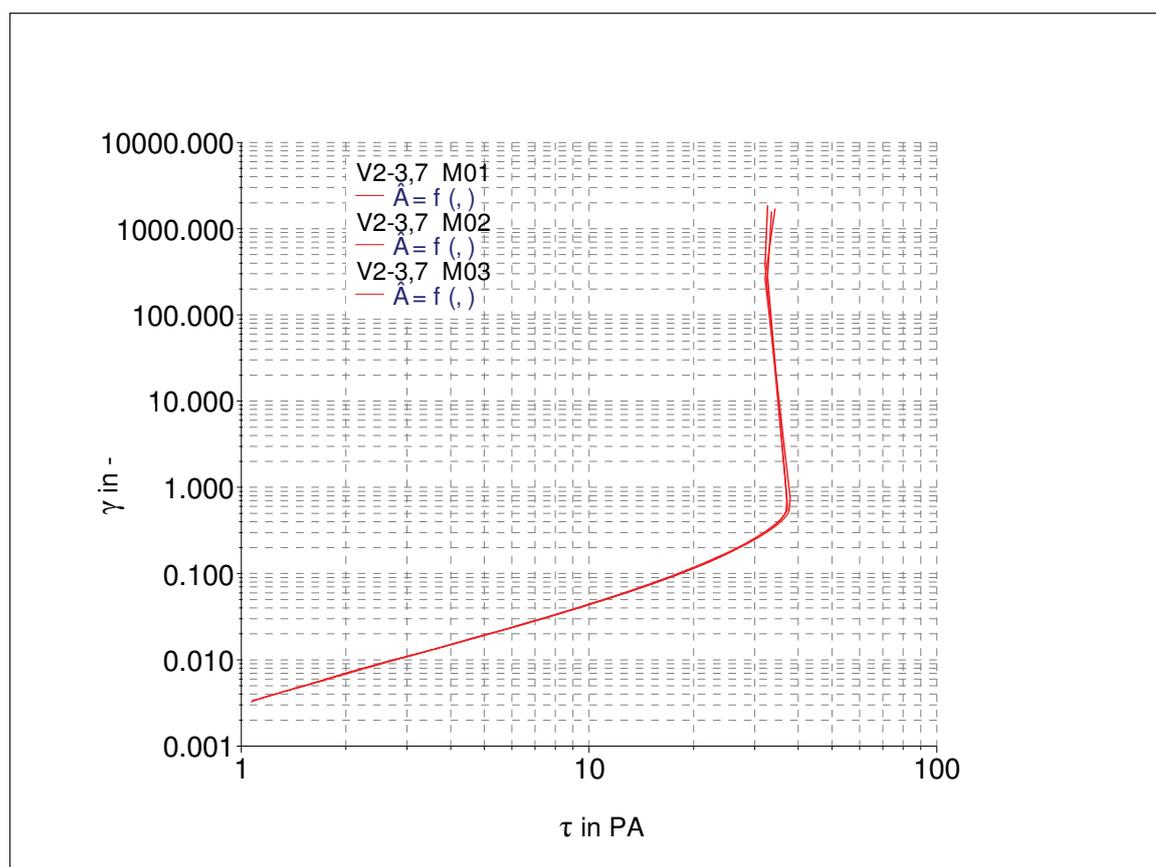


Abb. 22.1 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V2), (CAG=100%)

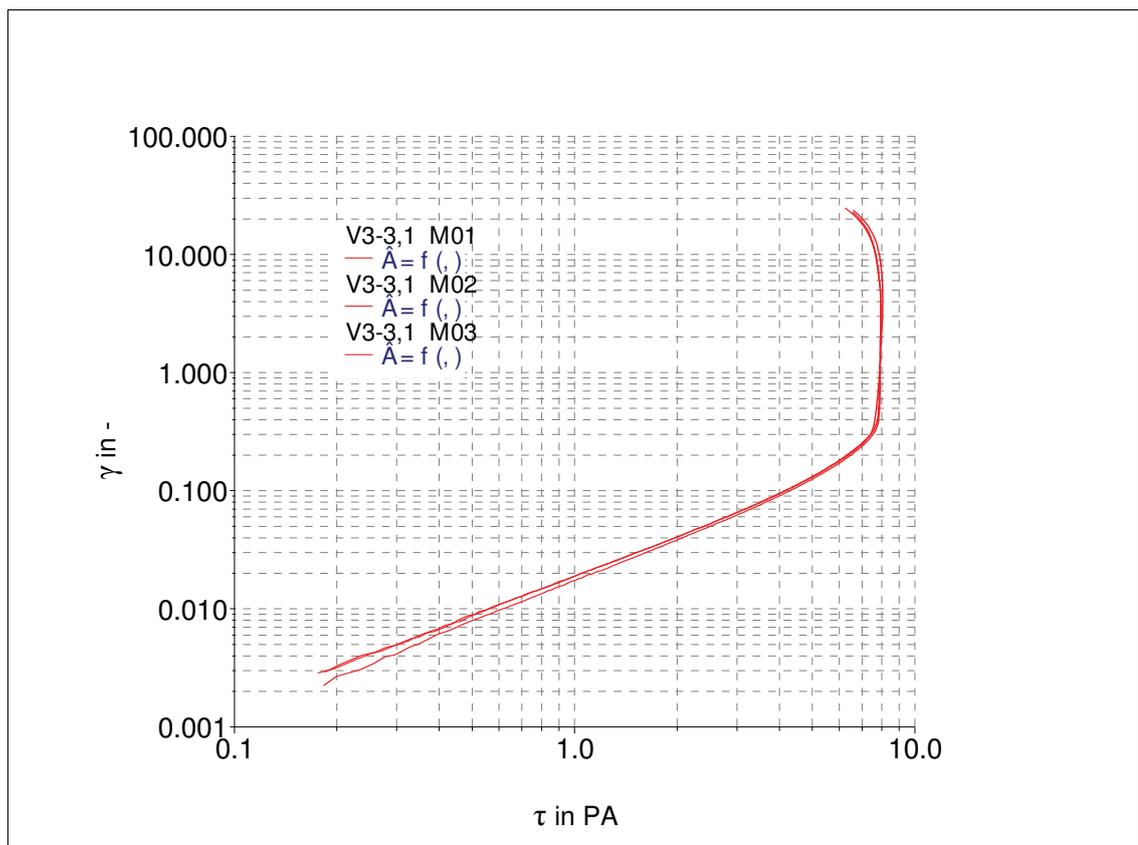


Abb. 22.2 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V3), (CAG=100%)

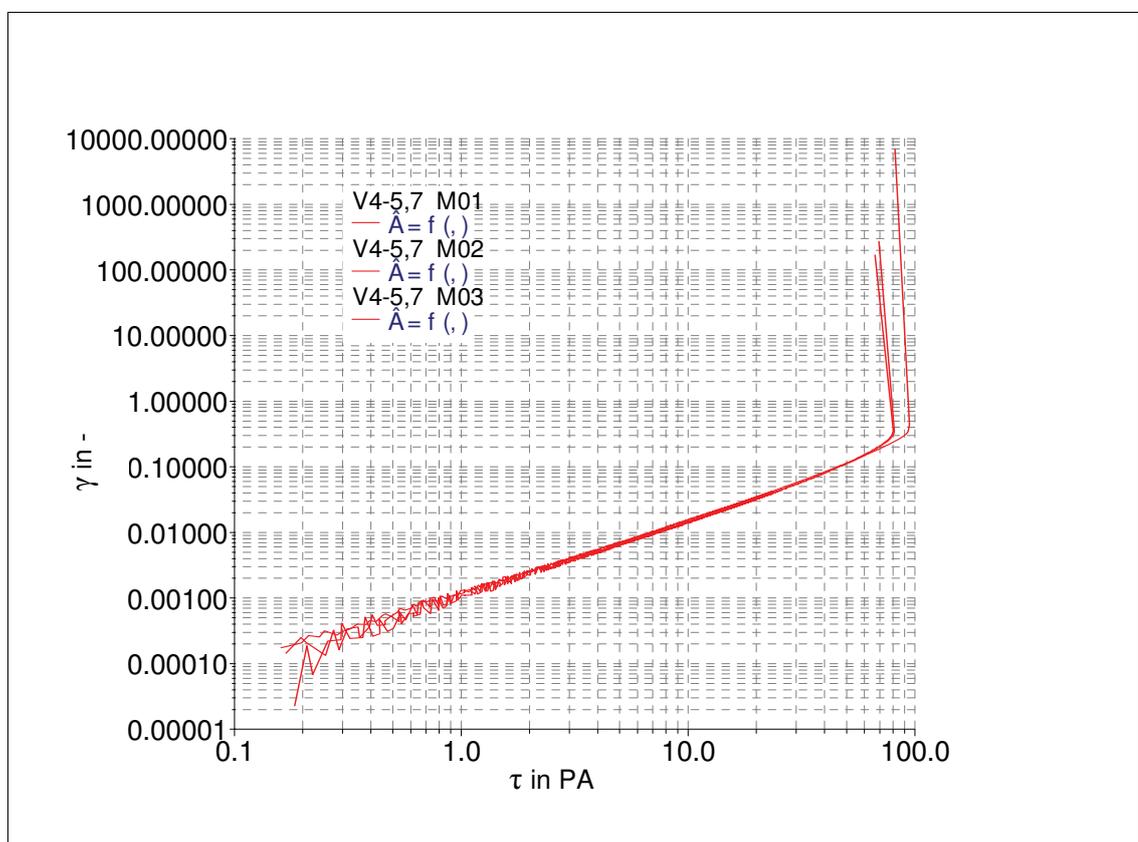


Abb. 22.3 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V4), (CAG=100%)

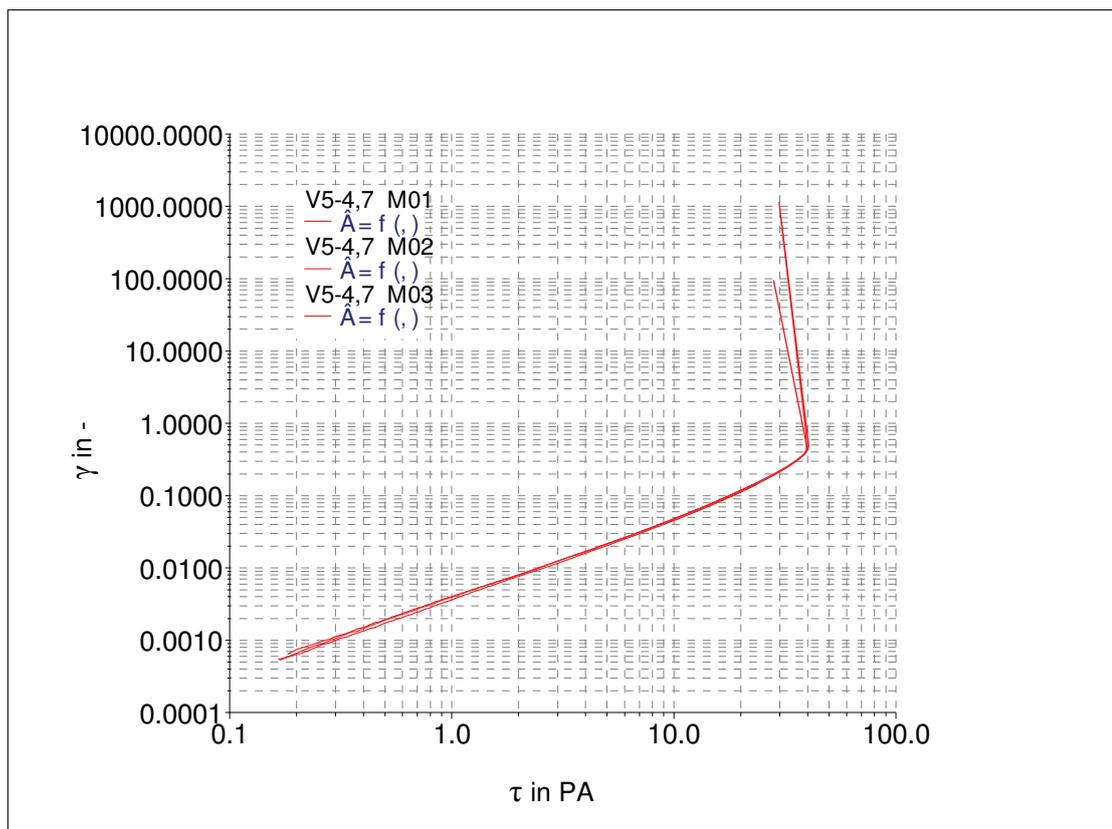


Abb. 22.4 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V5), (CAG=100%)

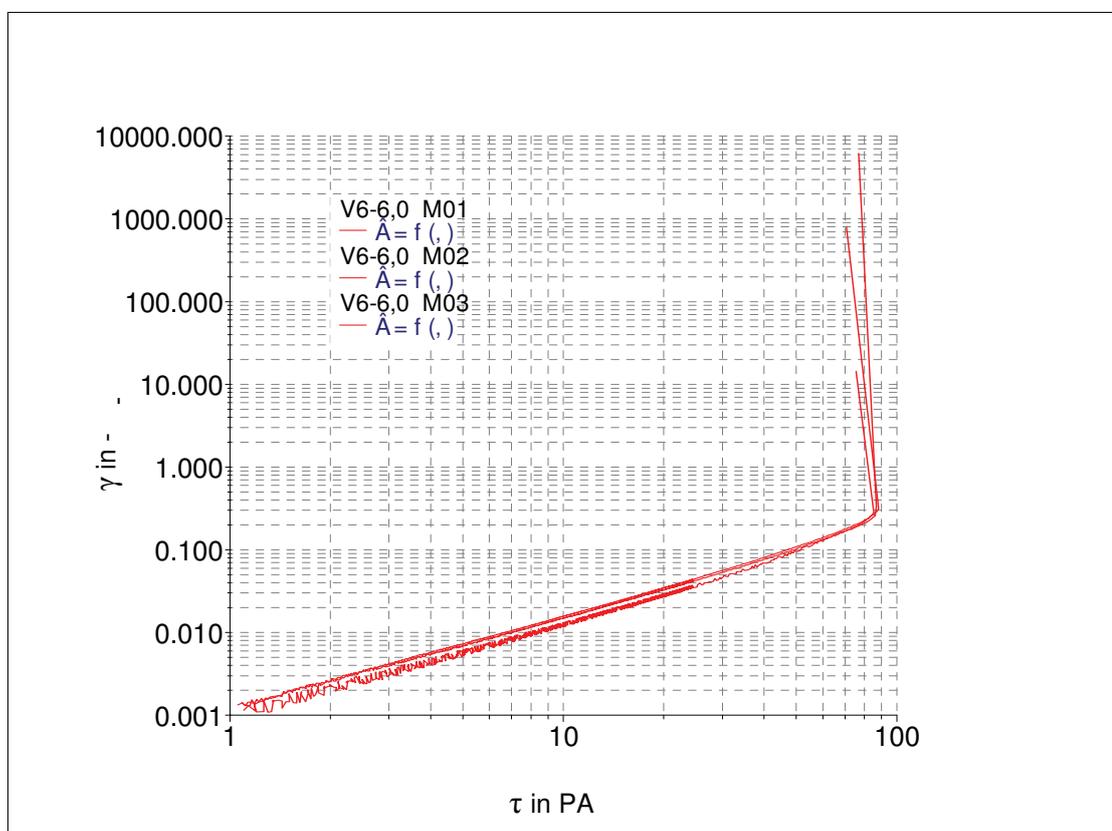


Abb. 22.5 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V6), (CAG=100%)

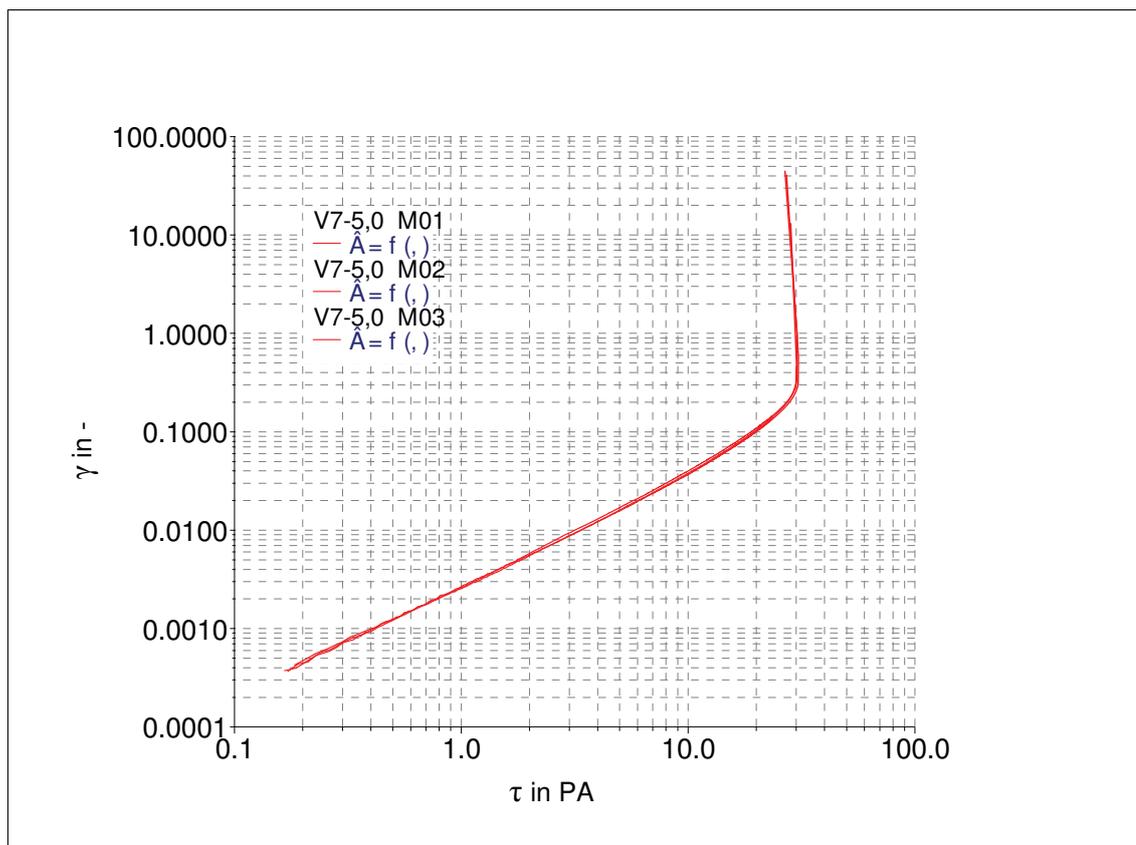


Abb. 22.6 Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V7), (CAG=100%)

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ist unabhängig vom CAG und beispielhaft dargestellt in den Abb.23.1. bis 23.3. an jeweils einem Milos-, bayerischen und sardischen Bentonit mit einem CAG < 100 %, CAG = 100 % und CAG > 100 %.

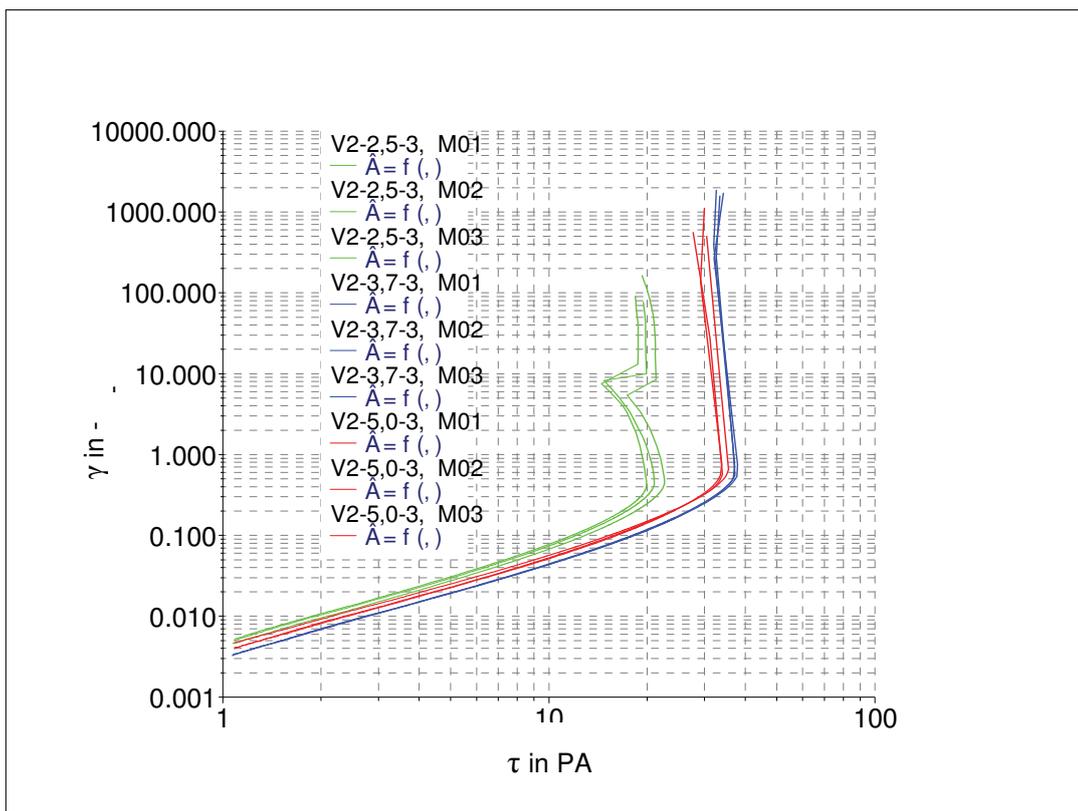


Abb. 23.1 Abhängigkeit γ von τ (V2) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=69%, 100%, 135%)

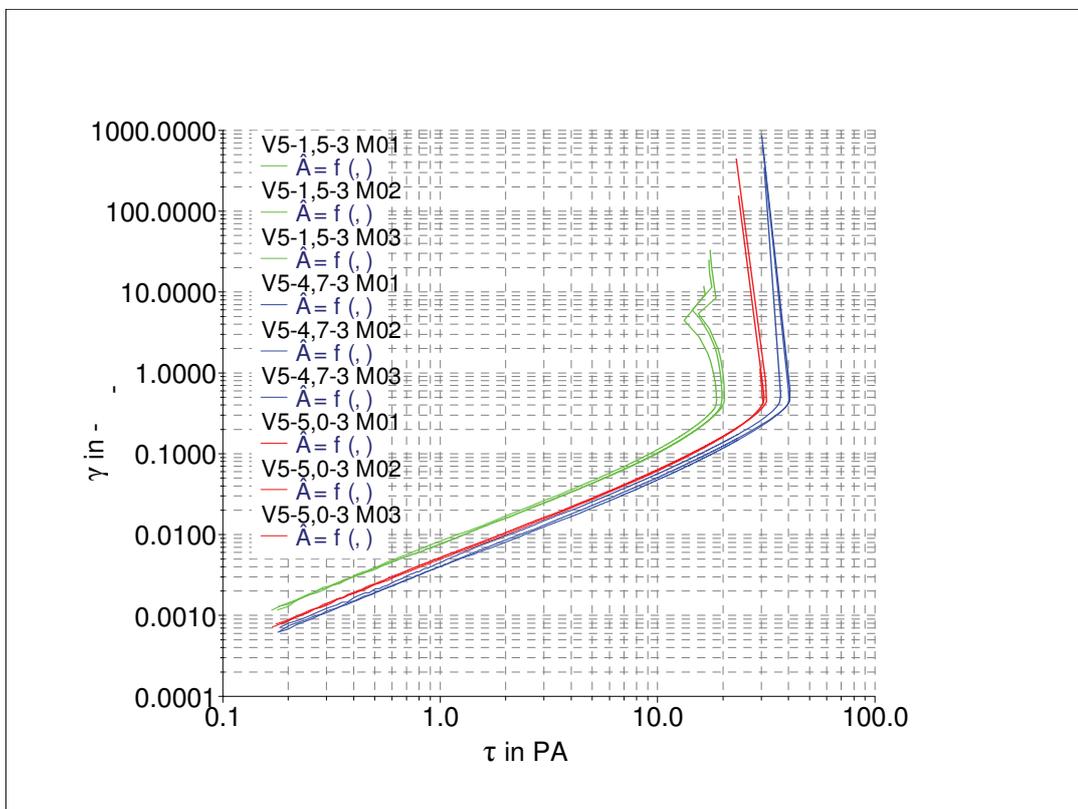


Abb. 23.2 Abhängigkeit γ von τ (V5) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=32%, 100%, 106%)

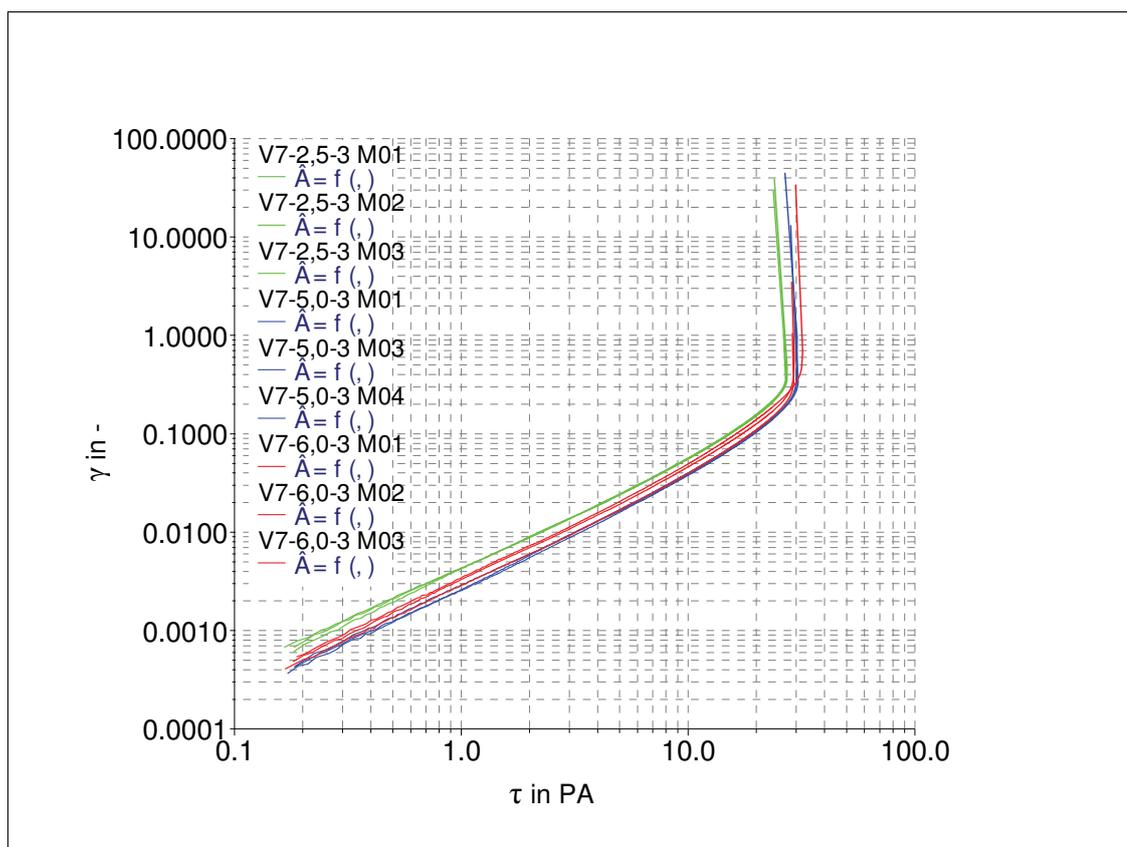


Abb. 23.3 Abhängigkeit $\dot{\gamma}$ von τ (V7) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=50%, 100%, 120%)

Bei den hochthixotropen Suspensionen wurde ein Phänomen beobachtet, das mit der Ausbildung einer „Sägezahn-Kurve“ im unteren Teil des ersten Kurvenastes beschrieben werden und die Kurvenauswertung im manuellen Modus beeinträchtigen kann, siehe Abb. 24.1 und 24.2. Der der Berechnung der Tangente des ersten Kurvenastes zu Grunde zu legende Messwertebereich ist schwieriger zu bestimmen. Diese Kurvenverläufe treten in der Regel erst ab der zweiten und dritten Messung in Erscheinung.

Die Erklärung dafür bleibt spekulativ: Es kommt -und dafür spricht der Strukturaufbau der Gele und die später noch zu diskutierenden morphologischen Eigenschaften der betreffenden Montmorillonite- im Bereich geringster Schubspannungen nur zu partiellen und temporären Deformationen von Strukturen mit geringen Bindungskräften, wie sie durch das mehrfache extreme Scheren im Rührwerk verursacht sein können. Sie werden sichtbar an Deformationserhöhungen, gefolgt von sofortigen Neubildungen mit erkennbaren Deformationsverringierungen, die sich im Wechsel so lange auf- und abbauen, bis die angelegte Schubspannung τ ausreicht, um eine dauerhafte Deformation $\dot{\gamma}$ aufrecht zu erhalten.

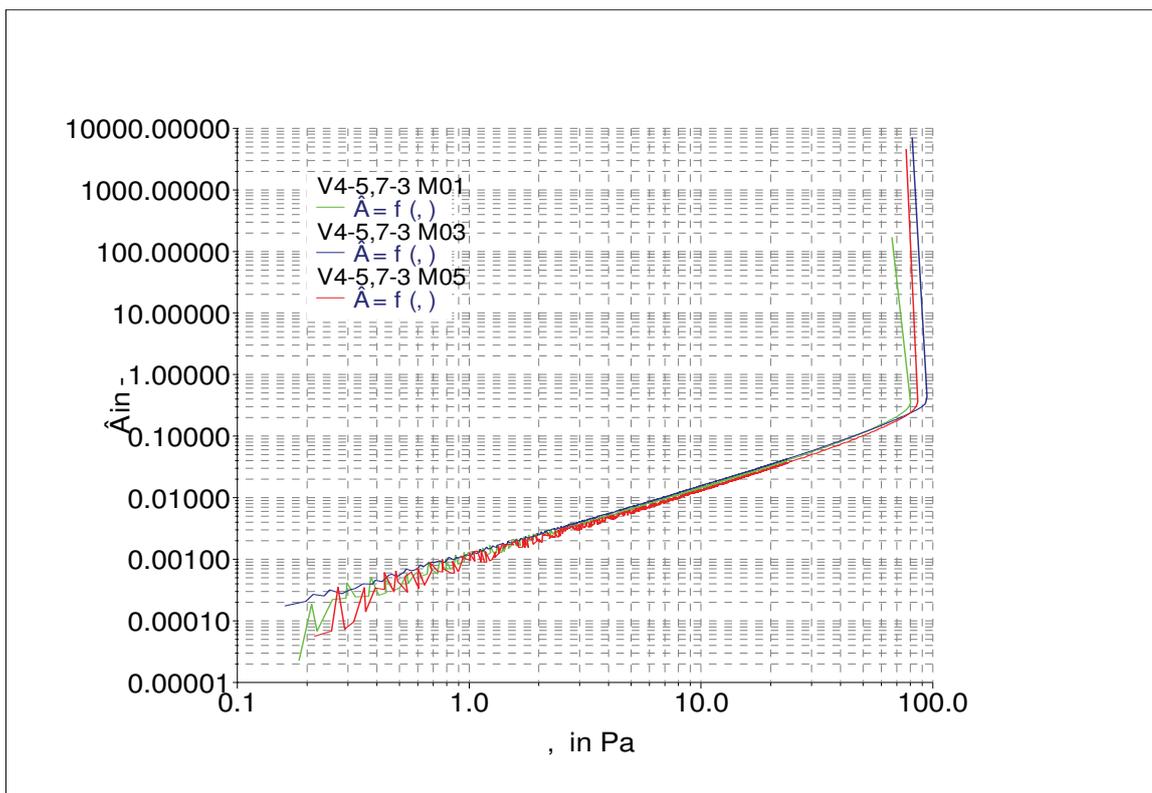


Abb. 24.1 „Sägezahn-Kurve“ (V4)

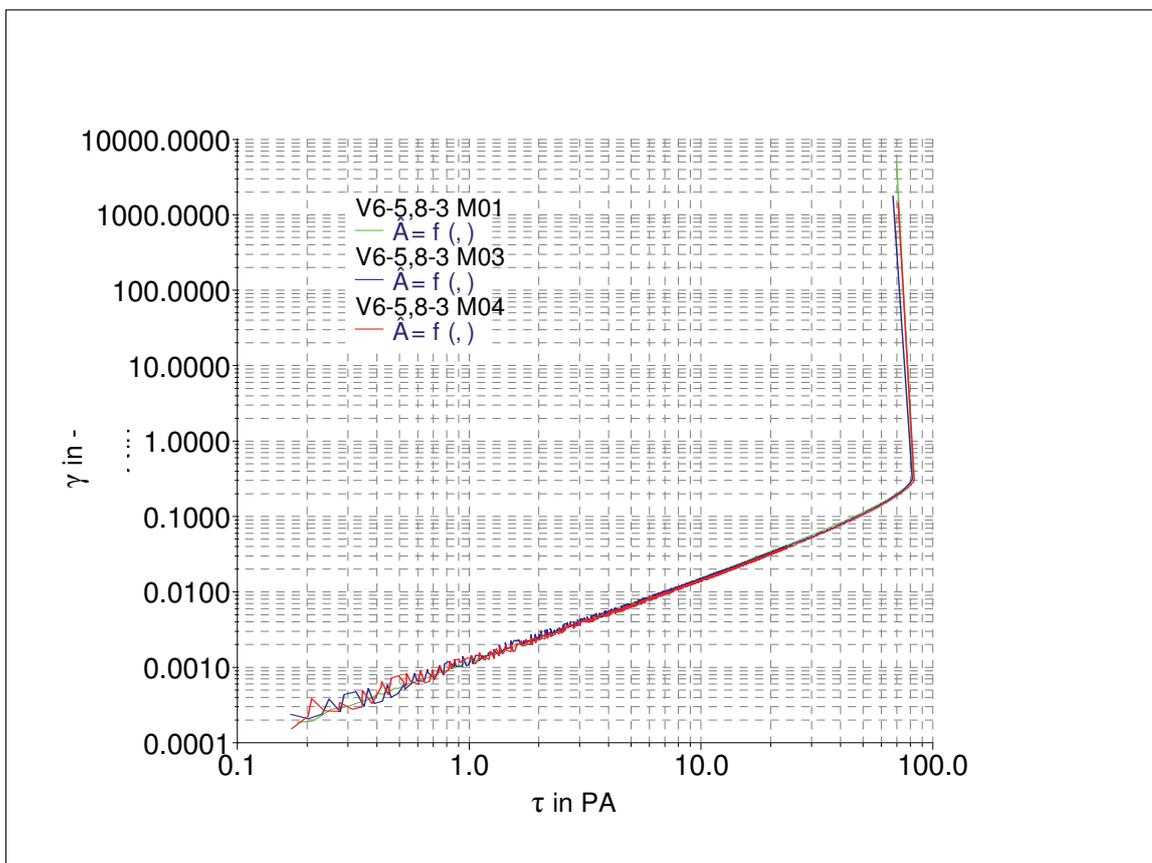


Abb. 24.2 „Sägezahn-Kurve“ (V6)

Eine sehr einfache und deshalb nicht ganz auszuschließende Erklärung ist die Annahme, dass durch das Rühren feinste Luftbläschen eingeschlossen werden und partiell eine schaumartige Struktur entsteht, wobei nach jedem Zerstören eines solchen Hohlraumes durch Neukontakte von Lamellen auch neue Bindungen entstehen, die durch eine erhöhte Schubspannung aufgebrochen werden müssen.

6.4.3.6.2 Einfluss der Messzeit

Festzustellen war, dass die Einhaltung der 3- minütigen Messzeit besonders dann nicht möglich ist, wenn aus Gründen des Vergleiches mehrerer Lagerstätten bei gleicher Suspensionskonzentration sehr unterschiedlich thixotrope Fluide zu messen waren, siehe Tab. 9.

		"Agheria" (V 2)	"Asprovounalo" (V 3)	"Heidenkam" (V 4)		"Enghausen" (V 5)	"Serra Narbonis" (V 6)		"Monte Is Casteddu" (V 7)
Suspensionskonzentration	m%	4,97	4,93	4,78	4,39	4,73	4,94	4,45	4,57
Messzeit									
Minimum	min	2' 23"	30"	5' 20"	3' 36"	2' 27"	5' 48"	3' 12"	2' 00"
Maximum	min	2' 37"	36"	6' 14"	3' 52"	2' 43"	6' 31"	2' 55"	2' 02"
Mittelwert	min	2' 29"	32"	5' 46"	3' 42"	2' 38"	6' 00"	3' 04"	2' 02"

Tab. 9 Messzeiten für die Fließgrenzenbestimmungen

Soll also nur nach dem Aktivierungsoptimum einer Lagerstätte gefragt werden, dann ist es vorteilhaft, durch Vorversuche die Konzentration so einzustellen, dass die Suspension noch gut rührfähig ist und die Messzeit in der Toleranz von 3 ± 1 Minuten liegt.

Dafür werden folgende Richtwerte vorgeschlagen:

Im Vorversuch ermittelte Fließgrenze τ_0 bei 5 m%	Suspensions-einstellung auf
Fließgrenze τ_0 : < 10 Pa	6,0 m%
Fließgrenze τ_0 : 10 Pa ... 30 Pa	5,0 m%
Fließgrenze τ_0 : 30 Pa ... 40 Pa	4,5 m%
Fließgrenze τ_0 : > 40 Pa	4,0 m%

6.4.3.6.3. Einfluss der Erstarrungszeit

Der Einfluß der Erstarrungszeit, die gleichzeitig der Temperierzeit der Probe entspricht, ist für die praktische Messungen zur Bestimmung des Aktivierungsoptimums nur gering, da ein fast schlagartiger Aufbau der Gerüststrukturen des Gels nach dem Rührende zu beobachten ist, zu erkennen in Abb.25.1 und Abb. 25.2.

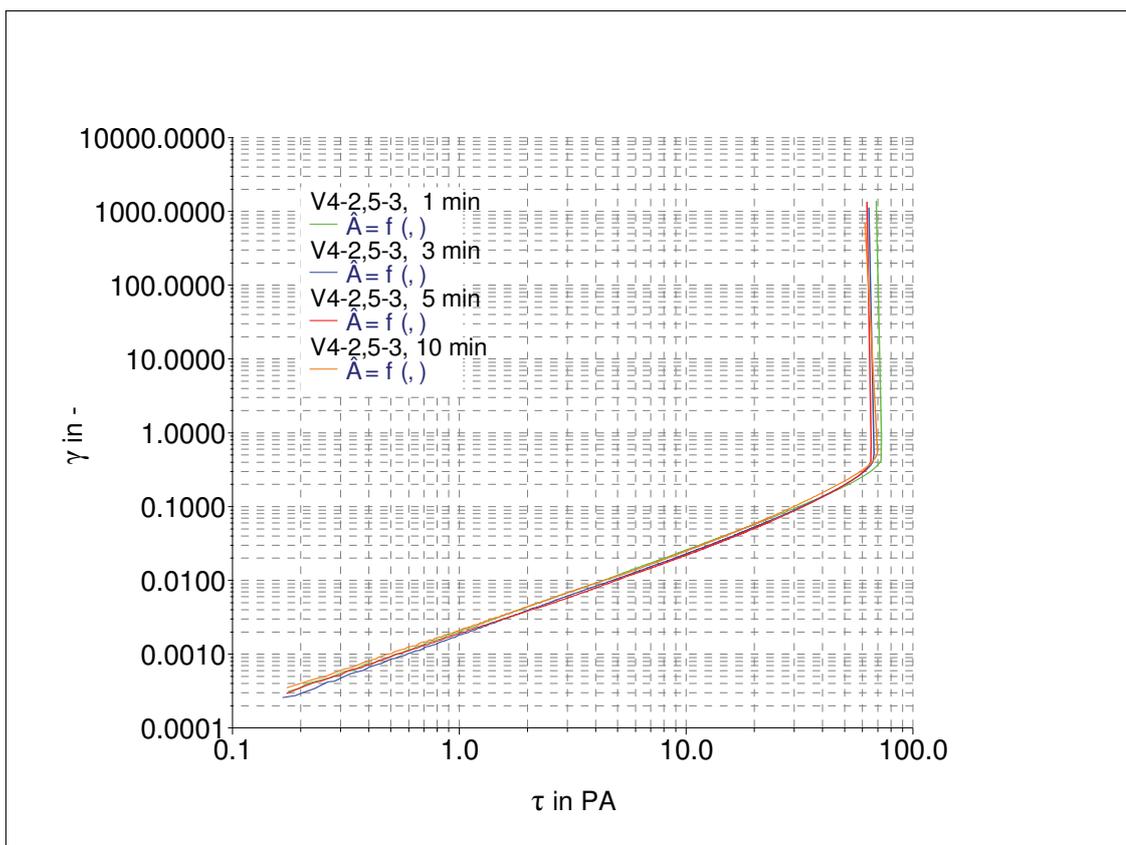


Abb. 25.1 Abhängigkeit γ von τ (V4, CAG < 100%) bei unterschiedlichen Erstarrungszeiten

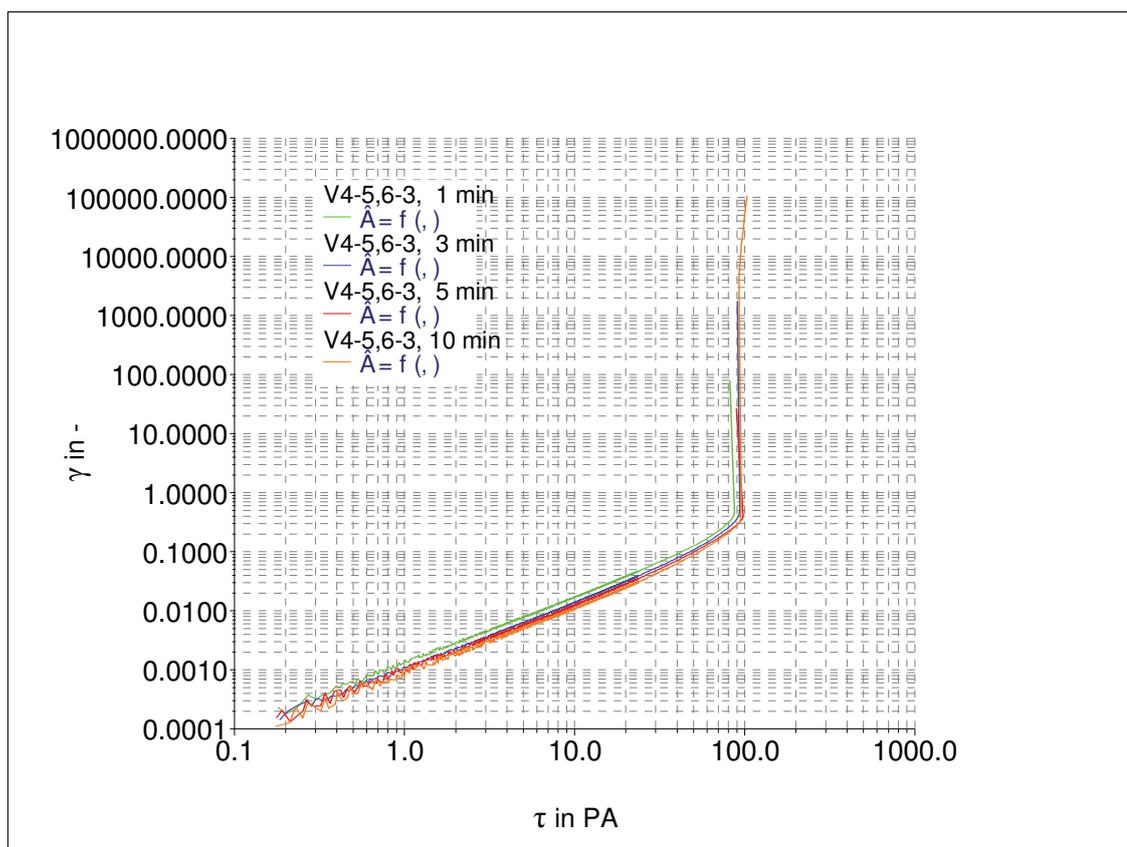


Abb. 25.2 Abhängigkeit γ von τ (V4, CAG=100%) bei unterschiedlichen Erstarrungszeiten

6.4.3.6.4. Einführung der „spezifischen Fließgrenze“

Die notwendigen Schutzabsiebungen führen zu unterschiedlichen Suspensionskonzentrationen die eine direkte Vergleichbarkeit der Messwerte innerhalb einer Messreihe nicht mehr erlauben. Auch die Sandgehalte der Tab. 13.1 bis 13.6 geben anschaulich einen Hinweis auf die Inhomogenität der Rohbentonit-Chargen innerhalb einer Aktivierungsreihe, verursacht durch Verwachsungen, die in der Kornfraktion < 3 mm verblieben sind, oder durch Entmischungen.

Dieser Einfluß von Konzentrationsunterschieden wird in Abb. 26 an durch Rückverdünnung gewonnenen Suspensionen beispielhaft dargestellt.

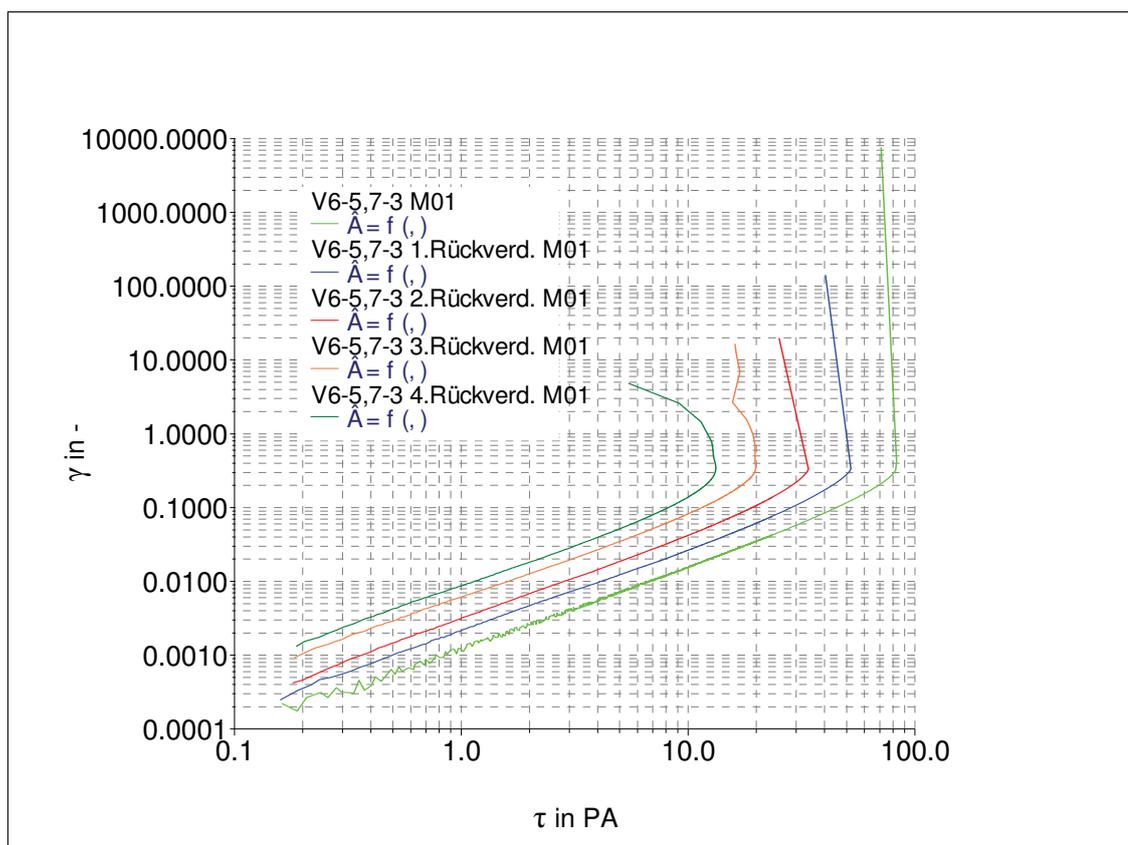


Abb. 26 Abhängigkeit $\dot{\gamma}$ von τ (V6), mit durch Rückverdünnung verringerten Suspensionskonzentrationen

V6-5,7-3 = 4,94 m%

V6-5,7-3 = 4,45 m% 1. Rückverdünnung

V6-5,7-3 = 3,84 m% 2. Rückverdünnung

V6-5,7-3 = 3,22 m% 3. Rückverdünnung

V6-5,7-3 = 2,81 m% 4. Rückverdünnung

In Abb. 27 ist ergänzend die Abhängigkeit der Fließgrenze τ_0 von der Suspensionskonzentration an jeweils zwei hoch thixotropen Bentoniten, (V4) und (V6), und an zwei niedrig thixotropen Bentoniten, (V2) und (V5), dargestellt, um die Auswirkungen in den Thixotropiebereichen zu erkennen.

Die Kurvenverläufe sollten zur Eliminierung des Messwertefehlers durch Konzentrationsunterschiede innerhalb einer Aktivierungsreihe und als Grundlage einer zunächst erwogenen grafischen Extrapolation auf eine gemeinsame Suspensionskonzentration dienen.

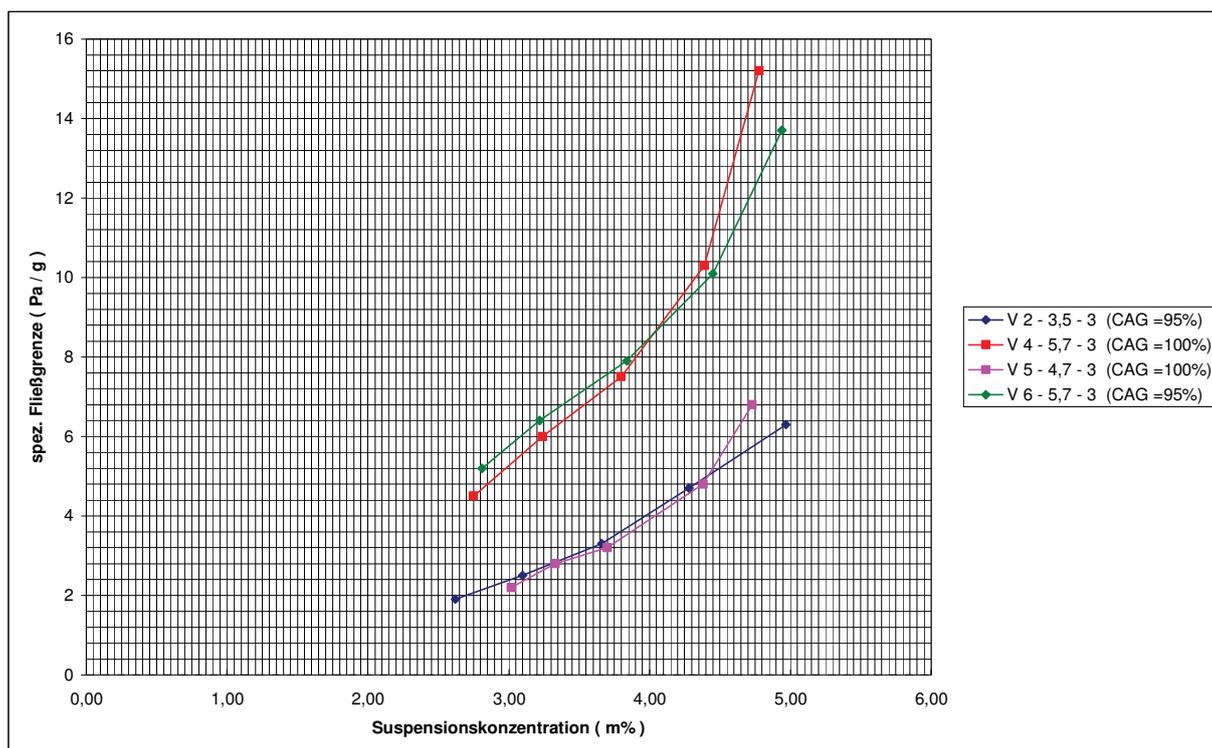


Abb. 27. Abhängigkeit der Fließgrenze von der Konzentration

Die Messungen ergaben, dass im Bereich der durch die Schutzabsiebung entstandenen Konzentrationsabweichungen in erster Näherung eine Linearität angenommen werden darf, die eine Extrapolation auf 5 m% erlauben würde.

Es hat sich jedoch für diese Art der vergleichenden Untersuchungen zur Bestimmung des Aktivierungsoptimums als einfacher erwiesen, die Fließgrenzenwerte τ_0 (Pa) auf den Feststoffgehalt c (m%) nach der Schutzabsiebung zu beziehen und diesen Quotienten als „spezifische Fließgrenze“ zu bezeichnen.

$$\tau_{\text{spez.}} = \frac{\tau}{c} \quad (\text{Pa} \cdot \text{g}^{-1}) \quad [4]$$

6.4.3.6.5. Festlegung der Messbereichsendpunkte

Je höher die interlamellaren Bindungskräfte sind, umso länger währt der Festkörperzustand und damit die Länge der Geraden im ersten Kurvenast. Gleichzeitig verkürzt sich der Fließvorgang bis zum Kurvenabriss derartig, dass nur wenige Messpunkte zur Bestimmung der zweiten Tangente zur Verfügung stehen.

Die Auswertung der Kurven ist trotz Verwendung des zugehörigen Programmes „RheoWin“ nicht ganz einfach. Sie erfolgt wegen der typischen Kurvenverlaufsmuster grundsätzlich im manuellen Modus bei dem die in die Tangentenbildung einzubeziehenden Anfangs- und Endpunkte für die Schubspannung des jeweiligen Kurvenastes vorgegeben werden müssen. Als Endpunkt des Wertebereiches für die erste Tangente wird dabei der Wert herangezogen, bei dem die Messkurve von der Geraden sichtbar abweicht. Dieser Punkt ist oft nicht exakt zu definieren, da das sukzessive Aufbrechen der Gerüststrukturen zu einem Kurvenverlauf führt, für den der DIN Fachbericht 143 den Begriff der „Fließübergangszone“ vorschlägt. Es war daher zu untersuchen, welche Abweichungen tolerierbar sind. Die Irrtumswahrscheinlichkeit bei der Erkennung der Fließübergangszone ist $< 10 \%$ des Schubspannungswertes τ . Auf Grund der sehr hohen Anzahl der Messpunkte und des flachen Anstiegswinkels ist eine Abweichung von $\pm 10 \%$ des Endwertes zur Tangente des ersten Kurvenastes jedoch ohne entscheidenden Einfluss auf den zu ermittelnden Wert der Fließgrenze τ_0 , dargestellt in den Abb. 28.1 bis 28.3. Dies gilt für alle untersuchten Thixotropiebereiche.

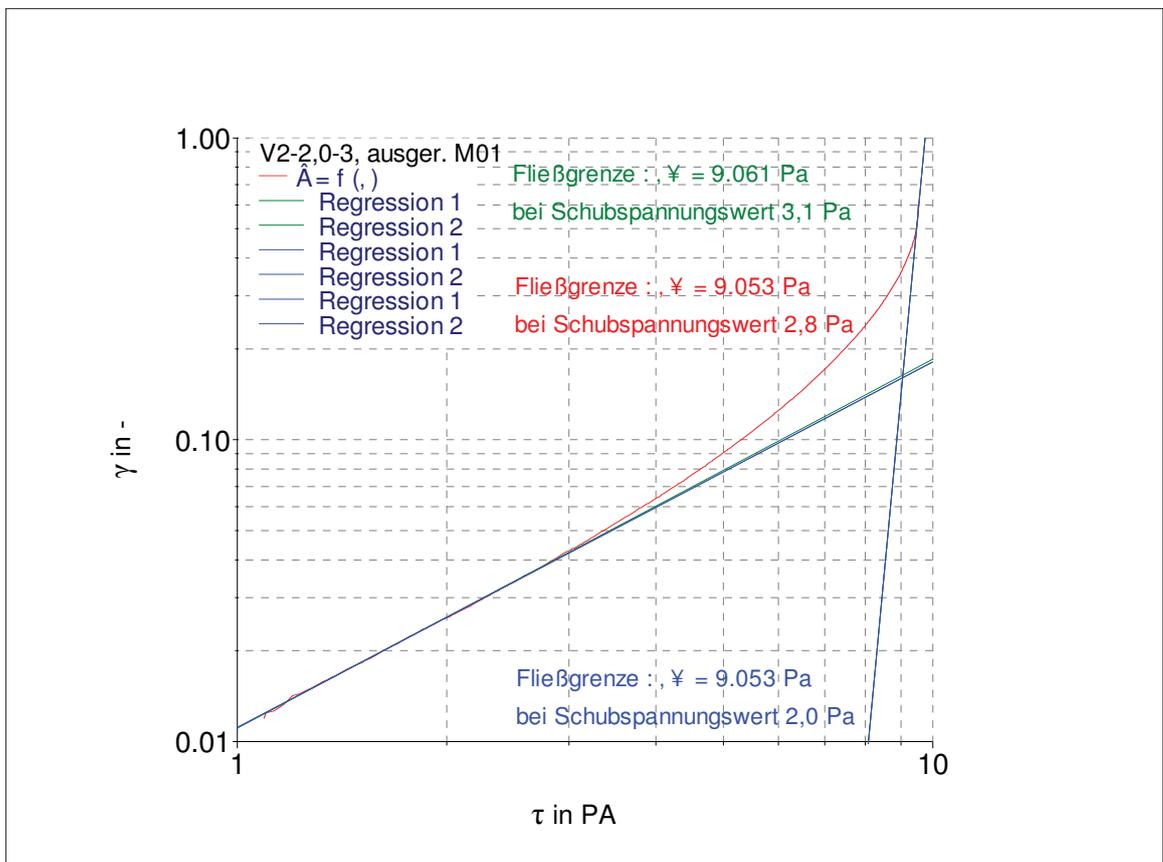


Abb. 28.1. Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (niedriger Thixotropiebereich)

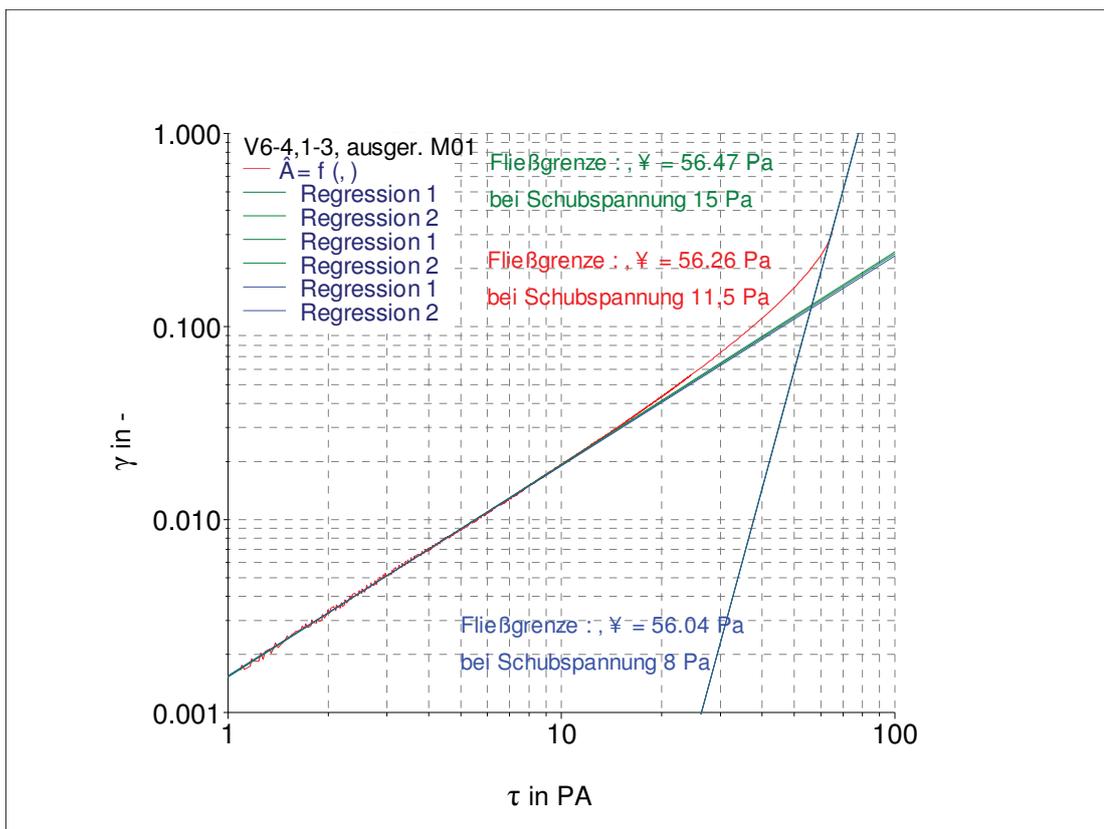


Abb. 28.2. Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (mittlerer Thixotropiebereich)

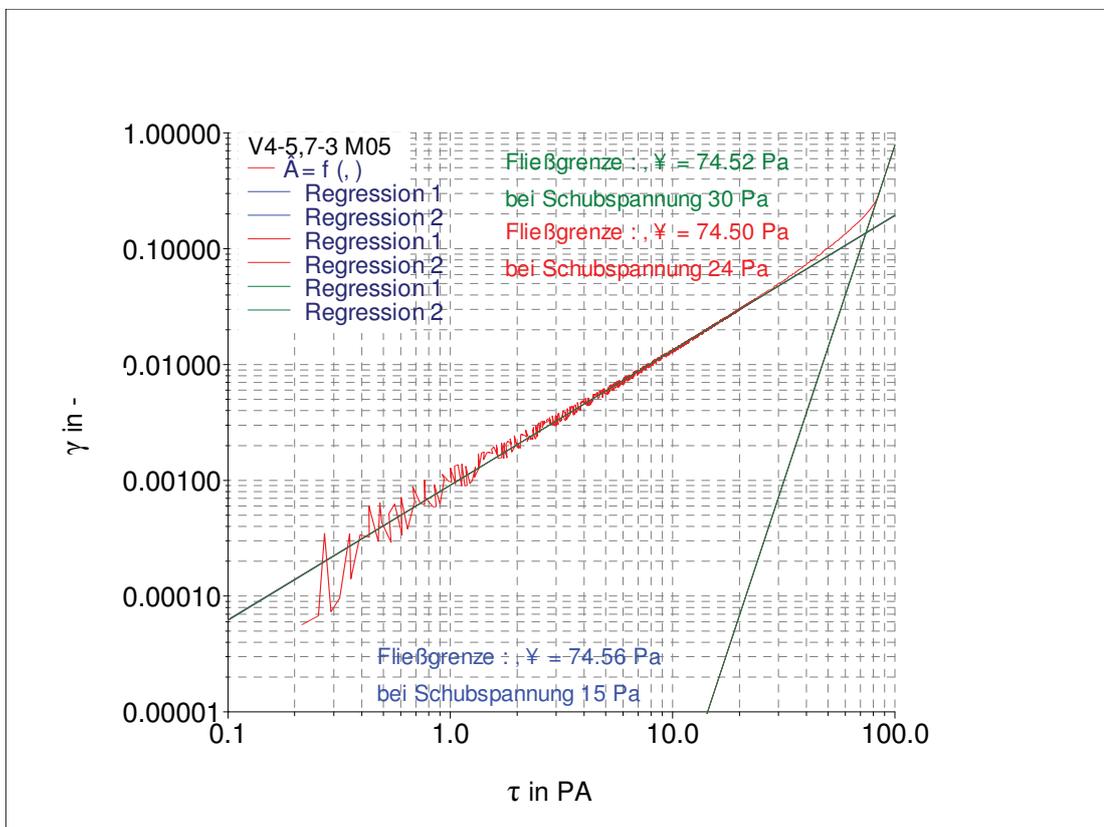


Abb. 28.3. Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (hoher Thixotropiebereich)

Besonders bei hochthixotropen Suspensionen und dem stark verkürzten zweiten Kurvenast gehört ein gewisses Maß an Erfahrung dazu, welcher Wert vor dem endgültig als „Abriss“ zu betrachtenden Punkt im Kurvenverlauf -gleichzusetzen mit dem Erreichen des Solzustandes- in die Berechnung der zweiten Tangente einbezogen wird, denn deren Neigungswinkel bestimmt in entscheidendem Masse den ausgewiesenen Wert der Fließgrenze τ_0 . Aus den Untersuchungen resultiert, daß der Wert herangezogen werden muß, bei dem die Beziehung gilt:

$$\gamma_n > \gamma_{n-1} = f [\tau_n > \tau_{n-1}] \quad [5]$$

D.h., jeder positiven Änderung der Deformation γ muss auch eine positive Änderung der angelegten Schubspannung τ zuzuordnen sein. Wie aus Tab.10 und in Abb. 28.4 ersichtlich, ist das bei Bentonitsuspensionen in der Endphase des Überganges vom Gel- in den Solzustand nicht immer gegeben. Bei niedrig thixotropen Suspensionen steigt die Deformation γ oft bei konstant bleibender Schubspannung τ noch weiter an. Hier wäre der Messwert Nr. 269 der Tab. 10 einzusetzen, d.h., der niedrigste aus einer Folge konstanter τ - Werte.

Messwert Nr.	Gesamtzeit Sekunden	Messzeit Sekunden	η (Pa·s)	D (s ⁻¹)	γ	τ (Pa)	T (°C)
1 267	207,2	25,52	5,11	1,25	1,86	6,39	25,1
1 268	207,3	25,59	4,54	1,41	2,04	6,39	25,1
1 269	207,5	25,73	4,04	1,59	2,24	6,40	25,1
1 270	207,5	25,81	3,59	1,78	2,47	6,40	25,1
1 271	207,6	25,89	3,19	2,01	2,73	6,40	25,1
1 272	207,7	26,00	2,84	2,26	3,02	6,40	25,1
1 273	207,8	26,09	2,53	2,53	3,34	6,40	25,1
1 274	207,9	26,17	2,39	2,68	3,52	6,40	25,1

Tab. 10 Steigende Deformation γ bei konstanter Schubspannung τ

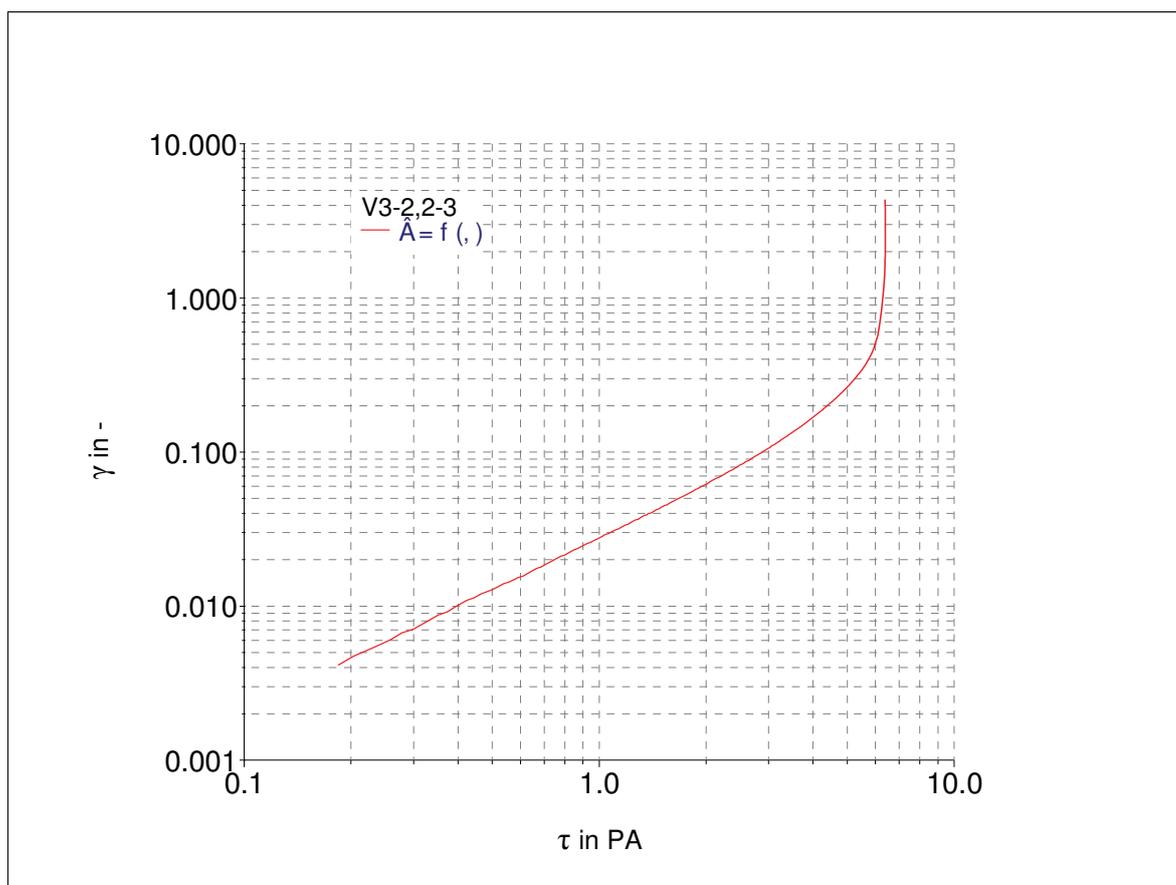


Abb. 28.4. Bestimmung des Endpunktes zum zweiten Kurvenast bei niedrig thixotropen Bentonitsuspensionen

Zur Bestimmung des Abrisspunktes bei hochthixotropen Suspensionen hat sich folgendes Vorgehen als praktikabel erwiesen:

Es ist im zweiten Kurvenast deutlich eine Progression der Deformationswerte γ erkennbar. Das RS 600 nimmt gleichzeitig auch die Schergeschwindigkeit D auf. Hier ist ebenfalls eindeutig eine Progression erkennbar. Steigt nun zwischen dem Messwert n und dem folgenden Messwert $(n+1)$ die Deformation γ um mehr als 10 Prozent und gleichzeitig die Schergeschwindigkeit um eine Zehnerpotenz dann ist entweder n oder ein Wert zwischen n und $(n+1)$ der Endwert der Schubspannung τ der in die Berechnung der zweiten Tangente eingeht. Die Entscheidung ist daher im Kontext mit den Werten für D und γ der jeweiligen Messreihe zu fällen.

Obwohl unbefriedigend, entspricht es den derzeitigen Möglichkeiten mit dem RheoWin Programm und stellt die grundsätzliche Aussagefähigkeit der Methode nicht in Frage.

In den Tab. 11.1 bis 11.3 und Abb. 29.1 bis 29.3. wird beispielhaft an (V6) mit einem CAG = 100 % dargestellt, wie Grenzsituationen in der Erkennung des Abrisspunktes rechnerisch beherrscht werden können und eine Verdichtung der

Messwertaufnahme durch Änderung der Software zu einer Verbesserung der Bestimmungsmethode beitragen würde.

Auswertungsbeispiel		(letzte zehn Messwerte des 2. Kurvenastes bis zu dessen Abriß)							
(V6, CAG=100%) Messwerte M01									
η (Pa·s)	$\Delta\eta$ ((n+1) - n)	D (s ⁻¹)	ΔD ((n+1) - n)	γ	$\Delta\gamma$ ((n+1) - n)	τ (Pa)	$\Delta\tau$ ((n+1) - n)	T (°C)	
62800		0,00127		0,23		80,092		24,90	
61400		0,00132		0,23		81,284		25,00	
59700		0,00138		0,24		82,379		24,90	
57400		0,00145		0,25		83,032		25,00	
55200		0,00152		0,26		84,027		24,90	
49800		0,00171		0,26		85,229		24,80	
44400		0,00194		0,28		85,842		25,00	
38700		0,00225		0,29		86,939		24,90	
30400		0,0029		0,31		88,152		24,80	
0,0504		1400		796		70,593		24,90	
62800		0,00127		0,23		80,092		24,90	
61400	-1400	0,00132	0,00006	0,23	0	81,284	1,192	25,00	
59700	-1700	0,00138	0,00007	0,24	0,01	82,379	1,095	24,90	
57400	-2300	0,00145	0,00007	0,25	0,01	83,032	0,653	25,00	
55200	-2200	0,00152	0,00019	0,26	0,01	84,027	0,995	24,90	
49800	-5400	0,00171	0,00019	0,26	0,00	85,229	1,202	24,80	
44400	-5400	0,00194	0,00023	0,28	0,02	85,842	0,613	25,00	
38700	-5700	0,00225	0,00031	0,29	0,01	86,939	1,097	24,90	
30400	-8300	0,0029	0,00065	0,31	0,02	88,152	1,213	24,80	
0,0504		1400		796					
Auswertung:									
1. Kurvenast				min.	1,055 Pa				
				max.	26 Pa				
Anzahl der Messwerte:									987
2. Kurvenast				min.	85,229 Pa				
				max.	88,152 Pa				
Mindestanzahl der Messwerte:									4
von "RheoWin" berechnete Fließgrenze:									74,24 Pa
Anmerkung:									
Aus den Δ - Werten ist ersichtlich, dass es keine harmonische Fließübergangszone gibt, sondern ein eher sprunghaftes Aufbrechen der Gelstrukturen									

Tab. 11.1 Messwerte und Berechnung der Messung M01 (V6, CAG=100%)

Auswertungsbeispiel		(letzte zehn Messwerte des 2. Kurvenastes bis zu dessen Abriß)						
(V6, CAG=100%) Messwerte M 02								
η (Pa·s)	$\Delta\eta$ ((n+1) - n)	D (s ⁻¹)	ΔD ((n+1) - n)	γ	$\Delta\gamma$ ((n+1) - n)	τ (Pa)	$\Delta\tau$ ((n+1) - n)	T (°C)
66500		0,00117		0,2		77,465		24,80
64500		0,00121		0,21		78,362		24,70
62400		0,00127		0,22		79,281		24,90
60300		0,00134		0,22		80,560		24,90
57400		0,00142		0,23		81,175		25,00
54400		0,00151		0,24		82,392		24,90
48800		0,00171		0,25		83,291		24,90
41100		0,00205		0,26		84,135		25,00
32600		0,00262		0,28		85,307		25,10
0,61		123		14,4		75,475		24,90
66500		0,00117		0,2		77,465		24,80
64500	-2000	0,00121	4,0E-05	0,21	0,01	78,362	0,897	24,70
62400	-2100	0,00127	6,0E-05	0,22	0,01	79,281	0,919	24,90
60300	-2100	0,00134	0,00007	0,22	0,00	80,560	1,279	24,90
57400	-2900	0,00142	0,00008	0,23	0,01	81,175	0,615	25,00
54400	-3000	0,00151	0,00009	0,24	0,01	82,392	1,217	24,90
48800	-5600	0,00171	0,00020	0,25	0,01	83,291	0,899	24,90
41100	-7700	0,00205	0,00034	0,26	0,01	84,135	0,844	25,00
32600	-8500	0,00262	0,00057	0,28	0,02	85,307	1,172	25,10
0,61		123		14,4				
Auswertung:								
1. Kurvenast				min.	0 Pa			
				max.	25 Pa			
Anzahl der Messwerte:					984			
2. Kurvenast				min.	82,392 Pa			
				max.	85,307 Pa			
Mindestanzahl der Messwerte:					4			
von "RheoWin" berechnete Fließgrenze:					73,67 Pa			

Tab. 11.2 Messwerte und Berechnung der Messung M02 (V6, CAG=100%)

Auswertungsbeispiel (letzte zehn Messwerte des 2. Kurvenastes bis zu dessen Abriß)								
(V6, CAG=100%) Messwerte M03								
η (Pa·s)	$\Delta\eta$ ((n+1) - n)	D (s ⁻¹)	ΔD ((n+1) - n)	γ	$\Delta\gamma$ ((n+1) - n)	τ (Pa)	$\Delta\tau$ ((n+1) - n)	T (°C)
72600		0,00109		0,21		79,238		25,2
71300		0,00113		0,21		80,493		25,2
69600		0,00117		0,22		81,404		24,9
67400		0,00122		0,22		82,040		24,8
65400		0,00127		0,23		83,129		24,8
62000		0,00136		0,24		84,178		24,9
58800		0,00144		0,25		84,876		25,2
53600		0,00161		0,26		86,012		25,1
35400		0,00246		0,33		86,875		24,9
0,0229		3350		6170		76,76		25,1
72600		0,00109		0,21		79,238		25,2
71300	-1300	0,00113	0,00	0,21	0,00	80,493	1,255	25,2
69600	-1700	0,00117	4,0E-05	0,22	0,01	81,404	0,911	24,9
67400	-2200	0,00122	0,00005	0,22	0,00	82,040	0,636	24,8
65400	-2000	0,00127	5,0E-05	0,23	0,01	83,129	1,089	24,8
62000	-3400	0,00136	0,00009	0,24	0,01	84,178	1,049	24,9
58800	-3200	0,00144	0,00008	0,25	0,01	84,876	0,698	25,2
53600	-5200	0,00161	0,00017	0,26	0,01	86,012	1,136	25,1
35400	-18200	0,00246	0,00085	0,33	0,07	86,875	0,863	24,9
0,0229		3350		6170				
Auswertung: <u>1. rechnerische Bestimmung</u>								
1. Kurvenast				min.	0 Pa			
				max.	30 Pa			
Anzahl der Messwerte:					999			
2. Kurvenast				min.	84,178 Pa			
				max.	86,875 Pa			
Mindestanzahl der Messwerte:					4			
von "RheoWin" berechnete Fließgrenze:					79,61 Pa			
<u>2. rechnerische Bestimmung</u>								
1. Kurvenast				min.	0 Pa			
				max.	30 Pa			
Anzahl der Messwerte:					999			
2. Kurvenast				min.	84,178 Pa			
				max.	86,012 Pa			
Mindestanzahl der Messwerte:					4			
von "RheoWin" berechnete Fließgrenze:					64,40 Pa			
<u>3. Mittelwert M03</u>					72,01 Pa			
Der Mittelwert aus beiden Bestimmungen M 03 entspricht den Werten aus M 01 und M 02 bei einer Fehlergrenze von 3 %.								

Tab. 11.3 Messwerte und Berechnung der Messung M03 (V6, CAG=100%)
Mittelwertbildung und Ergebnisvergleich mit M01 und M02

Als Anfangswert zur Berechnung der Tangente des zweiten Kurvenastes wird der Messwert herangezogen, bei dem die RheoWin Software noch die Berechnung der Regressionsgeraden ausführen kann. Das ist durch iterative manuelle Eingaben herauszufinden. Bei den vorliegenden Untersuchungen hatte sich herausgestellt, dass einheitlich der ermittelte Endpunkt für τ und die drei unmittelbar zuvor gemessenen Werte für τ einzugeben waren.

Die methodischen Schritte sind nachfolgend beschrieben.

Die Abb. 29.1. zeigt am Beispiel des hochviskosen Bentonites aus dem Tagebau „Heidenkam“ (V 4-4,5-3) und des niedrigviskosen Bentonites aus dem Tagebau „Enghausen“ (V5-4,5-3) zunächst die Messwertaufnahmen bis zum Abbruch des Messvorganges.

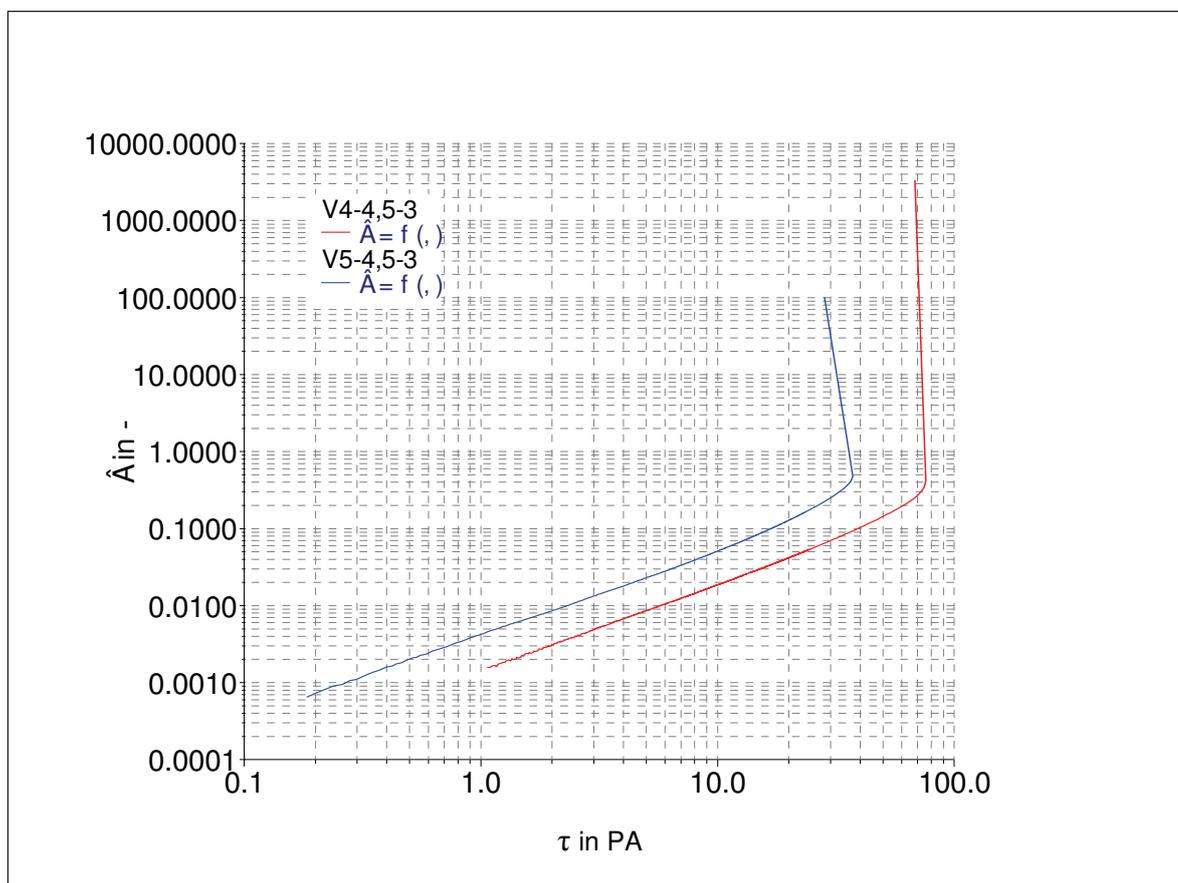


Abb. 29.1 Methodisches Vorgehen bei der Kurvenauswertung: Messwerte bis zum Abbruch der Messung

In einem ersten Schritt werden zweckmäßigerweise die nicht für die Tangentenbildung des zweiten Kurvenastes benötigten Daten, die den Beginn des Solzustandes anzeigen, gelöscht. Diese Daten sind gekennzeichnet durch eine

steigende Deformation γ bei sinkender Schubspannung τ .
Der sehr kurze zweite Kurvenast ist nun deutlich erkennbar.

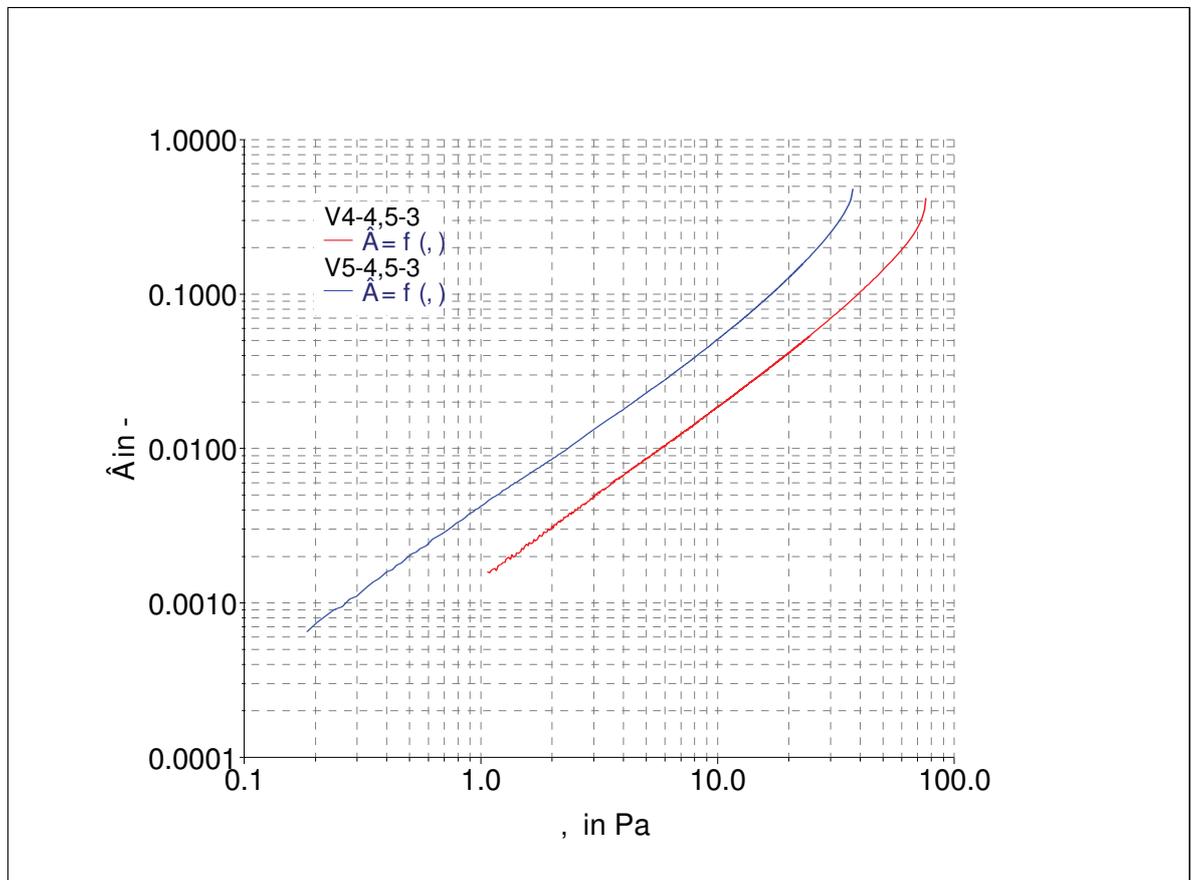


Abb. 29.2 Methodisches Vorgehen bei der Kurvenauswertung: Messwerte bis zum Kurvenabriss

Im zweiten Schritt werden mit Hilfe „RheoWin“ Programms bei manueller Eingabe des Anfangs- und Endpunktes die Tangenten bestimmt und aus deren Schnittpunkten die Fließgrenzen ermittelt.

Die grafische Gestaltungsmöglichkeit der Software erlaubt die Darstellung der Fließgrenze im Diagramm.

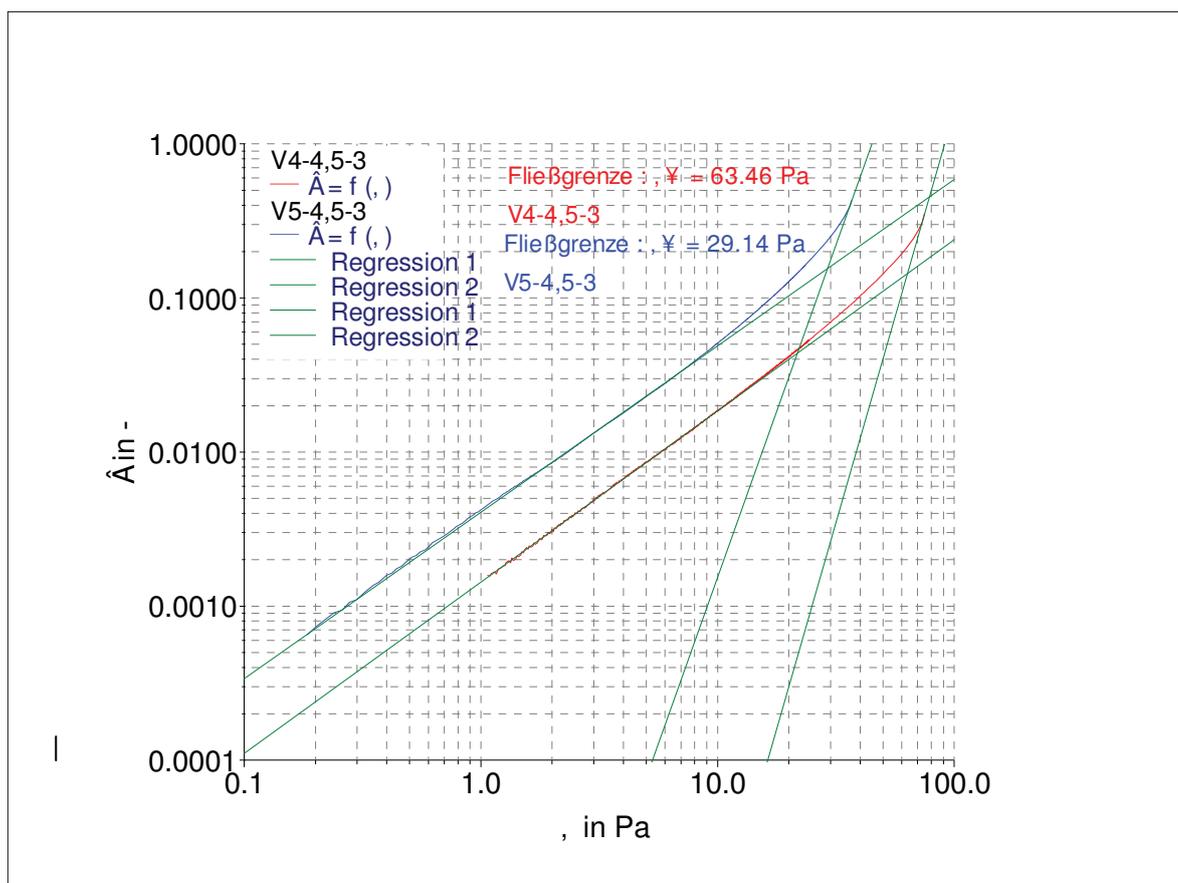


Abb. 29.3 Kurvenauswertung: Berechnung der Fließgrenze aus dem Schnittpunkt zweier Regressionsgeraden

6.4.4. Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Technischen Aktivierungsgrades TAG

Der Technische Aktivierungsgrad soll definitionsgemäß den Zustand beschreiben, bei dem die dosierte Menge Soda in dem Maße umgesetzt wird, wie es der Kationenaustauschfähigkeit entspricht. Mit der gewählten Maschinenteknik des Kneters mit Stempel und der Ermittlung des maximal möglichen Füllgrades ist das Erreichen dieses Zustandes dann nur noch eine Funktion der Misch- und Knetzeit. Die Fließgrenze einer Bentonitsuspension muß also mit der Zeit bis zu dem Wert ansteigen, der diesem Austauschzustand entspricht, und dann konstant bleiben. Die Ermittlung dieses Grenzwertes für die Misch- und Knetzeit ist unabdingbare Voraussetzung dafür, die für die jeweilige Lagerstätte notwendige Sodamenge bestimmen zu können.

Da der genaue Sodabedarf zu Beginn der Versuche nicht bekannt war, wurde in einer ersten Versuchsreihe (V1) die Sodamenge nach industrieüblicher Weise gemäß Abb. 7 bemessen. Es wurde ein hoch montmorillonit-haltiger Milos- Bentonit des Tagebaues „Agheria“ mit einer Methylenblau- Adsorption von

402 mg·g⁻¹ und einer aus Aktivierungsdiagrammen bestimmten Sodamenge von 5,7 m% auf Trockenmasse Bentonit aktiviert und die Knetzeiten variiert, Tab. 12.1 und Abb. 30.1.

Tagebau "Agheria"							
Bezeichnung der Probe:		V 1/3	V 1/2	V 1/4	V 1/5	V 1/6	V 1/7
Aktivierung	m% Soda	5,7					
Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Rührertyp und -behälter		gemäß API-Vorschrift für Bohrbentonitsuspensionen					
Rührzeit	min	20					
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20000 ± 300					
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,87	4,87	4,82	4,82	4,83	4,84
Mischzeit im geschlossenen System	min	3	5	10	15	20	30
Fließgrenzen	M01	18,28	24,46	21,69	20,91	21,33	23,55
	M02	14,26	21,76	22,60	18,43	23,31	21,70
	M03	15,94					
	x ⁻	16,20	23,1	22,1	19,7	22,3	22,6
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	3,3	4,7	4,6	4,1	4,6	4,7

Tab. 12.1 Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit (V2)

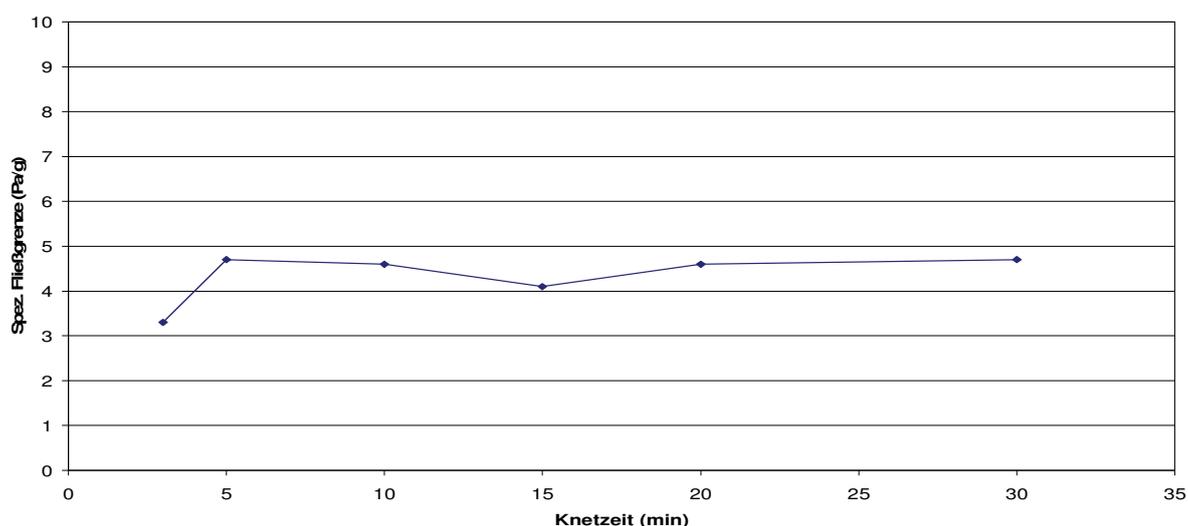


Abb. 30.1 Bestimmung des TAG= 100% mit (V2)

Es zeigte sich, dass bereits nach 5 Minuten Knetzeit das Maximum der Fließgrenze erreicht wurde.

Bei allen nachfolgenden Aktivierungen zur Bestimmung des Chemischen

Aktivierungsgrades CAG wurde zur Sicherheit mit einer Knetzeit von 30 Minuten im geschlossenen System nach Zufahren des Stempels, gearbeitet. Nachdem in dieser Weise der der jeweiligen Lagerstätte entsprechen CAG = 100% ermittelt werden konnte, wurden zur Verifizierung des Technischen Aktivierungsgrades nachträglich noch einmal zwei weitere Versuche gefahren. Zunächst zwei Stichproben bei 5 Minuten und 20 Minuten Knetzeit mit Bentonit der Lagerstätte „Asprovounalo“ (V3) deren sehr hoher Anteil an Begleitmineralen sich möglicherweise störend auf die Aktivierung auswirken könnte, siehe Tab. 12.2 und Abb. 30.2. Das Probenmaterial war aus Verfügbarkeitsgründen nicht identisch mit den Versuchsreihen zur Bestimmung des CAG. Daher unterscheiden sich die Absolutwerte der Spezifischen Fließgrenze.

Tagebau "Asprovounalo" (V3)					
Bezeichnung der Probe:		V 3 / 1	V 3 / 2	V 3 / 3	V 3 / 4
Aktivierung	m% Soda	3,1		3,1	
Suspensionskonzentration	m%	5,00		5,00	
Rührertyp und -behälter		gemäß API-Vorschrift für Bohrbentonitsuspensionen			
Rührzeit	min	20			
Drehzahl Rührer unter Last	U·min ⁻¹	20000 ± 300			
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,90		4,88	
Mischzeit im geschlossenen System	min	5		20	
Fließgrenzen	M01	10,90		10,90	
	M02	10,60		10,87	
	M03	10,43		10,74	
	M04	9,93		10,31	
	M05	10,07		10,27	
	x ⁻	10,40		10,60	
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	2,1		2,2	

Tab. 12.2 Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit (V3)

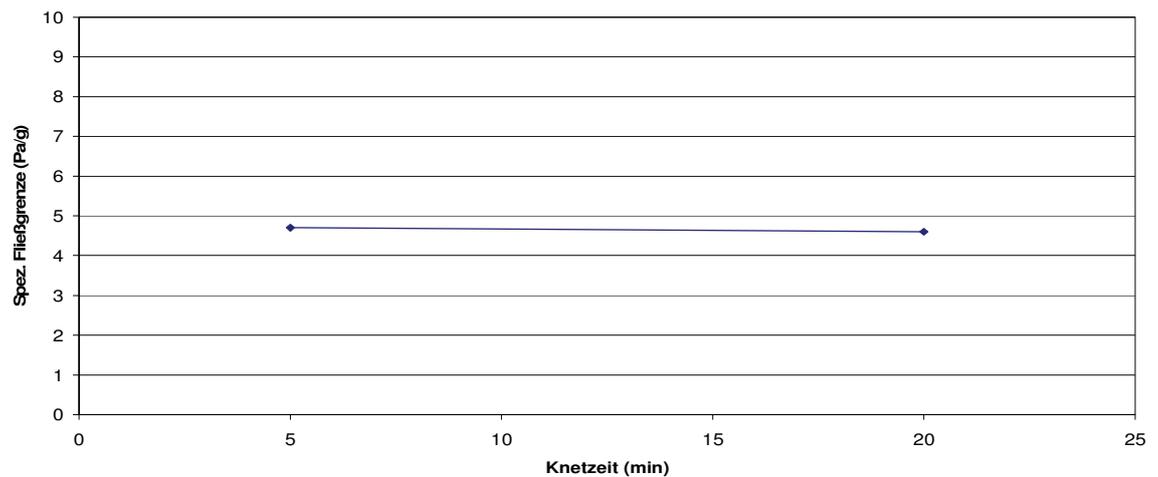


Abb. 30.2 Bestimmung des TAG= 100% mit (V3)

Auch bei der Verarbeitung eines Bentonites mit hohem Anteil an Begleitmineralen wurde bereits bei einer Knetzeit von 5 Minuten der Maximalwert der erzielbaren Fließgrenze erreicht.

Zur Gewinnung von relevanten Aussagen für die sehr häufig in der Industrie praktizierte Aktivierung von Mischungen aus zumeist zwei bis drei Rohbentoniten wurde anschließend eine weitere Versuchsreihe mit 5, 10, 20 und 30 Minuten gefahren und einer willkürlich gewählten Zusammensetzung aus allen sechs Lagerstätten deren Sodadosierung dem rechnerisch ermittelten CAG = 100 % dieser Mischung entsprach, dargestellt in Tab.12.3 und Abb. 30.3.

Rohbentonit - Mischung aus allen untersuchten Tagebauen					
Probenherkunft:	Anteil (m%)				
Tagebau "Agheria"	15				
Tagebau "Asprovounalo"	30				
Tagebau "Heidenkam"	15				
Tagebau "Enghausen"	20				
Tagebau "Serra Narbonis"	15				
Tagebau "Monte Is Casteddu"	5				
Bezeichnung der Probe:		V x / 1	V x / 2	V x / 3	V x / 4
Aktivierung	m% Soda	4,43	4,43	4,43	4,43
Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00
Rührertyp und -behälter	gemäß API-Vorschrift für Bohrbentonitsuspensionen				
Rührzeit	min	20			
Drehzahl Rührer unter Last	U·min ⁻¹	20000 ± 300			
Suspensionskonzentration nach Nasssiebung < 0,075 mm	m%	4,81	4,83	4,83	4,85
Mischzeit im geschlossenen System	min	5	10	20	30
Fließgrenzen	M01	19,01	22,66	26,89	25,59
	M02	19,55	23,07	25,80	28,02
	M03	19,77	22,71	27,55	27,89
	M04			27,33	
	M05			27,23	
	x ⁻	19,4	22,8	27,0	27,2
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	4,0	4,7	5,6	5,6

Tab. 12.3 Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit einer Mischung aller Lagerstätten

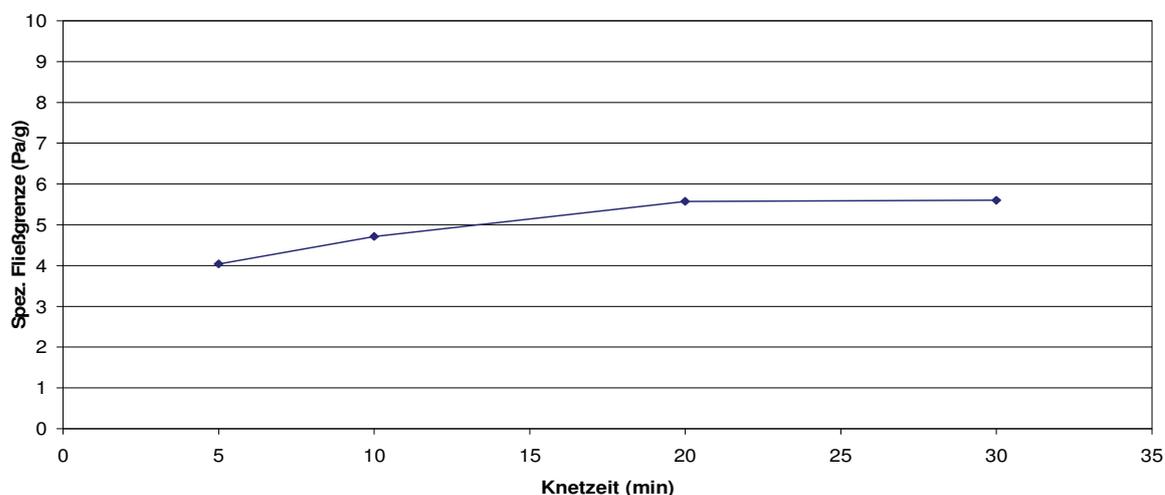


Abb. 30.3 Bestimmung des TAG= 100% mit einer Mischung aller Lagerstätten

Damit ist der Nachweis erbracht, dass die gewählte Aktivierungstechnik auch bei derart komplizierten Verhältnissen, die kaum in der Praxis auftreten werden, zum Ziel führt. Der Zeitbedarf für das Erreichen des bestmöglichen Kationenaustausches war in diesem Falle jedoch um den Faktor 4 größer. Die praktischen Auswirkungen auf anwendungstechnisch relevante Produkteigenschaften werden aus den bohrtechnischen Werten ersichtlich und sind im Abschnitt 6.5.4., Tab. 21 dargestellt.

6.4.5. Fließgrenzenmessungen zur Bestimmung des Chemischen Aktivierungsgrades CAG

Auf der Grundlage der Bedingungen des TAG = 100% wurden nun von jeder Lagerstätte Aktivierungsreihen zur Ermittlung des Aktivierungsoptimums, gleichbedeutend mit dem CAG = 100%, gemessen.

Das iterative Vorgehen führte dazu, dass die Aktivierungsreihen der einzelnen Lagerstätten hinsichtlich ihrer Skalierung der Sodazugabe nicht identisch sind, sondern den Erkenntnissen jeweils vorangegangener Messungen folgten. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 13.1 bis 13.6 und Diagrammen 31.1 bis 31.6 dargestellt.

Bezeichnung der Probe:		V 2 / 2,0-3	V 2 / 2,5-3	V 2 / 3,0-3	V 2 / 3,1-3	V 2 / 3,2-3	V 2 / 3,3-3	V 2 / 3,4-3	V 2 / 3,5-3	V 2 / 3,6-3	V 2 / 3,7-3	V 2 / 3,8-3	V 2 / 3,9-3	V 2 / 4,0-3	V 2 / 4,5-3	V 2 / 5,0-3	V 2 / 6,0-3
Aktivierung	m% Soda	2,0	2,5	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9	4,0	4,5	5,0	6,0
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	28,66	28,80	28,96	29,01	28,95	28,81	28,76	28,40	28,86	28,61	28,51	28,67	29,13	28,90	28,58	28,22
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm															
Rührzeit	min	20															
Quellzeit		> 21 Tage															
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300															
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,70	4,70	4,80	4,82	4,75	4,83	4,77	4,97	4,73	4,83	4,78	4,77	4,81	4,88	4,76	4,85
Sande > 0,075 mm	m%	6,06	5,94	3,94	3,58	4,98	3,42	4,52	0,68	3,96	3,52	4,36	4,66	3,82	2,34	4,80	3,00
pH Wert vor Naßabsiebung < 0,075 mm		8,21	8,38	8,48	8,50	8,54	8,52	8,54	8,56	8,71	8,69	8,74	8,75	8,78	8,84	9,01	9,11
pH Wert, nach Naßabsiebung < 0,075 mm		8,34	8,58	8,67	8,68	8,64	8,66	8,77	8,66	8,77	8,64	8,66	8,81	8,77	8,82	9,06	9,12
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10															
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300															
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40															
Fließgrenze (Pa)	M01	9,39	21,65	29,06	29,46	29,58	29,92	30,61	28,51	29,77	30,57	30,22	31,77	29,87	30,15	28,39	21,67
	M02	8,91	20,03	28,21	28,90	29,81	29,85	29,48	32,55	29,43	30,19	29,19	27,95	29,92	27,98	28,27	20,85
	M03		18,09	27,72	28,52	27,42	29,35	30,43	31,09	30,79	29,30	29,95	30,90	29,25	26,34	28,06	18,95
	M04						29,49	30,02	29,64	30,10	31,26	28,24		28,42	28,52	26,44	
	M05										32,94	30,41		29,82	27,57		
	M06										30,86				29,09		
	M07										29,55						
	M08										32,56						
	M09										31,96						
	M10										31,52						
	x̄		9,15	19,92	28,33	28,96	28,94	29,65	30,13	30,45	30,02	31,07	29,60	30,21	29,46	28,28	27,79
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	1,95	4,24	5,90	6,01	6,09	6,14	6,31	6,13	6,35	6,43	6,19	6,34	6,13	5,79	5,84	4,22

Tab. 13.1 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Agheria“ (V2)

Bezeichnung der Probe:		V 3 / 1,5-3	V 3 / 2,0-3	V 3 / 2,2-3	V 3 / 2,4-3	V 3 / 2,5-3	V 3 / 2,6-3	V 3 / 2,7-3	V 3 / 2,8-3	V 3 / 2,9-3	V 3 / 3,0-3	V 3 / 3,1-3	V 3 / 3,2-3	V 3 / 3,5-3	V 3 / 4,0-3
Aktivierung	m% Soda	1,5	2,0	2,2	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,5	4,0
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	29,98	28,71	28,44	28,97	28,60	28,79	28,42	28,67	28,69	29,09	28,84	28,66	28,92	28,58
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm													
Rührzeit	min	20													
Quellzeit		> 21 Tage													
Drehzahl Rührer unter Last	Umin ⁻¹	20.000 ± 300													
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Nasssiebung < 0,075 mm	m%	4,95	4,87	4,93	4,93	4,94	4,91	4,99	4,90	4,94	4,91	4,87	4,97	4,94	4,90
Sande > 0,075 mm	m%	0,98	2,53	1,40	1,36	1,16	1,82	0,13	2,03	1,14	1,77	2,60	0,61	1,19	2,05
pH Wert, nach Naßabsiebung < 0,075 mm		8,38	8,51	8,57	8,66	8,62	8,80	8,69	8,79	8,69	8,87	8,83	8,67	8,89	9,11
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10													
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300													
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40													
Fließgrenze (Pa)	M01	3,11	5,28	6,27	7,00	6,84	6,39	7,38	7,21	7,36	6,61	8,16	7,51	7,21	7,24
	M02	3,21	5,13	5,96	6,87	6,46	6,23	6,97	6,45	6,69	6,90	7,19	7,56	7,15	6,97
	M03	3,20	4,82	6,47	6,82	6,74	5,70	7,11	6,34	7,03	6,28	7,29	7,73	6,66	6,85
	M04	3,27	4,53	6,19	7,26	6,63	5,45	6,99	6,38	6,54		7,68	7,59	6,39	6,19
	M05	2,96	4,86	6,07	6,30	6,53	5,73	6,74	6,15	6,69		7,67	7,54	6,45	6,33
	M06											7,98			
	M07											7,98			
	M08											7,98			
	M09											7,98			
	M10											7,98			
	x ⁻											7,98			
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	0,64	1,01	1,26	1,39	1,34	1,20	1,41	1,33	1,39	1,34	1,54	1,53	1,37	1,37

Tab. 13.2 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Asprovounalo“ (V3)

Bezeichnung der Probe:		V 4 / 1,5-3	V 4 / 2,6 -3	V 4 / 3,0-3	V 4 / 3,4-3	V 4 / 4,0-3	V 4 / 4,5-3	V 4 / 5,0-3	V 4 / 5,1-3	V 4 / 5,2-3	V 4 / 5,3-3	V 4 / 5,4-3	V 4 / 5,5-3	V 4 / 5,6-3	V 4 / 5,7-3	V 4 / 5,8-3	V 4 / 5,9-3	V 4 / 6,0-3
Aktivierung	m% Soda	1,5	2,6	3,0	3,4	4,0	4,5	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	28,72	29,33	29,42	29,30	29,80	29,53	29,20	29,29	29,49	29,64	29,51	29,62	29,50	29,32	29,41	29,08	29,23
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer, z.T Dissolver 30 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm																
Rührzeit	min	20																
Quellzeit		> 21 Tage																
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300																
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,87	4,83	4,84	4,97	4,97	4,98	4,98	4,77	4,77	4,76	4,76	4,74	4,76	4,78	4,74	4,78	4,77
Sande > 0,075 mm	m%	2,6	3,4	3,2	0,6	0,6	0,4	0,4	4,6	4,6	4,8	4,8	5,2	4,8	4,4	5,2	4,4	4,6
pH Wert, nach Naßabsiebung < 0,075 mm		8,63	9,05	9,30	9,32	9,32	9,45	9,55	9,59	9,48	9,47	9,56	9,55	9,59	9,63	9,63	9,82	9,96
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10																
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300																
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40																
Fließgrenze (Pa)	M01	45,64	48,85	49,20	51,40	51,41	59,45	64,87	62,40	65,51	66,41	65,84	58,56	69,31	70,13	66,68	69,79	64,96
	M02	47,03	46,62	48,15	54,12	52,72	60,16	64,48	61,22	57,62	61,40	66,91	66,57	68,66	70,78	66,67	67,97	68,96
	M03	43,67	48,31	50,03	54,18	56,02	54,44	64,69	64,59	60,77	64,99	62,12	63,77	67,02	70,56	65,06	69,95	67,71
	M04					57,58	63,84			66,11	67,68	66,68	64,58	66,61	69,09	69,60	61,80	
	M05					54,60	60,40			63,58	63,68	64,17	69,05	67,26	67,17	69,71	69,02	
	M06						63,63						64,6					
	M07						62,93						70,16					
	M08						63,31						68,93					
	M09						62,53						69,49					
	M10						63,37											
	x ⁻		45,45	47,93	49,13	53,23	54,47	61,40	64,68	62,74	62,72	64,83	65,14	66,19	67,77	69,55	67,54	67,71
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	9,3	9,9	10,2	10,7	11,0	12,3	13,0	13,2	13,1	13,6	13,7	14,0	14,2	14,5	14,2	14,2	14,1

Tab. 13.3 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Heidenkam“ (V4)

Bezeichnung der Probe:		V 5 / 2,5-3	V 5 / 3,0-3	V 5 / 3,5-3	V 5 / 4,0-3	V 5 / 4,3-3	V 5 / 4,4-3	V 5 / 4,5-3	V 5 / 4,6-3	V 5 / 4,7-3	V 5 / 4,8-3	V 5 / 5,0-3	V 5 / 5,5-3
Aktivierung	m% Soda	2,5	3,0	3,5	4,0	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	5,0	5,5
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	26,69	26,76	26,92	27,02	27,21	26,93	27,12	26,97	27,17	27,07	27,13	27,13
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm											
Rührzeit	min	20											
Quellzeit		> 21 Tage											
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300											
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,69	4,70	4,73	4,79	4,68	4,78	4,76	4,88	4,88	4,89	4,48	4,98
Sande > 0,075 mm	m%	6,20	6,00	5,40	4,20	6,40	4,40	4,80	2,40	2,40	2,20	10,40	0,40
pH Wert, nach Naßabsiebung < 0,075 mm		9,00	9,04	9,38	9,45	9,46	9,48	9,50	9,47	9,51	9,40	9,62	9,62
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10											
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300											
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40											
Fließgrenze (Pa)	M01	13,05	19,06	19,95	23,05	27,22	29,31	30,60	30,10	32,60	28,90	25,63	27,76
	M02	13,57	18,53	22,50	24,90	27,78	26,95	28,11	30,21	31,29	29,88	25,09	27,87
	M03	14,10	19,31	23,11	23,56	26,49	29,96	29,98	30,08	31,52	29,37	24,74	28,06
	M04	14,24	17,66	21,31	24,13	25,70	26,86	29,09	29,96	29,21	29,13	23,66	24,82
	M05	15,06	19,90	19,76	24,05	25,45		26,31	29,79	30,08	28,57	27,23	28,23
	x ⁻	14,00	18,89	21,33	23,94	26,53	28,27	28,82	30,03	30,94	29,17	25,27	27,35
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	2,99	4,02	4,51	5,00	5,67	5,91	6,05	6,15	6,34	5,97	5,64	5,49

Tab. 13.4 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Enghausen“ (V5)

Bezeichnung der Probe:		V 6 / 3,7-3	V 6 / 4,1-3	V 6 / 4,5-3	V 3 / 5,0-3	V 6 / 5,5-3	V 6 / 5,6-3	V 6 / 5,7-3	V 6 / 5,8-3	V 6 / 5,9-3	V 6 / 6,0-3	V 6 / 6,1-3	V 6 / 6,2-3	V 6 / 6,3-3	V 6 / 6,4-3	V 6 / 6,5-3	V 6 / 7,0-3
Aktivierung	m% Soda	3,7	4,1	4,5	5,0	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	7,0
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	33,23	32,75	33,20	32,91	33,94	33,94	33,76	33,90	33,67	32,66	33,63	33,78	33,72	33,58	33,43	33,47
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer, z.T. Dissolver 30 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm															
Rührzeit	min	20															
Quellzeit		> 21 Tage															
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300															
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	5,20	4,98	4,82	4,98	4,93	4,95	4,94	4,97	4,92	4,92	4,89	4,93	4,91	4,94	4,97	4,96
Sande > 0,075 mm	m%	n.b.	0,40	3,60	0,40	1,40	1,00	1,20	0,60	1,60	1,60	2,20	1,40	1,80	1,20	0,60	0,80
pH Wert, nach Naßsiebung < 0,075 mm		9,02	9,16	9,32	9,42	9,38	9,36	9,41	9,40	9,26	9,40	9,45	9,45	9,43	9,51	9,54	9,61
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10															
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300															
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40															
Fließgrenze (Pa)	M01	54,67	55,13	53,96	61,05	61,33	65,53	66,03	67,58	69,28	74,24	66,13	68,87	65,08	66,46	61,12	56,96
	M02	41,23	50,33	55,18	63,44	63,36	58,29	67,74	63,75	62,29	73,67	62,54	67,65	65,06	60,62	61,69	58,21
	M03	55,57	57,81	53,01	62,54	67,37	65,64	68,00	64,24	68,45	72,01	68,55	65,31	66,81	57,36	63,17	55,70
	M04	50,34			61,23	66,60	67,42	68,26	66,17	70,60		72,85	68,14		69,69		
	M05	54,80			61,36	65,34	65,52	67,31	67,93				68,75		62,97		
	M06	58,66							70,42								
	M07	59,41							69,39								
	M08	55,27							75,84								
	M09								77,91								
	x̄		55,53	54,42	54,05	61,92	64,80	66,03	67,47	69,25	69,44	73,31	69,18	67,74	65,65	64,94	61,99
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	10,68	10,93	11,21	12,43	13,14	13,34	13,66	13,93	14,11	14,90	14,15	13,74	13,37	13,14	12,47	11,48

Tab. 13.5 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Serra Narbonis“ (V6)

Bezeichnung der Probe:		V 7 / 2,0-3	V 7 / 2,5-3	V 7 / 3,0-3	V 7 / 3,5-3	V 7 / 4,0-3	V 7 / 4,5-3	V 7 / 4,6-3	V 7 / 4,8-3	V 7 / 4,9-3	V 7 / 5,0-3	V 7 / 5,5-3	V 7 / 6,0-3	V 7 / 7,0-3
Aktivierung	m% Soda	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	4,6	4,8	4,9	5,0	5,5	6,0	7,0
Wassergehalt aktivierter Bentonit	m%	29,41	29,86	32,64	32,40	32,52	32,59	33,24	33,27	31,64	32,54	32,69	32,48	31,64
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm												
Rührzeit	min	20												
Quellzeit		> 21 Tage												
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300												
berechnete Suspensionskonzentration	m%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Suspensionskonzentration nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,71	4,69	4,66	4,68	4,71	4,69	4,49	4,72	4,78	4,57	4,61	4,62	4,73
Sande > 0,075 mm	m%	5,80	6,20	6,80	6,40	5,80	6,20	10,20	5,60	4,40	8,60	7,80	7,60	5,40
pH Wert, nach Naßabsiebung < 0,075 mm		8,83	9,08	9,27	9,39	9,62	9,65	9,63	9,65	9,65	9,62	9,70	9,71	9,8
Rührzeit vor der Messung	min	5 min vor M01 und 1 min vor M02 ... M10												
Drehzahl Rührer unter Last	U min ⁻¹	20.000 ± 300												
Überführungszeit Rührbehälter - RS 600	s	30 ... 40												
Fließgrenze (Pa)	M01	21,40	23,03	21,22	23,17	24,21	26,40	25,39	23,73	26,24	27,21	26,99	24,99	22,09
	M02	20,51	20,96	22,88	24,14	23,00	25,64	24,31	26,71	27,53	28,23	26,45	24,37	25,13
	M03	19,65	22,55	21,15	24,00	25,84	25,08	23,19	26,55	26,66	28,23	26,56	25,64	25,73
	M04	21,74	22,93	22,02	23,52	25,12	25,19	24,67	28,99	26,87	26,61	26,78	24,81	
	M05	21,08	22,65	23,06	23,19		25,57	23,30				26,23	24,75	
	x ⁻	20,88	22,42	22,07	23,60	24,54	25,56	24,17	26,50	26,82	27,57	26,60	24,91	24,32
spezifische Fließgrenze	Pa · g ⁻¹	4,43	4,78	4,74	5,04	5,21	5,45	5,38	5,61	5,61	6,03	5,77	5,39	5,14

Tab. 13.6 Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Monte Is Casteddu“ (V7)

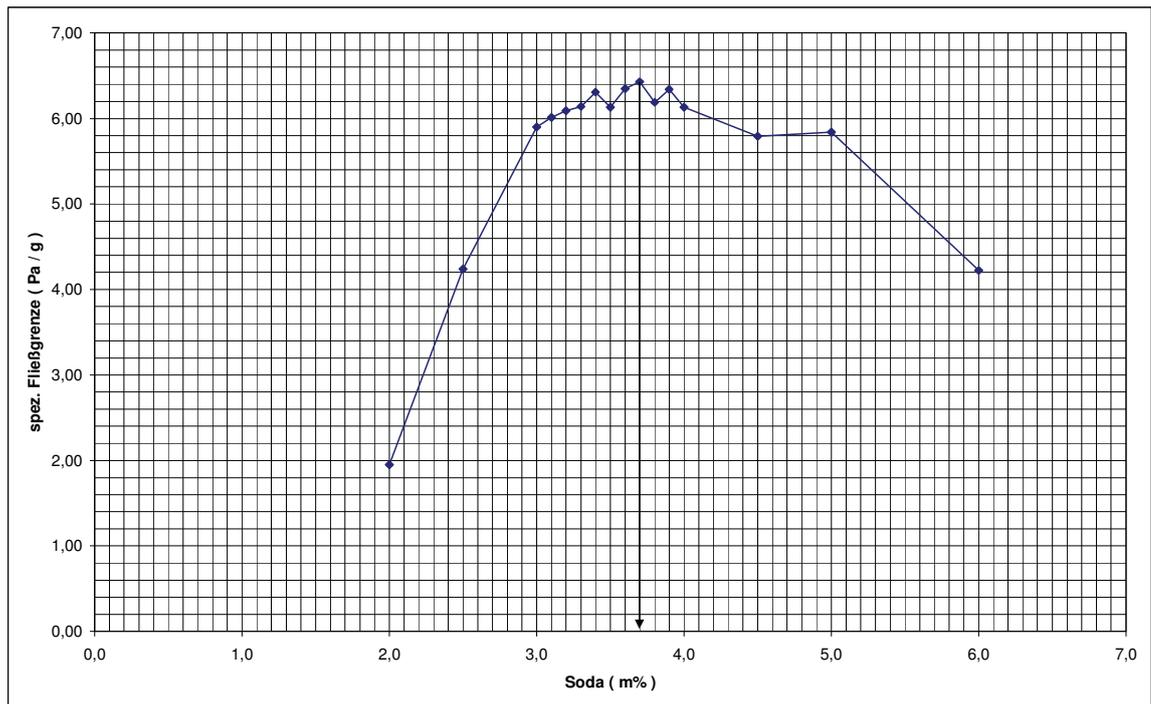


Abb. 31.1 Bestimmung des CAG = 100% für „Agheria“ (V2)

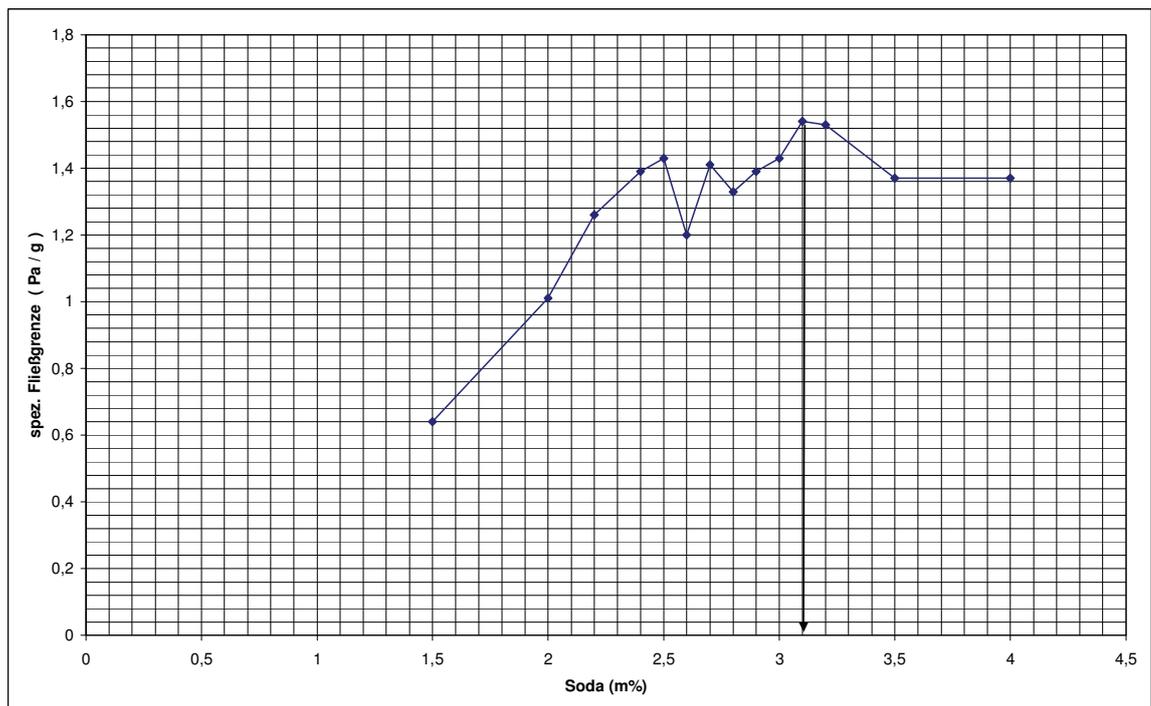


Abb. 31.2 Bestimmung des CAG = 100% für „Asprovounalo“ (V3)

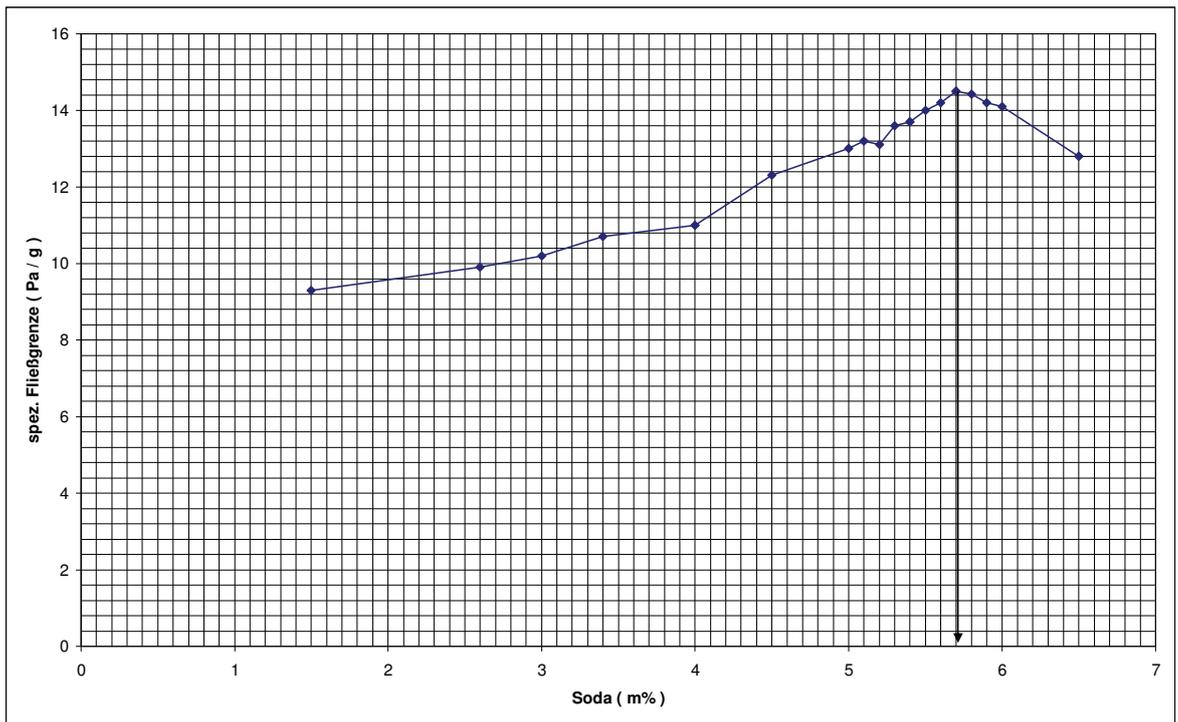


Abb. 31.3 Bestimmung des CAG = 100% für „Heidenkam“ (V4)

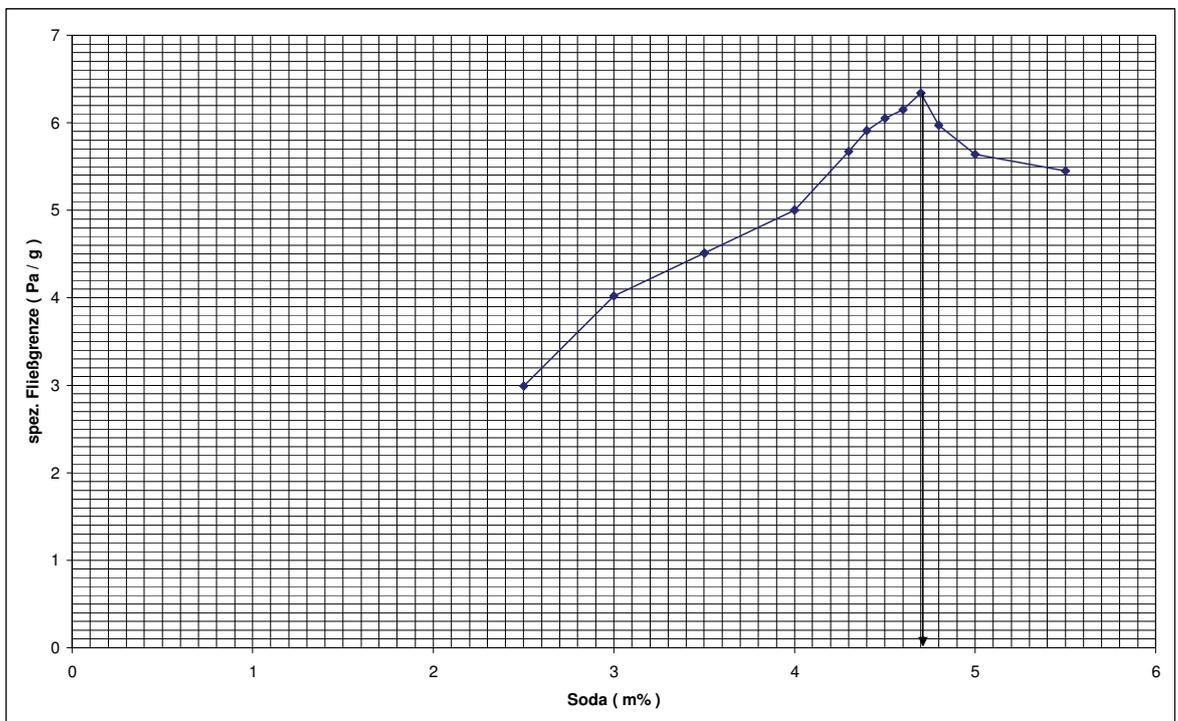


Abb. 31.4 Bestimmung des CAG = 100% für „Enghausen“ (V5)

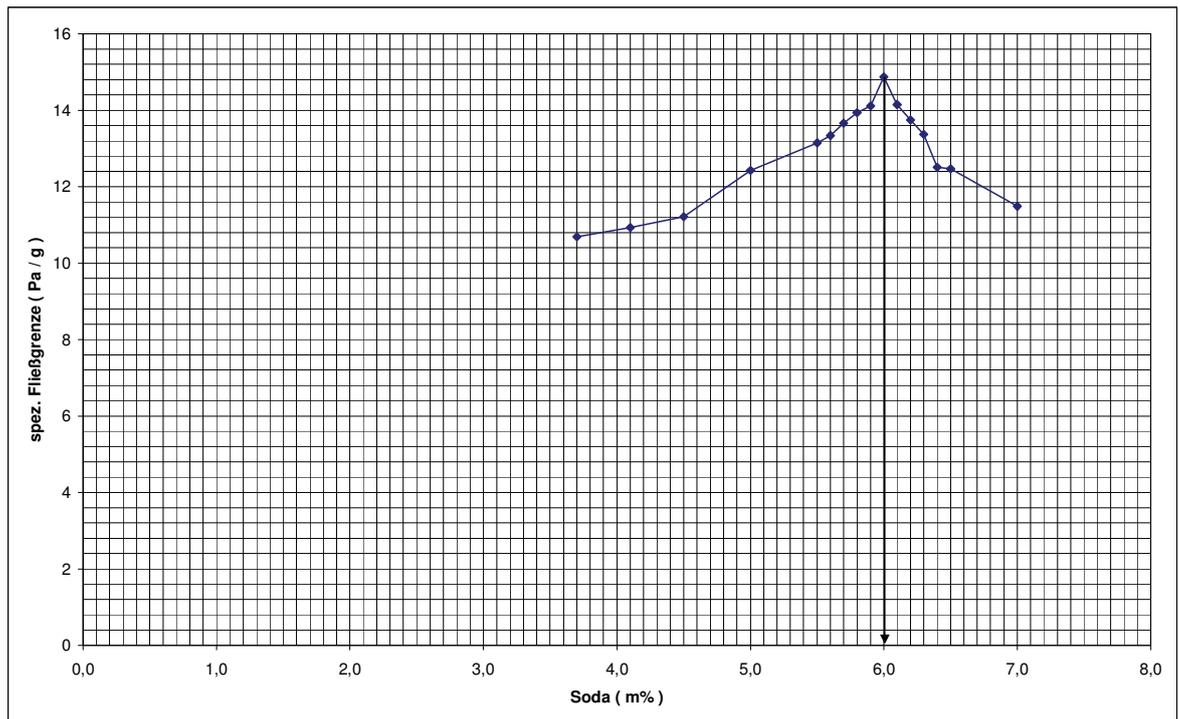


Abb. 31.5 Bestimmung des CAG = 100% für „Serra Narbonis“ (V6)

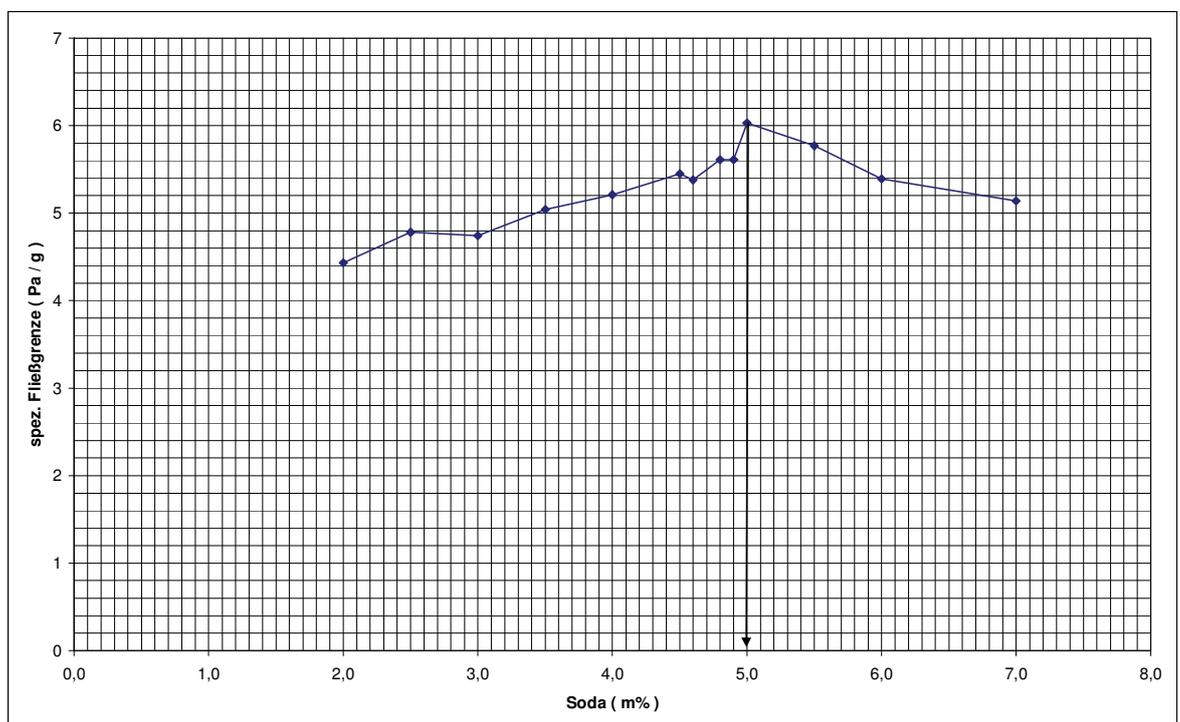


Abb. 31.6 Bestimmung des CAG = 100% für „Monte Is Casteddu“ (V7)

6.4.5.7. Stochastische Analyse

Nach der Bestimmung des CAG = 100% war zu ermitteln, wie hoch die Abweichung der Sodadosierung vom ermittelten Optimum sein darf, die nach der Häufigkeitsverteilung ähnliche Messwerte erwarten lässt.

Zunächst wurde für jede Aktivierungsstufe -definiert durch eine prozentuale Sodadosierung auf den bei 150 °C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bentonit- der Mittelwert \bar{x} der Fließgrenze τ_0 , die Varianz s^2 und die Standardabweichung s berechnet.

In einem zweiten Schritt wurden aus diesen einzelnen Standardabweichungen eine der jeweiligen Lagerstätte zuzuordnende mittlere Standardabweichung gebildet und diese prozentual ins Verhältnis zum Mittelwert aller berechneten spezifischen Fließgrenzen dieser Lagerstätte gesetzt.

Die Ergebnisse wurden für die Milos- Bentonite (V2) und (V3) in Tab.14.1, für die bayerischen Bentonite (V4) und (V5) in Tab.14.2 und für die sardischen Bentonite (V6) und (V7) in Tab. 14.3 zusammen gefasst.

Tagebau "Agheria" (V2)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	Quotient (s / \bar{x}) %
2,5	67,6	19,92	2,12	1,46	7,3
3,0	81,1	28,33	0,31	0,56	2,0
3,1	83,8	28,96	0,15	0,39	1,4
3,2	86,5	28,94	1,16	1,05	3,6
3,3	89,2	29,65	0,06	0,24	0,8
3,4	91,9	30,13	0,19	0,44	1,5
3,5	94,6	30,45	2,30	1,52	5,0
3,6	97,3	30,02	0,25	0,50	1,7
3,7	100,0	31,07	1,32	1,15	3,7
3,8	102,7	29,60	0,64	0,80	2,7
3,9	105,4	30,21	2,67	1,17	3,9
4,0	108,1	29,46	0,33	0,57	1,9
4,5	121,6	28,28	1,43	1,20	4,2
5,0	135,1	27,79	0,62	0,79	2,8
6,0	162,2	20,49	1,30	1,14	5,6
\bar{x}		28,22		0,87	3,2

Tagebau "Asprovounalo" (V3)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	Quotient (s / \bar{x}) %
1,5	48,4	3,15	0,01	0,10	3,2
2,0	64,5	4,92	0,07	0,26	5,3
2,2	71,0	6,19	0,03	0,17	2,8
2,4	77,4	6,85	0,10	0,32	4,7
2,5	80,6	6,64	0,02	0,14	2,1
2,6	83,9	5,90	0,12	0,35	5,9
2,7	87,1	7,04	0,04	0,20	2,8
2,8	90,3	6,51	0,13	0,36	5,5
2,9	93,5	6,86	0,09	0,30	4,4
3,0	96,8	6,60	0,06	0,24	3,6
3,1	100,0	7,52	0,07	0,26	3,5
3,2	103,2	7,64	0,01	0,10	1,3
3,5	112,9	6,77	0,12	0,35	5,2
4,0	129,0	6,72	0,16	0,32	4,8
\bar{x}		6,38		0,25	3,9

Tab. 14.1 Statistische Auswertung Milos- Bentonite (V2) und (V3)

Tagebau "Heidenkam" (V4)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	Quotient (s / \bar{x}) %
1,5	26,3	45,45	1,9	1,38	3,0
2,6	45,6	47,93	0,9	0,95	2,0
3,0	52,6	49,13	0,59	0,77	1,6
3,4	59,6	53,23	1,68	1,34	2,5
4,0	70,2	54,47	4,9	2,21	4,1
4,5	78,9	61,40	6,08	2,47	4,0
5,0	87,7	64,68	0,03	0,17	0,3
5,1	89,5	62,74	1,95	1,40	2,2
5,2	91,2	62,72	9,97	3,16	5,0
5,3	93,0	64,83	4,75	2,18	3,4
5,4	94,7	65,14	3,21	1,79	2,8
5,5	96,5	66,19	12,41	3,52	5,3
5,6	98,2	67,77	1,06	1,03	1,5
5,7	100,0	69,55	1,75	1,32	1,9
5,8	101,8	67,54	3,32	1,82	2,7
5,9	103,5	67,71	9,21	3,03	4,5
6,0	105,3	67,21	2,79	1,68	2,5
6,5	114,0	60,84	0,001	0,03	0,1
\bar{x}		61,03		1,68	2,7

Tagebau "Enghausen" (V5)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	Quotient (s / \bar{x}) %
2,5	53,2	14,00	0,46	0,68	4,9
3,0	63,8	18,89	0,57	0,75	4,0
3,5	74,5	21,33	1,78	1,33	6,2
4,0	85,1	23,94	0,38	0,62	2,6
4,3	91,5	26,53	0,88	0,94	3,3
4,4	93,6	28,27	1,39	1,18	4,9
4,5	95,7	28,82	2,27	1,51	5,2
4,6	97,9	30,03	0,02	0,14	0,5
4,7	100,0	30,94	1,39	1,18	3,8
4,8	102,1	29,17	0,20	0,45	1,5
5,0	106,4	25,27	1,38	1,17	4,6
5,5	117,0	27,35	1,62	1,27	4,6
\bar{x}		25,38		0,94	3,9

Tab. 14.2 Statistische Auswertung bayerische Bentonite (V4) und (V5)

Tagebau "Serra Narbonis" (V6)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	Quotient
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	(s / \bar{x}) %
3,7	61,7	55,53	5,43	2,33	4,2
4,1	68,3	54,42	9,57	3,09	5,7
4,5	75,0	54,05	0,79	0,89	1,7
5,0	83,3	61,92	0,85	0,92	1,5
5,5	91,7	64,80	4,85	2,20	3,4
5,6	93,3	66,03	0,65	0,81	1,2
5,7	95,0	67,47	0,61	0,78	1,2
5,8	96,7	69,25	7,70	2,77	4,0
5,9	98,3	69,44	0,47	0,69	1,0
6,0	100,0	73,31	0,89	0,94	1,6
6,1	101,7	76,52	14,05	3,75	5,6
6,2	103,3	76,74	1,67	1,29	1,9
6,3	105,0	65,65	0,67	0,84	1,3
6,4	106,7	63,42	18,66	4,24	6,7
6,5	108,3	61,99	0,75	0,88	1,4
7,0	116,7	56,96	1,05	1,02	1,8
\bar{x}		64,84		1,71	2,7

Tagebau "Monte Is Casteddu" (V7)					
Aktivierungsstufe	CAG	Mittelwert τ	Varianz	Standardabweichung	Quotient
m% Soda	%	\bar{x} Pa	s^2	s	(s / \bar{x}) %
2,0	40,0	20,88	0,54	0,73	3,5
2,5	50,0	22,42	0,57	0,75	3,3
3,0	60,0	22,07	0,64	0,63	2,9
3,5	70,0	23,60	0,16	0,40	1,7
4,0	80,0	24,54	1,13	1,06	4,3
4,5	90,0	25,58	0,22	0,47	1,8
4,6	92,0	24,17	0,70	0,84	3,5
4,8	96,0	26,75	3,48	1,87	7,1
4,9	98,0	26,82	0,22	0,47	1,8
5,0	100,0	27,57	0,48	0,69	2,5
5,5	110,0	26,60	0,07	0,26	1,0
6,0	120,0	24,91	0,17	0,41	1,7
7,0	140,0	24,32	1,89	1,37	5,6
\bar{x}		24,63		0,77	3,1

Tab. 14.3 Statistische Auswertung sardische Bentonite (V6) und (V7)

Ist nun die Fließgrenze ein korrespondierender Ausdruck für den jeweiligen CAG, dann muß auch deren prozentuale Standardabweichung auf die dem CAG zu Grunde liegende Sodamenge übertragbar sein.

Die Übersicht in Tab. 15 zeigt, dass die Toleranzen der Sodadosierung mit für produktionstechnische Verhältnisse anzunehmenden $\pm 0,2\%$ - Punkten zum jeweiligen Aktivierungsoptimum für die drei untersuchten Förderregionen allgemein gültig und lagerstättenunabhängig ist.

Förderregion		Aktivierungs- Optimum gemäß Fließgrenzen- Bestimmungen	Standard- abweichung der Fließgrenzen- bestimmungen (Mittelwert aus allen Aktivierungs- Stufen)	Quotient (s / x^-)	Abweichung vom Aktivierungs- Optimum (Sp. 1 x Sp. 4 / 100)	resultierendes Intervall für die optimale Aktivierung (Sp. 1 \pm Sp. 4)
		(m% Soda)	(s)	(%)	(% - Punkte)	(m% Soda)
	Spalte	1	2	3	4	5
Milos	"Agheria"	3,7	0,87	3,2	0,13	3,57 - 3,83
	"Asprovounalo"	3,1	0,25	3,9	0,12	2,98 - 3,22
Bayern	"Heidenkam"	5,7	1,68	2,7	0,16	5,54 - 5,86
	"Enghausen"	4,7	0,95	3,9	0,18	4,52 - 4,88
Sardinien	"Serra Narbonis"	6,0	1,71	2,7	0,16	5,84 - 6,16
	"Monte Is Casteddu"	5,0	0,77	3,1	0,16	4,84 - 5,16

Tab. 15 Übersicht der statistischen Auswertung

6.4.6. Beweisführung zur 1. Arbeitshypothese

6.4.6.1. Beweisführung zur 1. Behauptung

Die erzielten Untersuchungsergebnisse erlauben eine positive Antwort auf die Frage nach der richtigen Sodadosierung im industriellen Aktivierungsprozeß. Mit der Definition des TAG und des CAG, den ermittelten maschinen- und prozesstechnischen Parametern der Aktivierung und der Vorstellung eines neuen Lösungsansatzes über die Bestimmung der Fließgrenzen mit einem Rheometer der modernsten Bauart kann das Aktivierungsoptimum einer Lagerstätte eindeutig bestimmt werden.

Dabei soll nicht verkannt werden, dass methodische Verbesserungen notwendig sind.

1. Es bleibt künftigen Untersuchungen vorbehalten, eine geeignetere Methode zur Aufbereitung des Rohbentonites und der Probeteilung zu entwickeln und homogeneres Rohgut für die Aktivierungen bereit zu stellen, z.B. durch die Erzeugung eines Feingranulates < 0,5 mm.
2. Die Aufgabe der Suspensionsmenge auf die Platte des Rheometers muß apparatetechnisch standardisiert werden.
3. Es ist zwingend erforderlich, die Software RheoWin so anzupassen, dass durch die zeitliche Verkürzung der Messwertaufnahme mehr Messpunkte für die Berechnung der Tangente des zweiten Kurvenastes zur Verfügung stehen und damit gleichzeitig der Endpunkt des Gel- Sol- Überganges eindeutiger sichtbar gemacht wird.

6.4.6.2. Beweisführung zur 2. Behauptung

Es wurden beispielhaft bei Bentoniten aus jeweils einer der drei betrachteten Förderregionen Mischungen hergestellt aus unter- bzw. überaktivierten Proben, die in ihrer Summe immer dem CAG = 100 (%) der jeweiligen Lagerstätte entsprachen. Die Einzelproben waren stets bei einem TAG = 100 (%) aktiviert. Es konnte erwartet werden, dass es in mehrfach hoch gescherten Suspensionen mit entsprechend langer, mehrtägiger Reaktionszeit zu einer Fortsetzung des Kationenaustausches zwischen den unter- und überaktivierten Montmorilloniten und in der Folge zumindest zu einer weitestgehenden Annäherung an die Werte des CAG = 100 (%) kommt.

Die Messergebnisse folgten dieser Erwartung jedoch nicht, wie den Tab. 16.1 bis 16.3. und Abb. 32.1 bis 32.3 zu entnehmen ist. Es musste vielmehr festgestellt werden, dass die spezifischen Fließgrenzen der Mischungen das bei optimaler Aktivierung erzielbare Maximum signifikant verfehlen. Besonders deutlich sind die negativen Abweichungen dort, wo versucht wurde, eine Verteilung der unterschiedlichen chemischen Aktivierungsgrade zu imitieren, wie sie im Produktionsprozeß auftreten kann, insbesondere auch bei der „Feldaktivierung“. Aus Verfügbarkeitsgründen des Probematerials konnte die jeweils gewählten Mischungspaare aus über- und unteraktivierten Proben im Vergleich der drei Lagerstätten nur annähernd gleich gestaltet werden.

TAG - Mischversuche V2 " Agheria "														
Zielgröße der Aktivierung = Optimum	m% Soda	3,7												
Zusammensetzung der Mischungen		Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	
				2,0 10,0	78,8 21,2	2,5 6,0	65,7 34,3	3,1 4,5	57,2 42,8	3,6 3,8	50,0 50,0	3,7 100,0		Rohbentonit
Rührertyp und -behälter Rührzeit Drehzahl Rührer unter Last	min U·min ⁻¹	Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm 20 20000 ± 300												
Suspensionskonzentration, nach Naßsiebung < 0,075 mm	m%	4,82		4,94		4,98		4,96		4,99		4,90		
pH - Wert Temperatur	°C	8,40 22,4		8,45 22,0		8,47 21,9		8,41 22,2		8,43 22,2		8,41 22,4		
Fließgrenze (Pa)	M01	22,74		25,92		28,68		29,93		31,57		23,49		
	M02	22,47		25,86		28,95		29,44		31,24		24,60		
	M03	23,38		25,25		28,15		28,98		32,49		23,99		
	M04	23,40		25,68		28,85		29,06		32,83		23,65		
	M05	23,25		25,36		29,30		29,53		34,52		23,69		
	x ⁻	23,05		25,61		28,79		29,39		32,53		23,88		
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	4,79		5,19		5,78		5,93		6,45		4,88		

Tab. 16.1 Mischversuche (V2) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG

TAG - Mischversuche V5 " Enghausen "													
Zielgröße der Aktivierung = Optimum	m% Soda	4,7											
Zusammensetzung der Mischungen		Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%
				1,5 6,0	28,9 71,1	2,0 5,5	22,9 77,1	2,5 4,8	3,1 96,9	4,6 4,8	50,0 50,0	4,7 100,0	
Rührertyp und -behälter Rührzeit Drehzahl Rührer unter Last	min U·min ⁻¹	Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm 20 20000 ± 300											
Suspensionskonzentration, nach Naßsiebung < 0,075 mm	%	4,83		4,82		4,87		5,00		4,88		4,78	
pH - Wert Temperatur	°C	9,98 22,4		9,99 22,4		9,86 22,4		9,83 22,5		9,51 22,5		9,62 22,5	
Fließgrenze (Pa)	M01	26,06		23,12		16,34		18,63		33,64		18,82	
	M02	25,93		22,89		16,27		18,59		32,07		18,44	
	M03	26,22		22,98		16,39		18,75		32,18		18,75	
	M04	23,49		22,91		16,40		19,40		31,97		19,41	
	M05	24,77		23,19		16,65		19,20		31,66		19,20	
	x ⁻	25,29		23,02		16,41		18,91		32,30		18,92	
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	5,24		4,77		3,37		3,78		6,62		3,96	

Tab. 16.2 Mischversuche (V5) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG

TAG - Mischversuche V6 " Serra Narbonis"														
Zielgröße der Aktivierung = Optimum	m% Soda	6,0												
Zusammensetzung der Mischungen		Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	Akt. stufe	Anteil m%	
				2,0 8,5	38,5 61,5	3,0 7,5	33,3 66,7	4,0 6,5	20,0 80,0	5,9 6,1	50,0 50,0	6,0 100,0		Rohbentonit
													2,0	4,0
													3,0	8,0
													4,0	10,0
													5,9	14,0
													6,0	20,0
													6,1	14,0
													6,5	10,0
													7,5	6,0
													8,5	4,0
Rührertyp und -behälter		Impellerrührer 25 mm Ø, Becherglas 1000 ml, Innen - Ø ca. 100 mm												
Rührzeit	min	20												
Drehzahl Rührer unter Last	U·min ⁻¹	20000 ± 300												
Suspensionskonzentration, nach Naßsiebung < 0,075 mm	%	4,99		4,70		5,39		4,96		4,92			4,94	
pH - Wert		9,74		9,84		9,85		9,86		9,36			9,78	
Temperatur	°C	22,5		22,4		22,5		22,7		22,6			22,7	
Fließgrenze (Pa)	M01	49,91		38,36		62,84		48,71		74,48			38,41	
	M02	45,29		38,58		66,00		50,82		72,27			43,02	
	M03	42,45		39,40		62,67		49,05		70,08			38,25	
	M04	43,94		36,62		65,86		54,24					44,91	
	M05	46,66		36,49		57,34		46,56					42,15	
	x ⁻	45,65		37,89		62,94		49,88		72,28			41,35	
spezifische Fließgrenze	Pa·g ⁻¹	9,16		8,07		11,69		10,06		14,69			8,37	

Tab. 16.3 Mischversuche (V6) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG

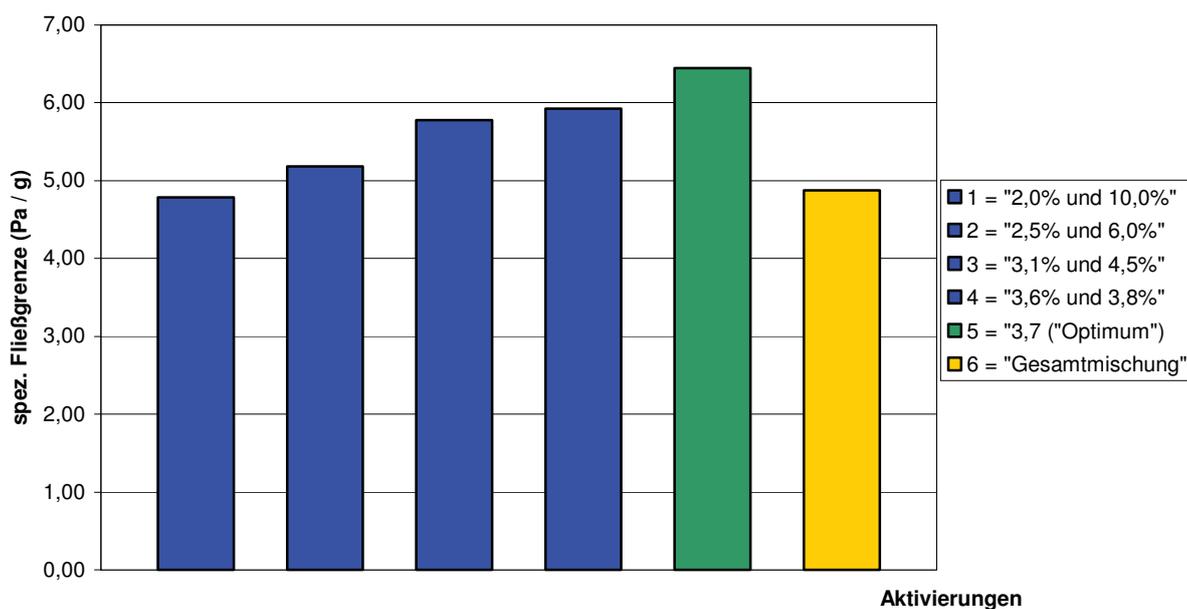


Abb. 32.1 Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Agheria“ (V2)

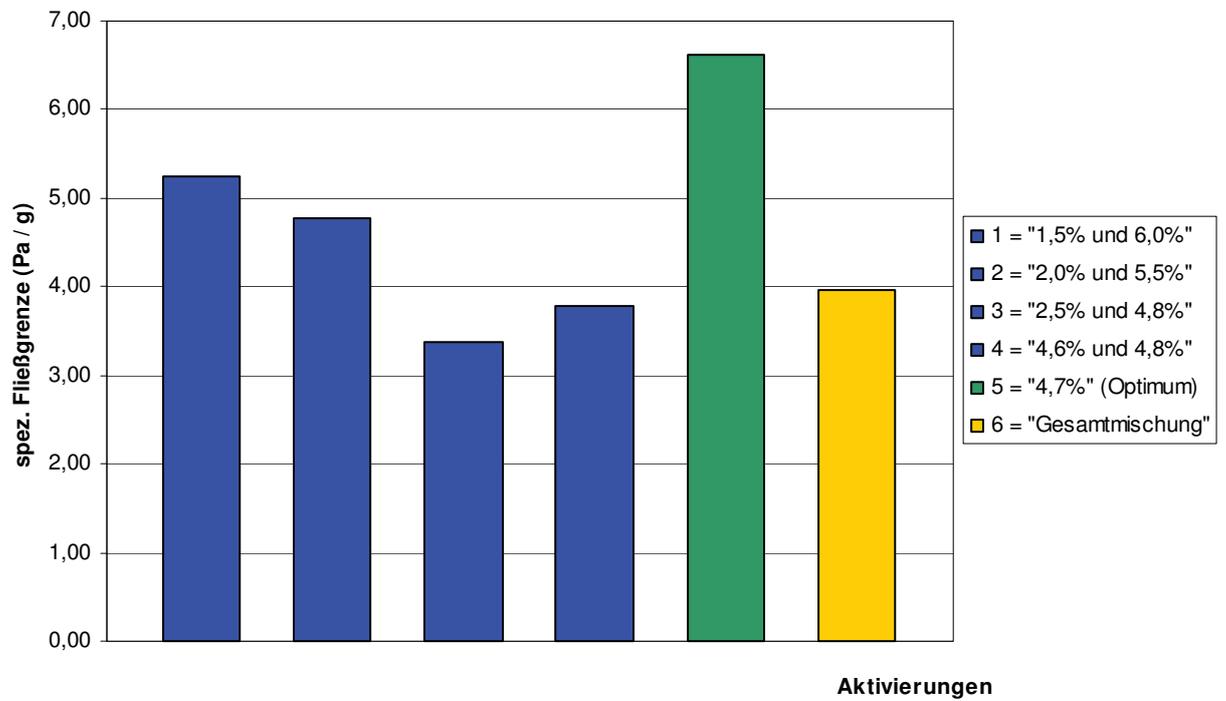


Abb. 32.2 Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Enghausen“ (V5)

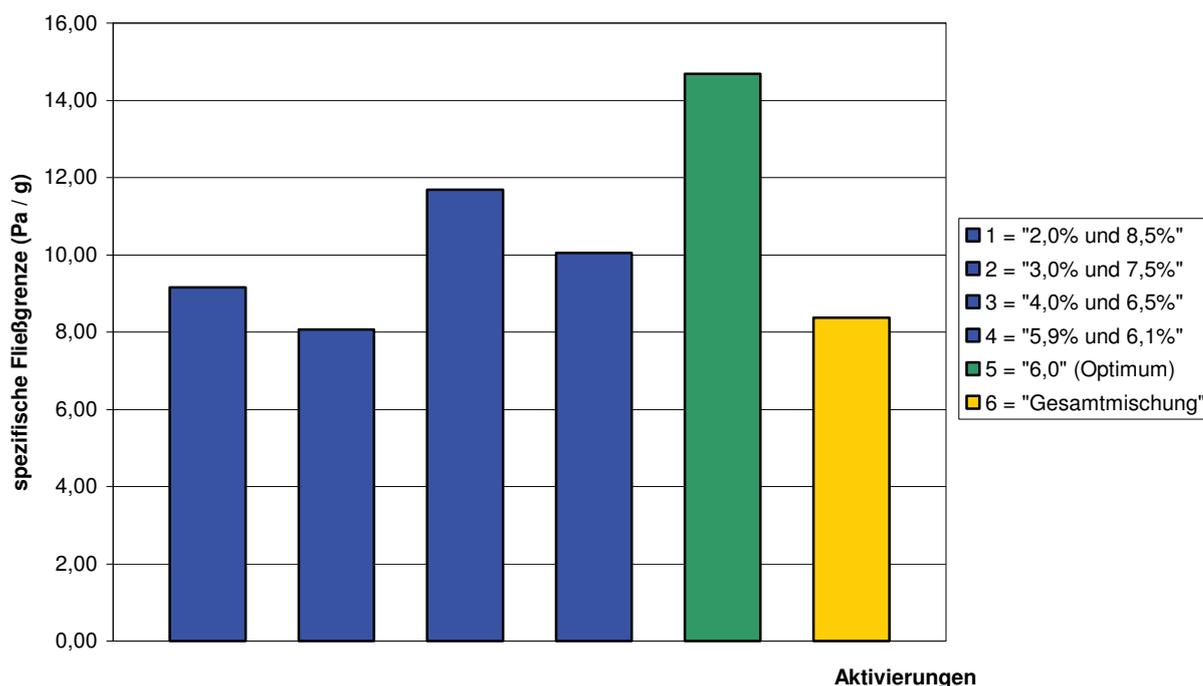


Abb. 32.3 Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Serra Narbonis“ (V6)

Dieses Verhalten hat praktische Konsequenzen: Es reicht auf der Herstellerseite nicht aus, nur die jeweils richtige Sodamenge zu dosieren und davon auszugehen, dass es bei der späteren Anwendung der aktivierten Bentonite zu einer Vervollständigung des Kationenaustausches kommt. Dies widerspricht auch nicht der in der Praxis gemachten Beobachtung einer sekundären „Nachaktivierung“, wie z.B. in der Gießerei, wo der Mischprozeß der Formsandaufbereitung auch einer nachträglichen Vermahlung gleich kommt, und durch die Wasserzugabe ein weiterer Kationenaustausch stattfinden kann. Bei Bau- und Bohrbentoniten ist eine Nachaktivierung durch sich verändernde rheologische Parameter während der Anwendung sogar unerwünscht. Vielmehr ist eine solche Nachaktivierung als Zeichen eines TAG \ll 100 % der primären Aufbereitung zu werten.

Die negativen Abweichungen vom erzielbaren Maximum sind nach den bisherigen Messungen offensichtlich lagerstättenunabhängig.

Die zweite Behauptung ist also dahingehend zu ergänzen, dass bereits der erste originäre Schritt der alkalischen Aktivierung grubenfeuchter Bentonite die Bedingungen des CAG = 100 (%) und des TAG = 100 (%) erfüllen und es somit einen Gleichzeitigkeitsfaktor = 1 geben muss, um ohne weitere Nachbehandlung das Maximum der Fließgrenze zu erzielen.

6.5. Die Abhängigkeit anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften von der Aktivierung

6.5.1. Die 2. Arbeitshypothese

„Die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften von aktivierten Bentoniten folgen der Aktivierungskurve“.

Zunächst wurde von der allgemeinen Überlegung ausgegangen, dass die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften der Bentonite in den betrachteten Einsatzgebieten auf den interaktiven Bindungskräften der Montmorillonitlamellen beruhen. Dem bei einer Lagerstätte ermittelten jeweiligen Maximalwert dieser Bindungskräfte sollte daher auch das jeweilige Maximum der Fließgrenze entsprechen und die anwendungstechnischen Eigenschaften der in den Abb. 31.1 bis 31.6 beschriebenen Abhängigkeit von der Aktivierung folgen.

Daraus wurden vier Ziele abgeleitet und versucht die Nachweise zu erbringen:

1. Die Produkteigenschaften einer Lagerstätte folgen unabhängig von ihrer konkreten Anwendungsbestimmung der Aktivierungskurve in dem Maße, dass die jeweiligen Optima übereinstimmen.
2. Eine technisch maximal mögliche Na^+ - Belegung als Ergebnis des $\text{CAG} = 100 (\%)$ und $\text{TAG} = 100 (\%)$ führt insgesamt zu einem höheren Niveau der anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften.
3. Aus dem höheren Niveau lassen sich Einsparungspotentiale bei den Anwendern von Aktivbentoniten ableiten.
4. Bisher lagerstättenbedingt als „Minderqualitäten“ eingestufte Bentonite könnten zu marktüblichen Standardprodukten aufgewertet werden.

Wichtig erschien zudem die Beantwortung der Frage, bei welcher Abweichung der dosierten Sodamenge vom lagerstättenbezogenen, latenten Na^+ - Bedarf überhaupt ins Gewicht fallende Änderungen auf die geforderten Produkteigenschaften von aktivierten Bentoniten auftreten.

Vorangestellt und bei der Interpretation der Meßergebnisse berücksichtigt werden muß, dass die für die Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften von Bentoniten angewandten Methoden und Geräte für den Einsatz in Betriebslabors und auf Bau- und Bohrstellen abgestimmt sind und mit ihnen in der Regel zwischen Hersteller und Anwender vereinbarte Parameter im Sinne einer Erfüllung

oder Nichterfüllung gemessen werden. Sie müssen daher vor allem schnell und einfach zu handhaben sein und ausreichende Orientierungshilfe für die stets wechselnden konkreten Anwendungen liefern. An die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit dieser Art von praxisorientierten Messungen können deshalb nur eingeschränkte Anforderungen gestellt werden. Da jede Gießerei, jede Bentonit verarbeitende Erzpelletieranlage und jede Bau- und Bohrstelle ohnehin durch stetes Anpassen der verwendeten Bentonitmenge auf sich ändernde Betriebsbedingungen reagiert, sind sie für eine grundsätzliche Aussage jedoch hinreichend brauchbar.

In der Idealvorstellung liegen die Montmorillonit- Lamellen vereinzelt oder nur als sehr dünne Schichtpakete vor. Dieser Zustand wird sukzessive mit steigendem Kationenaustausch bis zum CAG = 100 % ermöglicht und gilt streng genommen nur für hoch gescherte Suspensionen, in denen sich die Lamellen oder dünnen Schichtpakete auch trennen und bewegen können. D.h., im aufsteigenden Ast der Aktivierungskurve und bis zum Erreichen des CAG = 100 % muß es eine Werteverbesserung geben durch das Entstehen einer immer größeren Anzahl von einzelnen Lamellen, die dann erneut interaktive Bindungen aufbauen können. Bei Bentonit- Prüfungen, die nicht an hoch gescherten Suspensionen durchgeführt werden, wurde zumindest ein erkennbar ähnliches Verhalten erwartet. Für die Messungen des Quellvolumens und der Bohrtechnischen Werte wurden die Proben auf einer Labormühle IKA MF 10 mit 0,090 mm Siebeinsatz vermahlen, die etwa der Korngrößenverteilung von industriell vermahlenden Bentoniten entsprechen. Die Partikelgrößenanalyse wurde mit dem Sympatec Helos 12KA/LA Gerät durchgeführt, beispielhaft dargestellt in den Abb. 33.1 bis Abb. 33.3 an je einer Lagerstätte aus den drei untersuchten Förderregionen. Die Messungen wurden vom Labor der Grafitbergbau Kaisersberg Ges.m.b.H. durchgeführt. Die größeren Mengen für die gießereitechnischen Untersuchungen wurden auf einer Retsch Ultrazentrifugalmühle ZM 200 mit Steckrotor aus 12 Zähnen und einem Ringsieb in Conidurlochung von 0,25 mm bei $18.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ vermahlen, mit industriellen üblichen Trockensiebbrückständen $< 0,063 \text{ mm}$ von 10 - 15 m% .

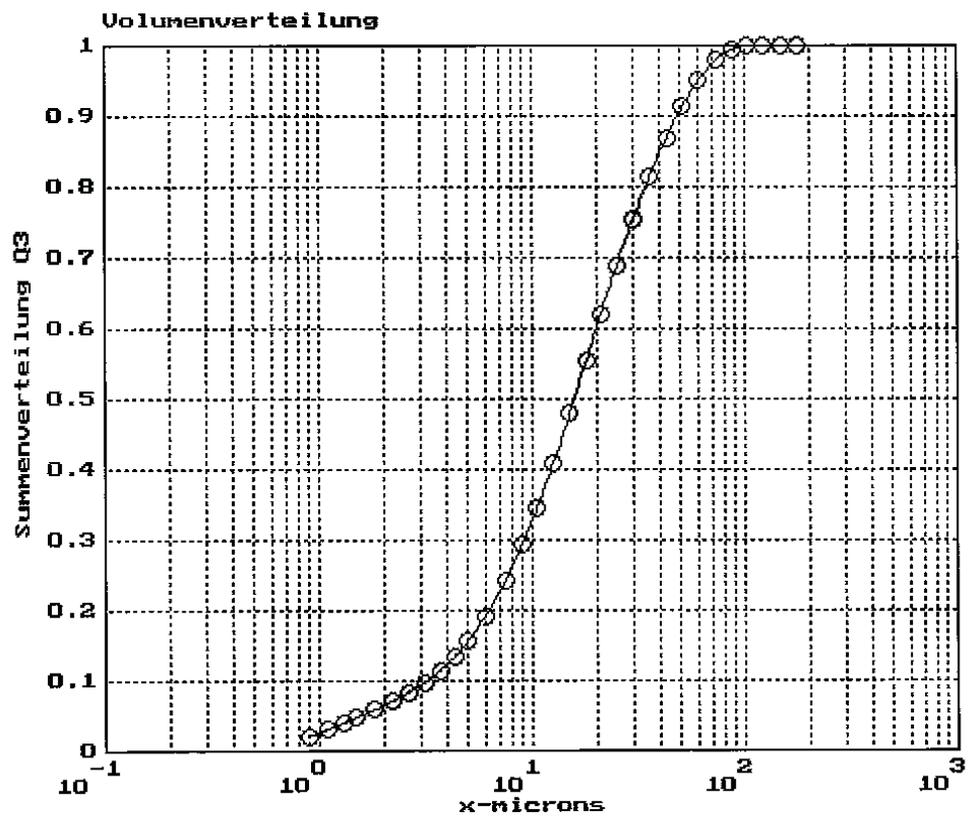


Abb. 33.1 Partikelgrößenverteilung (V2) - Mahlgut

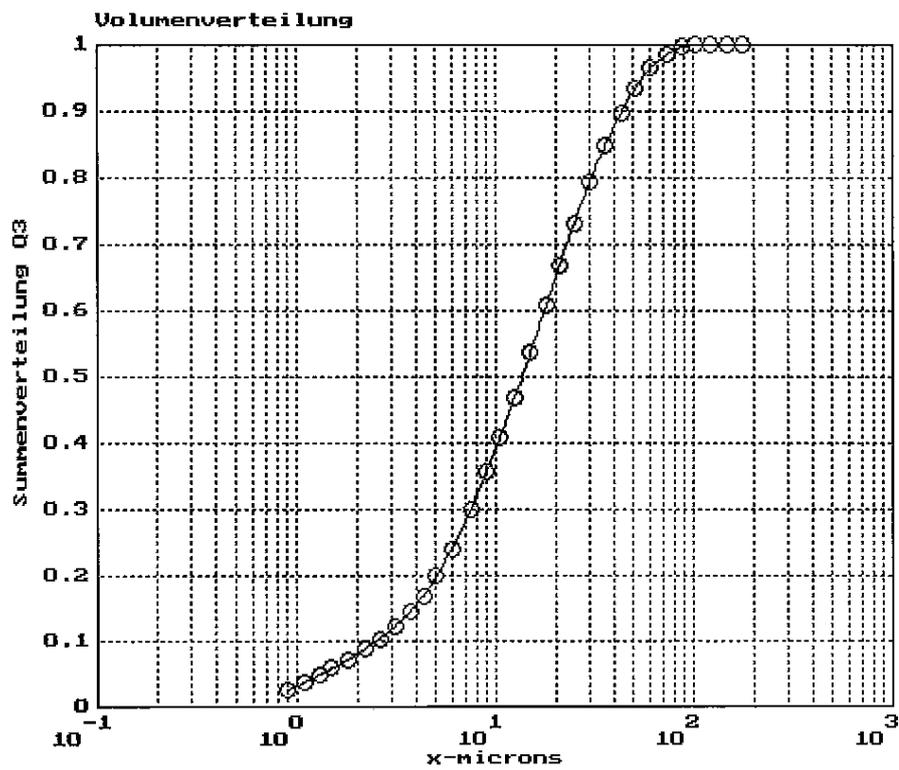


Abb. 33.2 Partikelgrößenverteilung (V5) - Mahlgut

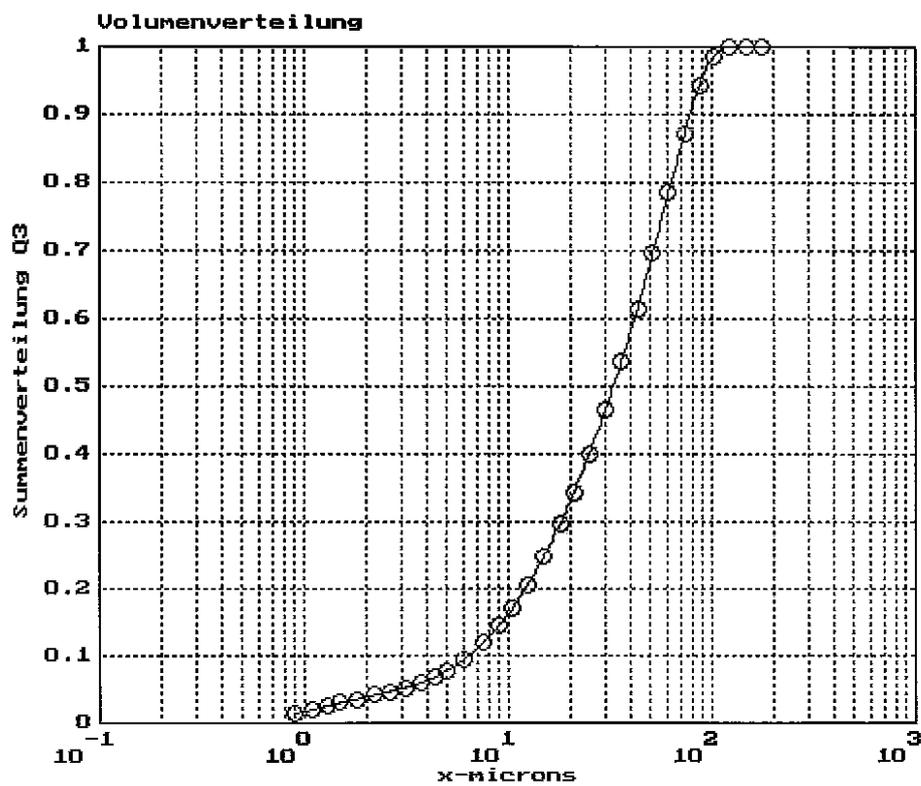


Abb. 33.3 Partikelgrößenverteilung (V6) - Mahlgut

6.5.2. Quellvolumen als allgemeines Gütemerkmal

Für viele Anwender, besonders auch in den Gießereien, ist das Quellvermögen von Bentoniten im Hinblick auf das Austrocknen der Formen und ihren negativen Folgeerscheinungen noch immer eine wichtige Hilfsgröße für die Einschätzung der Güte von aktivierten Bentoniten.

Die Mahlfeinheit und der Wassergehalt der jeweiligen Probe, aber auch die Art des Einstreuens der Teilproben in den Messzylinder sind Einflußgrößen, die die Vergleichbarkeit der Absolutwerte einschränken. Die Unterschiede können besonders bei hoch quellfähigen Bentoniten beträchtlich sein, beispielhaft erkennbar an den sich aus der unterschiedlichen Vermahlung ergebenden Werten des Bentonites (V2), dargestellt in Abb. 34.1 und Tab.17.1. Für vergleichende Untersuchungen ist daher die Einhaltung gleicher Prüfbedingungen bei dieser Methode besonders wichtig.

Die Untersuchungen erfolgten im Labor der Greek Mining Ltd.

In einen 100 ml Messzylinder (hohe Form), Innendurchmesser 2,9 cm, werden 100 ml demineralisiertes Wasser bei Raumtemperatur eingefüllt und insgesamt 2 g Bentonit, jeweils bezogen auf eine Restfeuchte von 10 m%, in Teilproben von ca. 150 mg eingestreut. Es wird mit dem Einstreuen der Folgeprobe so lange abgewartet, bis die vorhergehende vollständig abgesunken ist. Die geforderte Einstreuzeit von ca. 20 Minuten ist in der Regel nicht einhaltbar, da sich oft um die Partikel eine Gelhülle mit eingeschlossenen feinsten Luftbläschen bildet. Einstreuzeiten bis zu eineinhalb Stunden sind eher die Regel. Der Einfluß längerer Einstreuzeiten auf das Quellvolumen ist für die hier zu treffende Aussage unerheblich.

Unter vergleichbaren Bedingungen gemessen, ist bei diesem sehr einfachen Test eine eindeutige Aussage möglich: Die Quellvolumina folgen der Aktivierungskurve, siehe Abb. 34.1 bis 34.6. Auch in der Patentschrift DE 102005022075 A1 (76) wird von einer Verringerung durch Überaktivierung berichtet. Die Optima stimmen bei den Bentoniten (V2), (V3), (V4) und (V6) im Bereich der im Abschnitt 6.4.5.7. errechneten Toleranzen überein. Die klaren Überstände erlaubten bei diesen Bentoniten eine sichere Ablesung. Bei (V5) war die Grenzfläche durch eine extreme Trübung im Überstand, die sich erst nach ca. 3- stündiger Absetzzeit klärte, nicht eindeutig ablesbar. Das Gleiche traf auf (V7) zu, bei der hydroxidartige Ausflockungen im überaktivierten Bereich beobachtet wurden.

Wie aus den Kurvenverläufen ersichtlich, sind die Unterschiede zwischen den „Sofort“- Werten und den Ablesungen nach einer 3- stündigen Absetz- und Quellzeit vernachlässigbar und erlauben die Annahme der Werte bei (V5) und (V7) nach dem Absetzen der Trübstoffe.

Bei den Bentoniten (V2), (V4) und (V6) übertreffen die bei optimaler Aktivierung erzielbaren Quellvolumina das derzeitige Marktniveau um ca. 50 bis 100 %. Bei (V7) betrug die Verbesserung noch ca. 30%. Der hinsichtlich seines niedrigen Montmorillonitgehaltes und seiner geringen Quelleigenschaften nur als zum Zumischen geeignet einzustufende Bentonit (V5) erreichte noch das für einen bayerischen Gießereibentonit durchschnittliche Niveau von ca. 22 – 24 ml/2g. Bei dem typischen Einsatzgebiet des Bentonites (V3) in Zementsuspensionen ist das Quellvolumen kein Beurteilungskriterium.

Eine sinnvolle und allgemein gültige Aussage, bei welcher Abweichung vom CAG=100% signifikante Abweichungen im Quellvolumen auftreten, konnte aus diesen Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

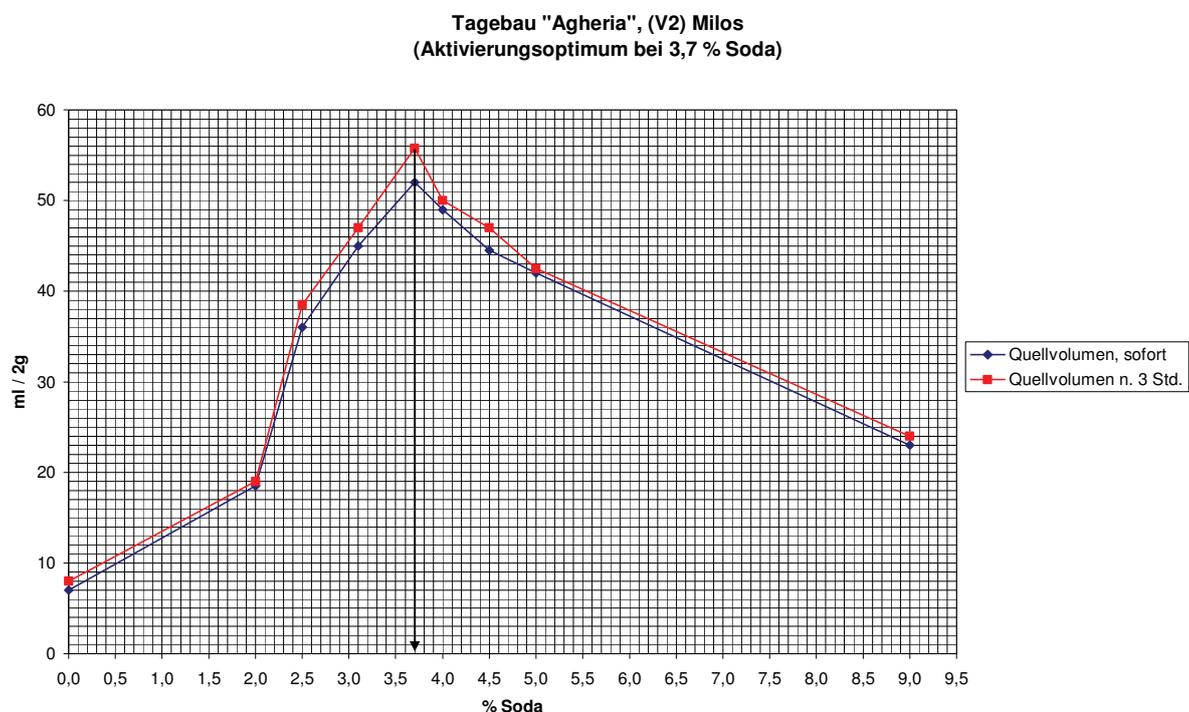


Abb. 34.1 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V2)

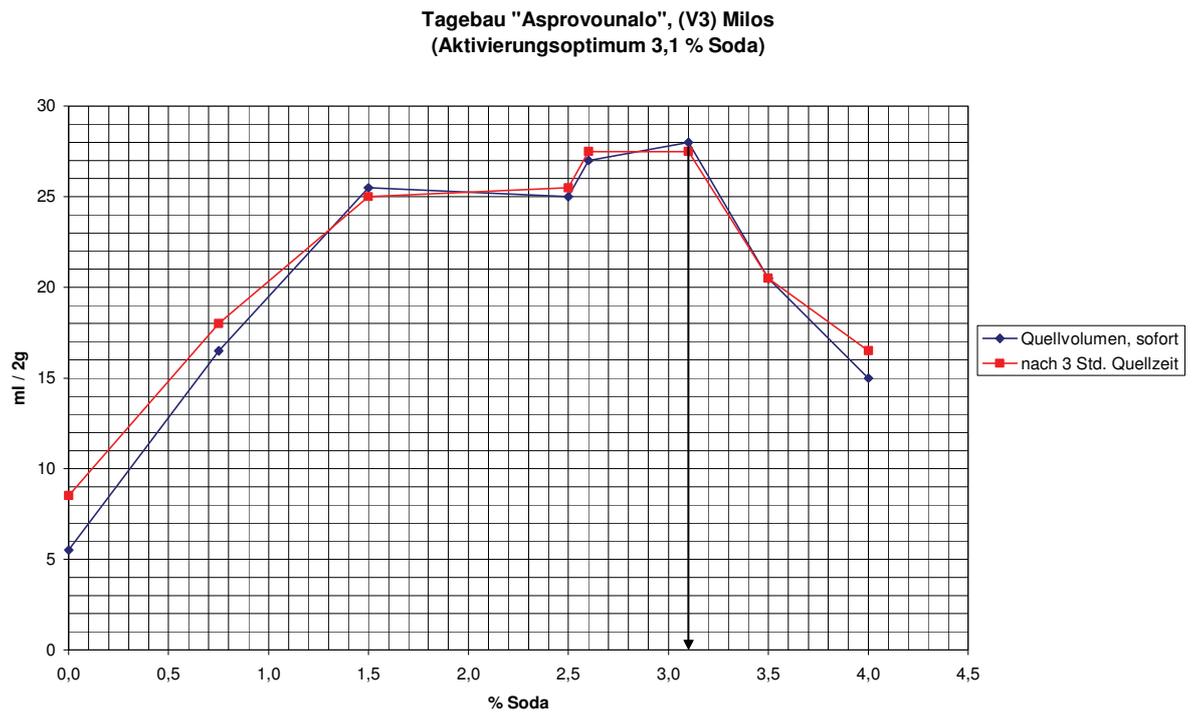


Abb. 34.2 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V3)

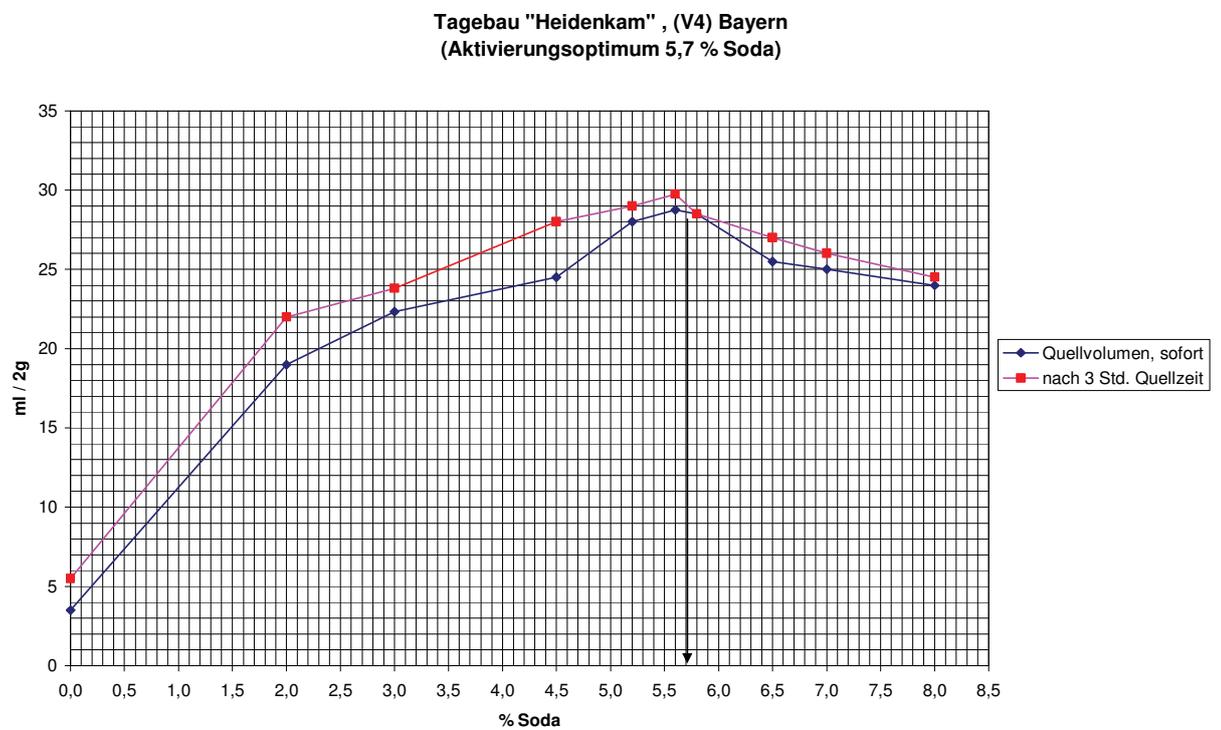


Abb. 34.3 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V4)

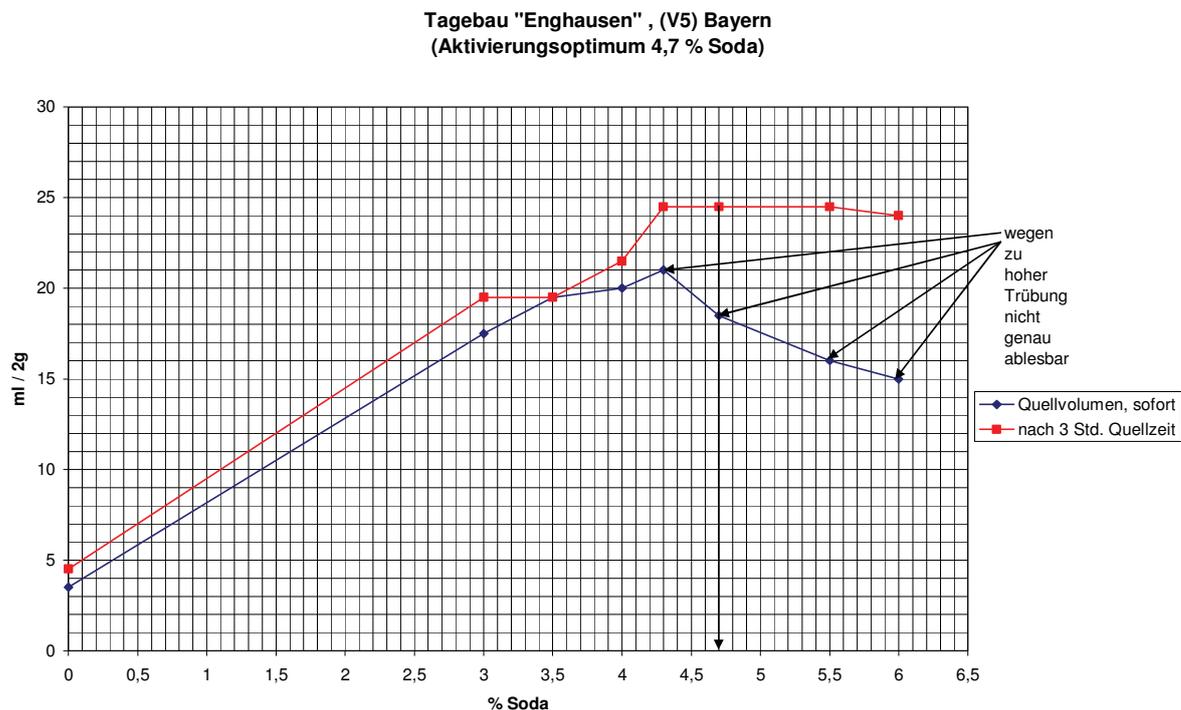


Abb. 34.4 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V5)

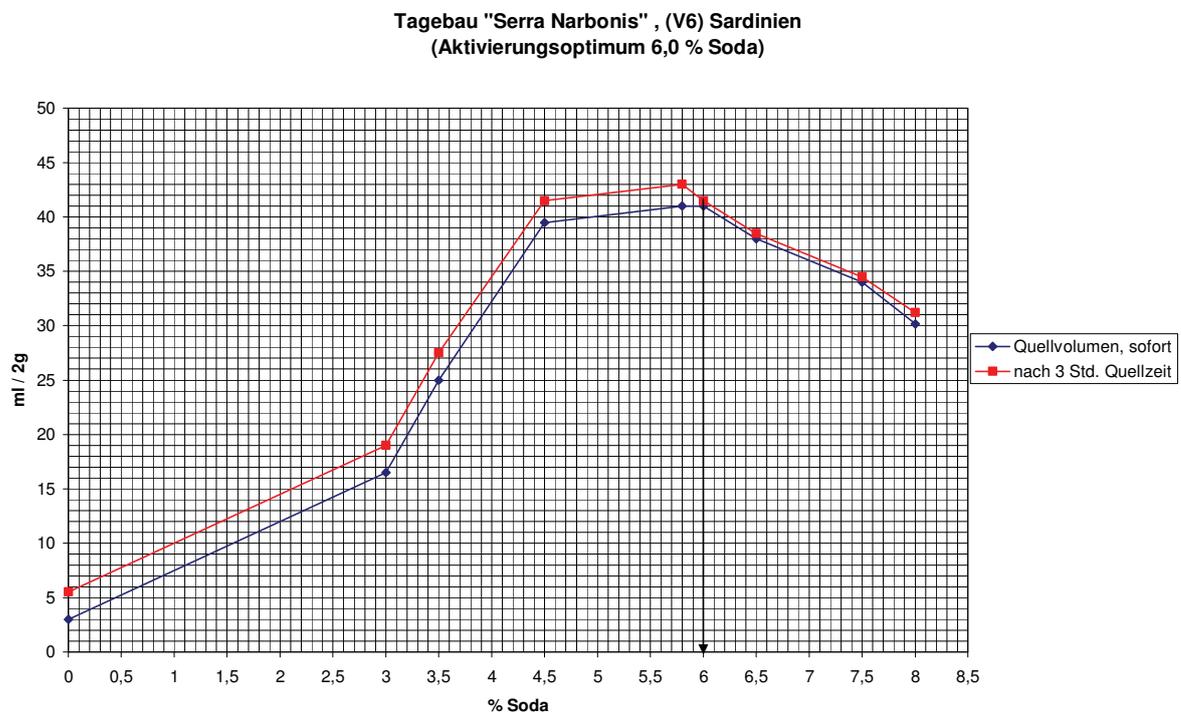


Abb. 34.5 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V6)

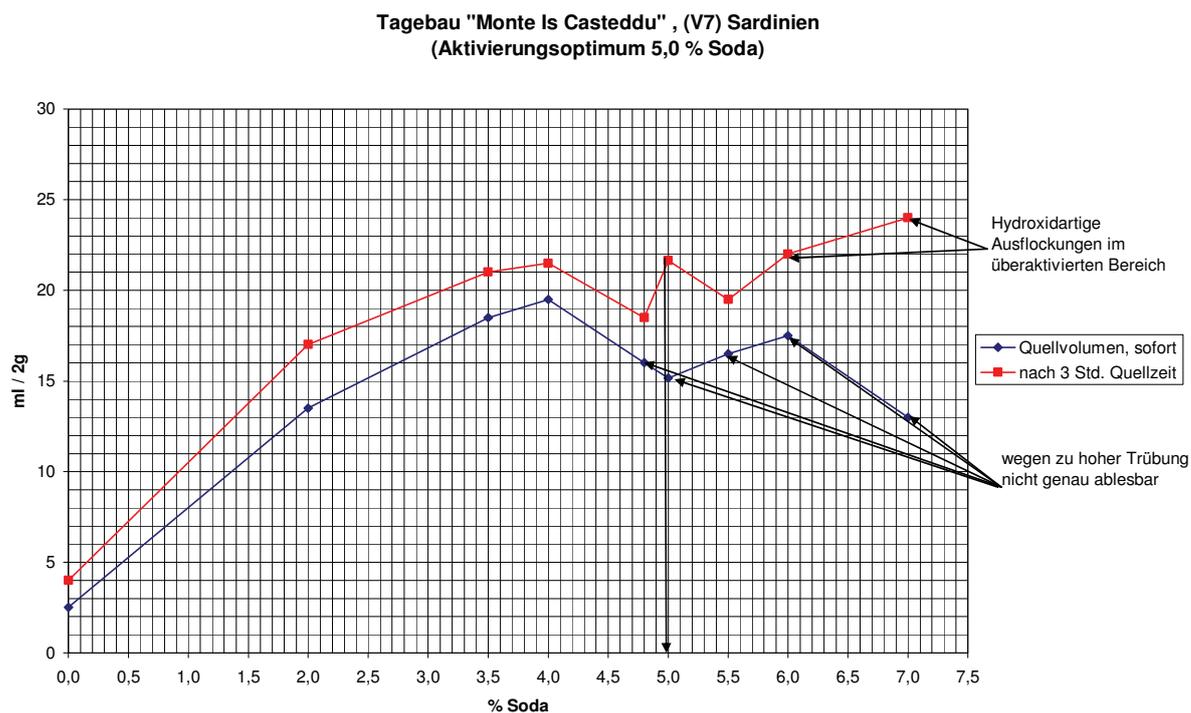


Abb. 34.6 Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V7)

6.5.3. Gießereitechnische Eigenschaften

Der wirtschaftlich bedeutendste Verbraucher für aktivierte Bentonite in Europa ist die Gießereiindustrie. An Bentonite werden vor allem in modernen Formanlagen höchste Ansprüche gestellt. Hohe Festigkeiten und sehr gutes Wasserbindevermögen, vor allem aber auch schnelle Verfügbarkeit der typischen Produkteigenschaften bei kürzesten Mischzeiten mit dem Sand sind gefordert. Die Prüfbestimmungen beschreiben die VDG – Merkblätter: Prüfung von tongebundenen Formstoffen. (77)

Gießereitechnische Prüfungen sind eine eher indirekte Methode zur Gütebestimmung von aktivierten Bentoniten, da in der Formsandmischung nur 5 m% bis 8 m% Bentonit enthalten sind und der Sandeinfluß daher nicht unterschätzt werden darf.

Formsande sind zudem heterogene, plastische Massen mit geringem Wassergehalt und keine Fluide. Eine Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den Fließgrenzenbestimmungen ist daher nur begrenzt möglich, denn weder das Desagglomerieren der Mahlgutkörner noch der Mischvorgang im Kollergang sind bei den Wassergehalten der Formsandmischungen von 1,4 – 2,4 m% mit der Suspensionsherstellung direkt vergleichbar.

Zur Reduzierung des Versuchsumfanges wurde die optimal aktivierte Probe jeweils mit einer um 0,5 %-Punkte Soda unter- und überaktivierten verglichen. Die gießereitechnischen Untersuchungen erfolgten sowohl am Institut für Giessereitechnik der Montanuniversität Leoben als auch am Institut für Giessereitechnik Düsseldorf gGmbH (IfG) und wurden zusammengefasst. Als Formsand wurde F32 der Quarzwerke Frechen verwendet und der Wassergehalt der Formsandmischung auf eine Verdichtbarkeit von 45 ± 1 % eingestellt. Diese Einstellung gestaltete sich schwieriger als erwartet. Die bei einem Technischen Aktivierungsgrad TAG = 100 % aktivierten Bentonite benötigen deutlich weniger Wasser als üblich und die Formsandmischungen mussten z.T. durch mehrmaliges Sieben durch ein 3 mm Sieb getrocknet werden. Ein dadurch auftretender negativer Effekt kann nach Ansicht des IfG nicht ausgeschlossen werden. (78) Die oberflächliche Antrocknung der mit Bentonit umhüllten Sandkörner in der Formsandmischung verringert die Adhäsion zwischen den Körnern und führt damit zwangsläufig zu niedrigeren Festigkeitswerten. Der Bentonitanteil in der Formsandmischung betrug gemäß VDG- Merkblatt P 69 5 m%, siehe Tab. 17.1. Da aber in der Praxis auch bis zu 8 m% eingesetzt werden, wurden ergänzend einige Messungen mit diesem erhöhten Bentonitanteil durchgeführt, siehe Tab. 17.2.

		"Agheria" (V2) Milos			"Enghausen" (V5) Bayern			"Serra Narbonis" (V6) Sardinien
Methylenblauadsorption nach VDG P69 (gemessen am Rohbentonit)	[mg g ⁻¹]	402			289			453
Aktivierung mit Soda CAG	[m%]	3,2	3,7	4,2	4,2	4,7	5,2	5,9
	[%]	86	100	114	89	100	111	98
Restfeuchte im Bentonit	[m%]	9,5	9,5	10,1	7,7	8,1	7,3	10,3
Trockensiebrückstand > 0,063 mm	[m%]	14,7	13,5	14,5	7,1	10,0	10,0	12,8
Quellvolumen sofort Quellvolumen nach 3-Std. Sedimentation (nach Vermahlung Retsch-Mühle)	[ml / 2g]	68	71	65	nicht ablesbar ¹⁾			45
	[ml / 2g]				22	24	24	
Bentonitanteil im Formsand	[m%]	5 (umgerechnet auf einen Bentonit mit 0 % Restfeuchte)						
Anzahl der Siebungen		1	2	2	2	2	1	4
Wassergehalt im Formsand nach Verdichtbarkeit	[m%]	1,4	1,6	1,5	1,4	1,5	1,4	1,8
Verdichtbarkeit	[%]	45	45	45	46	46	43 ³⁾	44
Rohgewicht	[g]	143	143	143	146	146	146	143
Nasszugfestigkeit	[N cm ⁻²]	0,18	0,20	0,17	0,18	0,17	0,13	0,32
Gründruckfestigkeit	[N cm ⁻²]	10,5	10,7	10,4	7,8	8,2	8,6	12,4
Trockendruckfestigkeit (150°)	[N cm ⁻²]	31,6	24,0	33,6	22,8	22,9	22,9	31,0
Scherfestigkeit	[N cm ⁻²]	1,7	1,7	1,8	1,3	1,3	1,3	n.b. ²⁾
Gasdurchlässigkeit		131	130	143	120	125	115	157

¹⁾ Überstand extrem stark getrübt

²⁾ nicht bestimmt

³⁾ übertrocknet, Verdichtbarkeit zu gering

Tab. 17.1 Gießereitechnische Werte mit 5 m% Bentonit im Formsand

		"Agheria" (V2) Milos			"Enghausen" (V5) Bayern			"Serra Narbonis" (V6) Sardinien
Methylenblauadsorption nach VDG P69 (gemessen am Rohbentonit)	[mg g ⁻¹]	402			289			453
Aktivierung mit Soda CAG	[m%]	3,2	3,7	4,2	4,2	4,7	5,2	5,9
	[%]	86	100	114	89	100	111	98
Restfeuchte im Bentonit	[m%]	9,2	9,4	9,9	7,6	7,9	7,0	9,7
Trockensiebrückstand > 0,063 mm	[m%]	14,7	13,5	14,5	7,1	10,0	10,0	12,8
Bentonitanteil im Formsand	[m%]	8 (umgerechnet auf einen Bentonit mit 0 % Restfeuchte)						
Anzahl der Siebungen		3	4	4	3	3	3	1
Wassergehalt	[m%]	1,8	2,2	1,6	2,0	2,4	2,0	2,6
Wassergehalt im Formsand nach Verdichtbarkeit	[%]	45	45	44	44	45	45	45
Rohgewicht	[g]	147	146	145	147	149	150	146
Nasszugfestigkeit	[N cm ⁻²]	0,34	0,40	0,35	0,36	0,30	0,27	0,47
Gründruckfestigkeit	[N cm ⁻²]	15,5	15,7	16,4 ¹⁾	15,4 ¹⁾	15,4	15,1	22,5
Trockendruckfestigkeit (150°)	[N cm ⁻²]	32,0	27,1	23,5	15,0	20,3	18,7	18,3
Doppelquer-Scherfestigkeit	[N cm ⁻²]	8,7	10,1	11,4	7,0	8,5	8,3	12,5

¹⁾ übertrocknet, Verdichtbarkeit zu gering, Druckfestigkeit zu hoch

Tab. 17.2 Gießereitechnische Werte mit 8 m% Bentonit im Formsand

Die Ergebnisse lassen im untersuchten Bereich nur eine eingeschränkte Aussage im Sinne der 2. Arbeitshypothese zu, wobei die verfügbaren Mengen an Versuchsmaterial es nicht erlaubten, nach Überwindung der Anpassungsschwierigkeiten an den Verdichtungsgrad von 45 % weitere Messungen zur Verifizierung durchzuführen. Betrachtet man den typischen Milos-Gießereibentonit (V2), dann folgen Grün- und Nasszugfestigkeiten den Erwartungen. Die bei Abweichung der Sodadosierung von 0,5%- Punkten feststellbaren Unterschiede in den Gründruck- und Nasszugfestigkeiten sind vom absoluten Betrag her nicht wesentlich. Hier sind offensichtlich die positiven Auswirkungen eines TAG = 100 % zu erkennen.

Es wird angenommen, dass die nach zufälligen Schwankungen aussehenden Werteänderungen dem durch das häufige Sieben gestörten Bindeverhalten geschuldet sind.

Die wesentliche Aussage dieser Untersuchungen liegt trotz aller messtechnischen Mängel in der Feststellung, dass die optimal aktivierten Bentonite signifikant höhere Gründruck- und Nasszugfestigkeiten aufweisen und damit wirtschaftlich interessante Einsparungspotentiale eröffnen, die bis zu 20 % gegenüber dem derzeitigen Marktniveau aus vergleichbaren Lagerstätten betragen können. Bei dem Milos- Bentonit (V2) mit dem derzeit höchsten Marktanteil in den europäischen Gießereien steigt die Gründruckfestigkeit nach VDG Merkblatt P69 von $8,5 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ (79) um 28 % auf $10,9 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. Noch deutlicher werden die Steigerungen bei dem sardischen Bentonit (V6) in den Nasszugfestigkeiten. Hier sind Steigerungen von $0,20 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Vergleich zum Industriestandard gemessen worden. (80)

Selbst an dem niedrig montmorillonithaltigen bayerischen Bentonit (V5) mit einer Methylenblau- Adsorption von nur $289 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ wurden bei optimaler Aktivierung Gründruckfestigkeiten von $8,2 - 8,6 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ und Nasszugfestigkeiten von $0,17 - 0,18 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ gemessen und damit bestätigt, dass die Aufwertung von Minderqualitäten durch eine verbesserte Aufbereitung gelingt. Als typische Werte für Standardprodukte werden angegeben: Gründruckfestigkeit $9,1 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$ und Nasszugfestigkeit $0,21 \text{ N}\cdot\text{cm}^{-2}$. (79)

Ein weiterer Vorteil dieser Aktivierung ist die Verfügbarkeit der Festigkeitswerte, bereits nach 2 Minuten, ersichtlich aus Tab. 18. (81) Auch hier sind bei der Bewertung die Anzahl der Siebungen zu berücksichtigen.

		"Agheria" (V2) Milos			"Enghausen" (V5) Bayern			"Serra Narbonis" (V6) Sardinien	
Methylenblauadsorption nach VDG P69 (gemessen am Rohbentonit)	[mg g ⁻¹]	402			289			453	
Aktivierung mit Soda CAG	[m%]	3,7			4,7			5,9	
	[%]	100			100			98	
Bentonitanteil im Formsand	[m%]	5 (umgerechnet auf einen Bentonit mit 0 % Restfeuchte)							
Mischzeit	[min]	2	3,5	5	2	3,5	5	2	5
Anzahl der Siebungen		4	2	2	4	2	2	4	4
Wassergehalt im Formsand nach Verdicht	[m%]	1,5	1,5	1,6	1,4	1,4	1,4	1,7	1,8
Verdichtbarkeit	[%]	45	45	45	45	45	46	44	46
Rohgewicht	[g]	143	143	143	145	146	146	143	143
Nasszugfestigkeit	[N cm ⁻²]	0,20	0,19	0,20	0,15	0,17	0,16	0,24	0,23
Gründruckfestigkeit	[N cm ⁻²]	9,6	9,8	10,7	7,8	7,6	8,6	12,0	12,3
Trockendruckfestigkeit (150°)	[N cm ⁻²]	30,1	27,4	24,0	20,7	23,3	22,9	17,8	31,0
Scherfestigkeit	[N cm ⁻²]	1,7	1,6	1,7	1,2	1,4	1,4	2,0	n.b
Gasdurchlässigkeit		171	170	130	151	145	115	170	157

Tab. 18 Gießereitechnische Eigenschaften bei verkürzten Mischzeiten

Die gießereitechnisch wichtige thermische Beständigkeit, erkennbar aus der zweiten endothermen Reaktion in den DTA- Kurven und dargestellt in den Abb. 35.1 bis 35.3, ist als ein lagerstättengenetisches Merkmal anzusehen und gilt als aufbereitungstechnisch nicht zu beeinflussen.

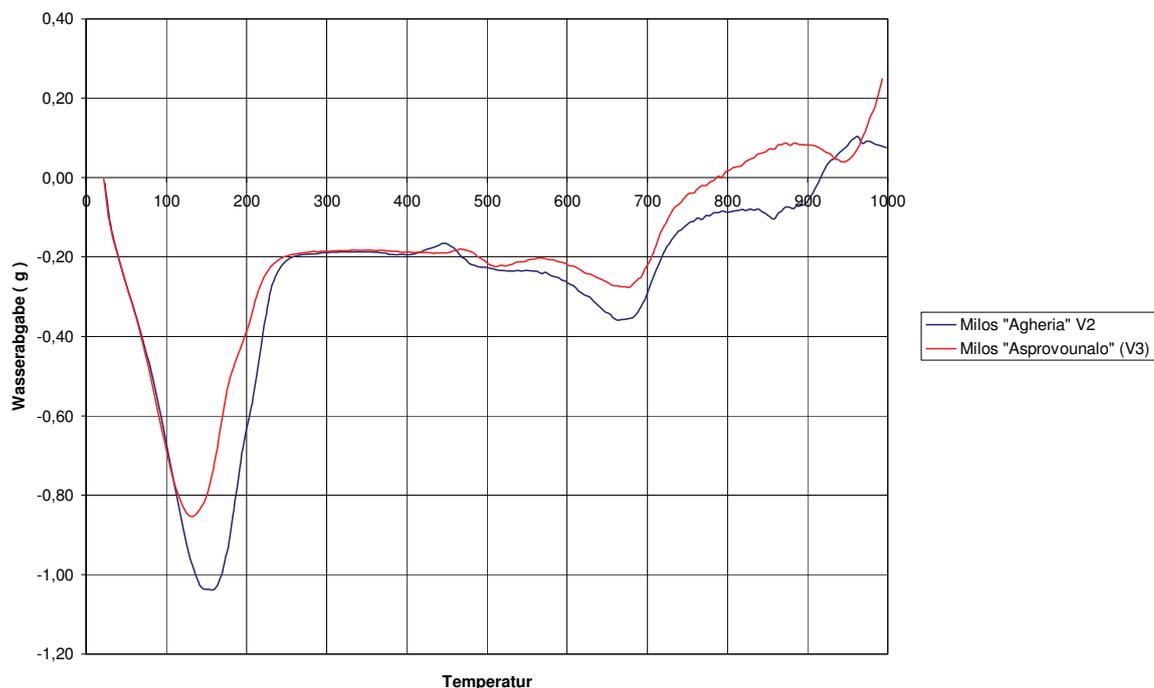


Abb. 35.1 DTA Milos Bentonite (V2) und (V3)

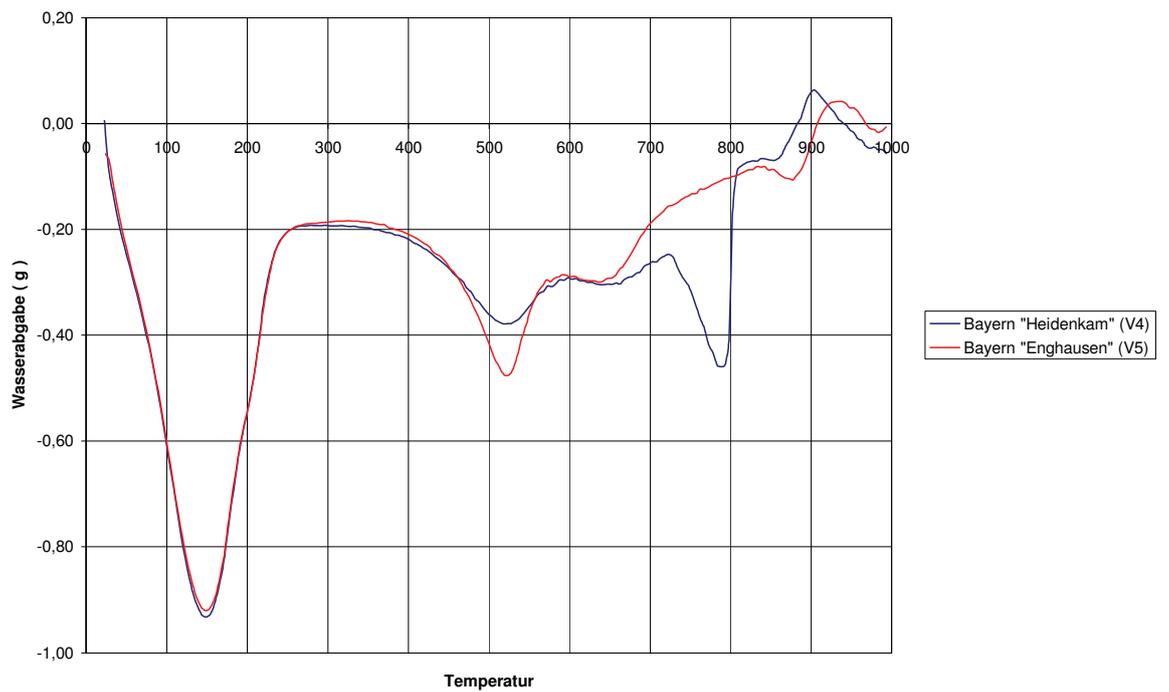


Abb. 35.2 DTA bayerische Bentonite (V4) und (V5)

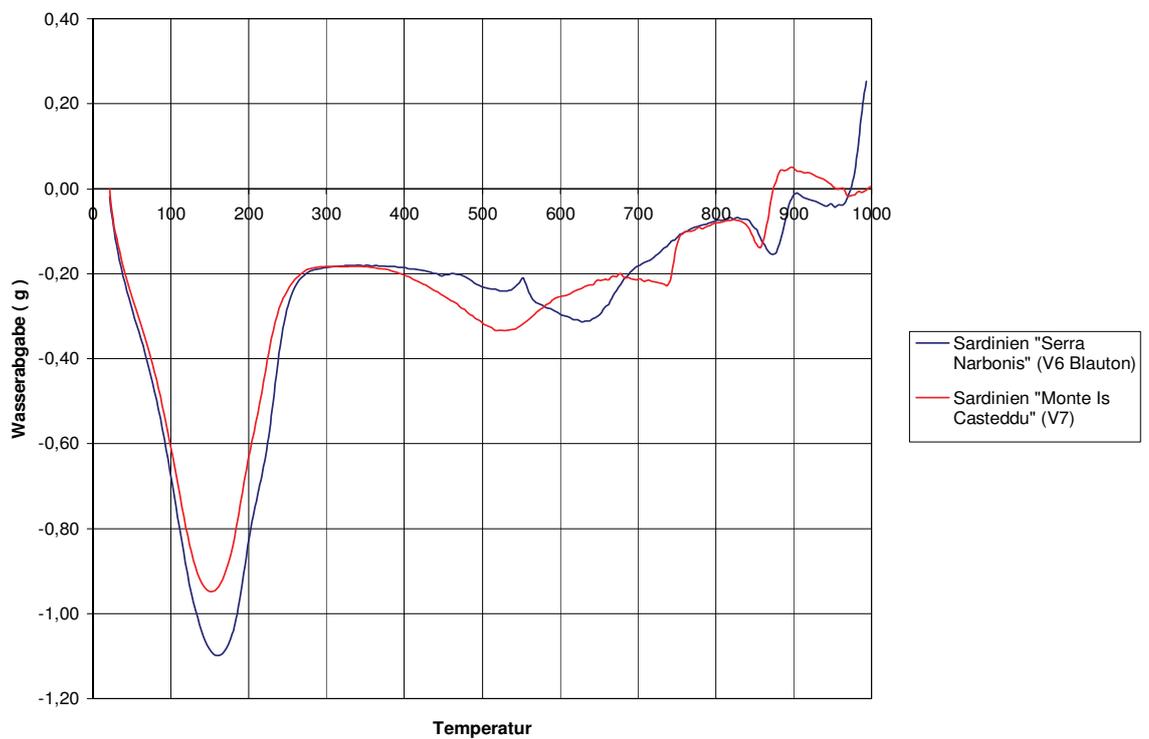


Abb. 35.3 DTA sardische Bentonite (V6) und (V7)

6.5.4. Eigenschaften von Bohrbentoniten

Der Einsatz von Bentoniten in Bohrspülungen ist ein weiteres bedeutendes Anwendungsgebiet. Die Prüfbestimmungen und Sollwerte für Aktivbentonite sind in der Spezifikation 13 A, Kapitel 11 „OCMA- grade bentonite“ des American Petroleum Instituts festgelegt (52) und werden weltweit beachtet. Die an Bohrbentonite gestellten Anforderungen sind historisch abgeleitet aus der Verwendung natürlicher Na⁺- Bentonite und angepasst worden an die vor allem im europäischen Raum hergestellten aktivierten Bentonite. Durch das unterschiedliche Fließverhalten beider Bentonittypen ist die Erfüllung der API Spezifikation eine nicht immer leicht zu bewältigende Aufgabe.

Ausgewählt wurde je eine Lagerstätte aus den drei Förderregionen, die auf Grund praktischer Erfahrungen als ausreichend viskos galten: „Agheria“ (V2), „Heidenkam“ (V4) und „Serra Narbonis“ (V6).

Gemäß Abs. 11.3.1. der API Spezifikation sind $22,5 \pm 0,01\text{g}$ Bentonite „im Anlieferungszustand“, d.h., ohne Berücksichtigung des Feuchtegehaltes der Probe, in 350 ml entionisiertes Wasser zu dispergieren. Für die nachstehenden Untersuchungen wurden die Einwaagen auf eine industrieübliche Restfeuchte von 10 m% bezogen, um bei vergleichbaren Feststoffkonzentrationen zu arbeiten. Gemessen wurde mit einem FANN- Viskosimeter, Modell 35 SA, einem Rotationsviskosimeter des Couette Types, bei dem der äußere Zylinder rotiert und die Schubspannung τ am Innenzylinder mittels einer Torsionsfeder bei zwei vorgeschriebenen Drehzahlen von 600 und 300 U·min⁻¹ gemessen wird. Die Maßangabe erfolgt in Skalenwerten.

Die bohrtechnischen Werte sind wie folgt zu berechnen:

$$\text{Plastische Viskosität } \eta_P = \text{Skalenwert (600 - 300)} \quad [\text{mPa}\cdot\text{s}] \quad [6]$$

Yield point η_Y (Fließgrenze)

$$= \text{Skalenwert 300} - \text{Plastische Viskosität } \eta_P \quad [\text{pounds} / 100\text{sq.ft}] \quad [7]$$

$$\text{Verhältnis yield point zu plastischer Viskosität} = \eta_P / \eta_Y \quad [8]$$

$$\text{Filtratvolumen } V \text{ bei } 690 \pm 35 \text{ kPa Druck} = 2 \cdot V_c \quad [\text{ml}] \quad [9]$$

V_c = Menge des zwischen einer Presszeit von 7½ - 30 min aufgefangenen Filtrates

Sie sind in den Tab. 19.1 bis 19.3 im Vergleich zu den in der Spezifikation festgelegten Sollwerten und einem natürlichen Natriumbentonit dargestellt und auf ihre Konformität zur OCMA- Spezifikation untersucht, siehe auch Abb. 36.1 bis 36.3.

Die Angabe der

$$\text{scheinbaren Viskosität } \eta = \frac{\text{Skalenwert } 600}{2} \quad [10]$$

ist vielerorts noch gebräuchlich.

"Agheria" (V2)														
Aktivierung CAG	Sollwerte	m% Soda %	natürlicher Na-Bentonit	1,0	2,0	2,5	3,1	3,5	3,7	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0
			Cloisite Na ⁺	27,0	54,1	67,6	83,8	94,6	100,0	108,1	121,6	135,1	162,2	189,2
				unteraktivierter Bereich					optimal aktiviert	überaktivierter Bereich				
Temperatur der Suspension	25 ± 1 °C	°C	24,3	23,1	24,0	24,6	25,4	24,5	26,3	25,6	24,2	25,5	24,0	23,9
Quellzeit	bis 16	Std.		16										
Skalenwert bei 600 Umin ⁻¹	mind. 30		55,5	6	19	39,5	68	70	82	70,5	60	57	33	27
Skalenwert bei 300 Umin ⁻¹	nicht festgelegt		37	3	15	35	63,5	62	76	67,5	55	53,5	28	22
scheinbare Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	27,75	3	9,5	20	34	35	41	35	30	28,5	16,5	13,5
plastische Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	18,5	3	4	4,5	4,5	8	6	3	5	3,5	5	5
Yield Point	nicht festgelegt	¹⁾	18,5	0	11	30,5	59	54	70	64,5	50	50	23	17
Ratio YP / PV	Maximum 6		1,0	0,0	2,8	6,8	13,1	6,8	11,7	21,5	10,0	14,3	4,6	3,4
Filtrat V _c	Maximum 16	ml	8,3	48,2	16,6	11,8	10,2	11,4	9,8	9,9	9,9	10,0	11,6	12,2
OCMA - gerecht			ja	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	nein

¹⁾ pounds / 100 square feet

Tab. 19.1 Bohrtechnische Werte (V2)

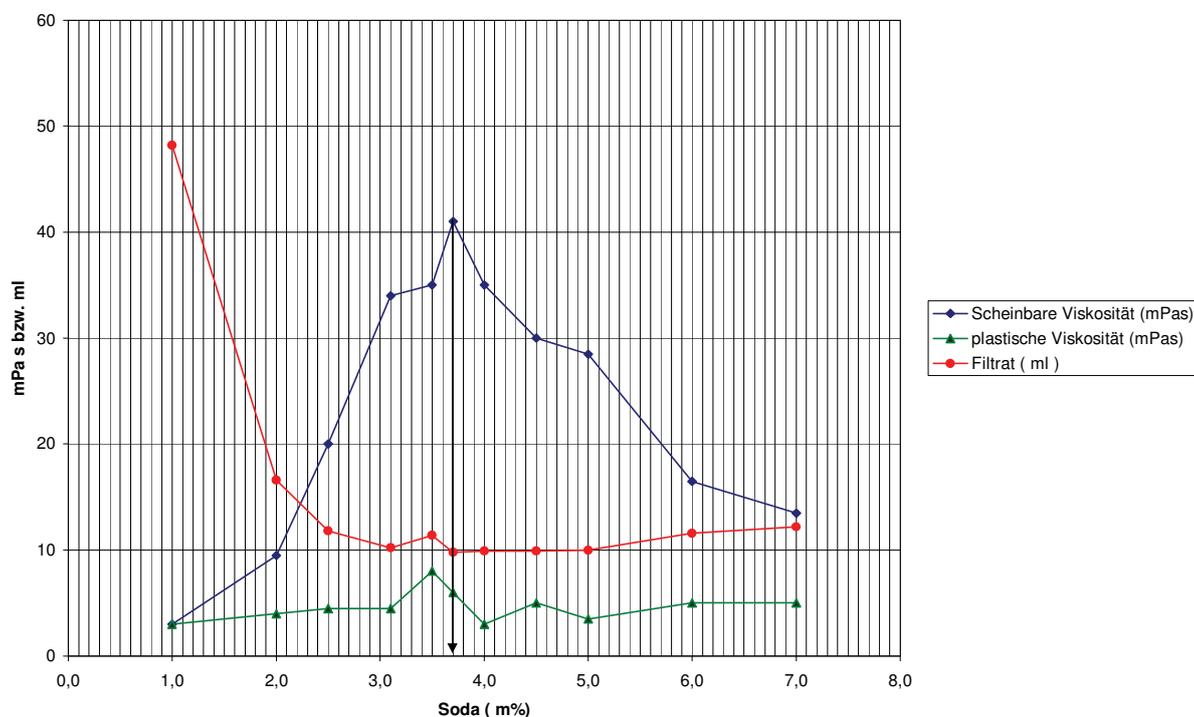


Abb. 36.1 Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V2)

"Heidenkam" (V4)												
Aktivierung CAG	Sollwerte	m% Soda %	natürlicher Na-Bentonit	2,0	3,0	3,4	4,5	5,2	5,7	6,5	7,0	8,0
			Cloisite Na ⁺	35,1	52,6	59,6	78,9	91,2	100,0	114,0	122,8	140,4
				unteraktiverter Bereich					optimal aktiviert	überaktiverter Bereich		
Temperatur der Suspension	25 ± 1 °C	°C	24,3	24,7	25,4	23,2	23,6	23,8	24,3	23,7	25,5	24,7
Quellzeit	bis 16	Std.		16								
Skalenwert bei 600 Umin ⁻¹	mind. 30		55,5	24	39	41	45	82	83,5	81	91,5	87
Skalenwert bei 300 Umin ⁻¹	nicht festgelegt		37	22,5	36	36	37,5	74	75,5	76	87	83,5
scheinbare Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	27,75	12	19,5	21	22,5	41	41,75	41	45,75	43,5
plastische Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	18,5	1,5	3	5	7,5	8	8	5	4,5	3,5
Yield Point	nicht festgelegt	¹⁾	18,5	21	33	31	30	66	67,5	71	82,5	80
Ratio YP / PV	Maximum 6		1,0	14,0	11,0	6,2	4,0	8,3	8,4	14,2	18,3	22,9
Filtrat	Maximum 16	ml	8,3	15,3	15,1	15,0	16,6	16,4	17,5	18,1	19,5	19,8
OCMA - gerecht			ja	nein	nein	machbar		nein	nein	nein	nein	nein

¹⁾ pounds / 100 square feet

Tab. 19.2 Bohrtechnische Werte (V4)

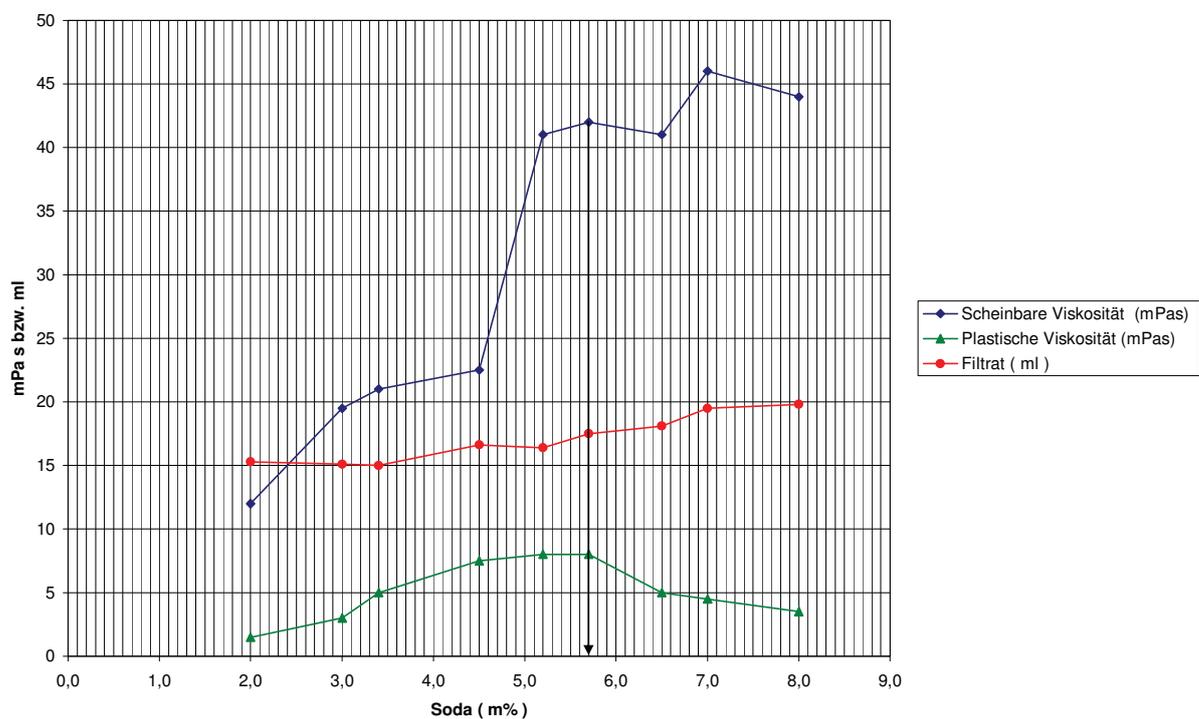


Abb. 36.2 Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V4)

"Serra Narbonis" (V6)												
Aktivierung CAG	Sollwerte	m% Soda %	natürlicher Na-Bentonit	3,0	3,5	4,5	5,5	6,0	6,5	7,5	8,0	8,5
			Cloisite Na ⁺	50,0	58,3	75,0	91,7	100,0	108,3	125,0	133,3	141,7
				unteraktivierter Bereich				optimal aktiviert	überaktivierter Bereich			
Temperatur der Suspension	25 ± 1 ° C	° C	24,3	23,5	23,8	24,4	24,3	24,4	23,4	24,1	25,5	24,4
Quellzeit	bis 16	Std.		16								
Skalenwert bei 600 Umin ⁻¹	mind. 30		55,5	20	51	39,5	84	91	83,5	73	83	74,5
Skalenwert bei 300 Umin ⁻¹	nicht festgelegt		37	17	43,5	35	76	82	74	63	74	67
scheinbare Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	27,75	10	25,5	20	42	45,5	42	37	41,5	37
plastische Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	18,5	3	7,5	4,5	8	9	9,5	10	9	7,5
Yield Point	nicht festgelegt	¹⁾	18,5	14	36	30,5	68	73	64,5	53	65	59,5
Ratio YP / PV	Maximum 6		1,0	4,7	4,8	6,8	8,5	8,1	6,8	5,3	7,2	7,9
Filtrat	Maximum 16	ml	8,3	16,5	13,8	13,7	14,6	13,9	13,8	15,0	15,4	15,9
OCMA - gerecht			ja	nein	ja	nein	nein	nein	nein	ja	nein	nein

¹⁾ pounds / 100 square feet

Tab. 19.3 Bohrtechnische Werte (V6)

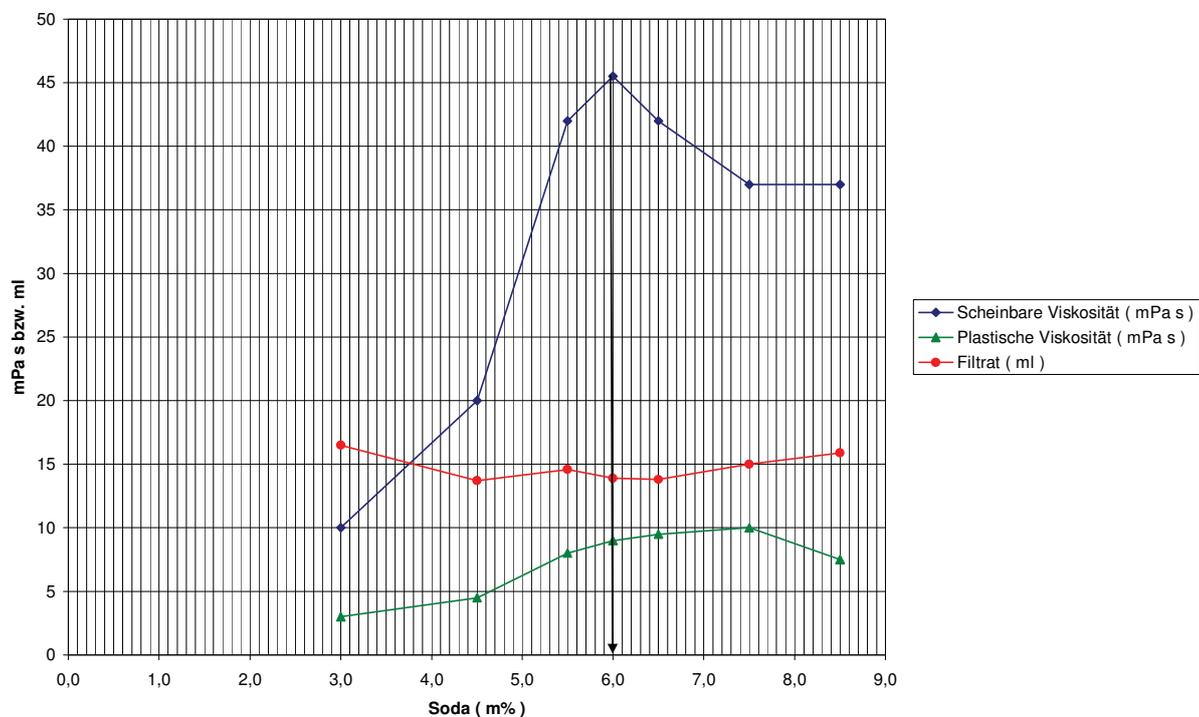


Abb. 36.3 Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V6)

Die scheinbaren Viskositäten folgen erwartungsgemäß den Fließkurven und die Optima stimmen überein. Der erneute Anstieg bei (V4) im überaktivierten Bereich kann aus der Aktivierungskurve nicht erklärt werden und muß der Heterogenität des Probenmaterials zugeschrieben werden.

Am Aktivierungsoptimum werden die geforderten Sollwerte um das ca. Dreifache überschritten, unabhängig von der Herkunft und vom Montmorillonitgehalt.

Fehldosierungen von $\pm 0,2$ m% der Sodamenge zeigen beim Milos-Bentonit (V2) bereits deutliche Abweichungen vom Maximum. Beim bayerischen Bentonit (V4) und sardischen Bentonit (V6) ist die Toleranz mit $\pm 0,5$ m% unter dem Aspekt der Produktionssteuerung bei der industriellen Aktivierung günstiger.

Die nach [6] zu berechnenden plastischen Viskositäten folgen erkennbar der Aktivierungskurve, stimmen mit ihr aber nicht exakt überein. Nach den Ursachen gefragt, musste erkannt werden dass die Messwerte bei 300 min^{-1} mit einem Fragezeichen behaftet sind. Die Suspensionen sind bereits zu Beginn der Messung im Gelzustand. Die methodisch vorgeschriebene Umschaltung von 600 min^{-1} auf 300 min^{-1} und damit Halbierung der Schergeschwindigkeit des drehenden Außenzylinders des FANN- Viskosimeters, nährt erhebliche Zweifel an der Verwendbarkeit dieses Viskosimeter Typs für derartig hoch thixotrope Suspensionen. Die Torsionsfeder ist nicht mehr in der Lage, den als Drehkörper fungierenden Innenzylinder bei der Umschaltung der Geschwindigkeiten von 600 min^{-1} auf 300 min^{-1} auf den Nullpunkt zurück zu führen, da die Suspensionen bei der geforderten Konzentration von ca. 5,4 m% auch im Meßspalt erneut schlagartig zum Gel erstarren. Daher ist die für die weitere Qualitätsbeurteilung nach der OCMA- Spezifikation entscheidende Ermittlung der plastischen Viskosität Ungenauigkeiten unterworfen, die eine Interpretation im Sinne der 2. Arbeitshypothese sehr erschweren.

Die Kurven der Filtratwerte müssen sich invers zu den Viskositätskurven verhalten. Die Filtrate erreichen in einem sehr weit gefassten Bereich um das Aktivierungsoptimum ihr Minimum und steigen im überaktivierten Bereich, verursacht durch die stärker werdende Koagulierung der Montmorillonitlamellen, an.

Suspensionen aktivierter Bentonite mit dieser Feststoffkonzentration sind plastische Fluide. Mit Plastizität wird eine strukturviskose Flüssigkeit beschrieben, die zusätzlich durch eine Fließgrenze gekennzeichnet ist. (82)
Erkennbar ist, dass sich mit der optimalen Aktivierung das rheologische Verhalten

der Suspensionen immer weiter zu hohen Fließgrenzen verschiebt und sich damit von dem der natürlichen Natriumbentonite entfernt.

Aus den mit dem RS 600 während der Fließgrenzenbestimmungen zusätzlich aufgenommenen Daten der Schubspannung τ , der Schergeschwindigkeit D und der Viskosität η konnten Fließ- und Viskositätskurven erstellt und mit denen eines natürlichen Natriumbentonites „Cloisite Na⁺“ (aufwendig ausgereinigter Wyoming Bentonit, Firma Rockwood Clay GmbH) der die Anforderungen an einen Bohrbentonit nach der API- Spezifikation sicher erfüllt, verglichen werden.

Die Viskositätskurven in Abhängigkeit vom CAG in den Abb. 37.2 bis 37.4 zeigen einen steilen Anstieg der Viskosität, der dem Bereich zuzuordnen ist, bei dem sich das Fluid wie ein Festkörper verhält. Der Kurvenverlauf ist gleichermaßen typisch für alle betrachteten Lagerstätten und Aktivierungsgrade. Nach dem Beginn des Fließens nimmt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit ab. Der Viskositätskurve des natürlichen Natriumbentonites Cloisite Na⁺, Abb. 37.1, fehlt dieser Bereich.

Es wurde nur eine spez. Fließgrenze von $0,31 \text{ Pa}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen, Abb. 38.

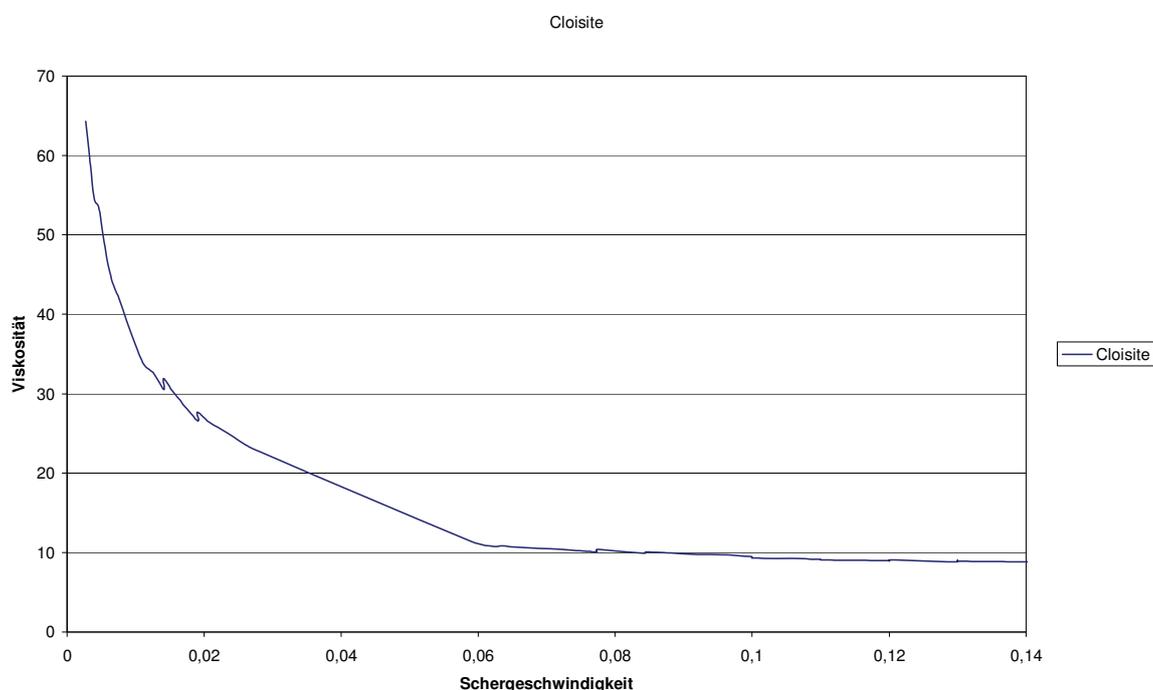


Abb. 37.1 Viskositätskurve „Cloisite Na⁺“

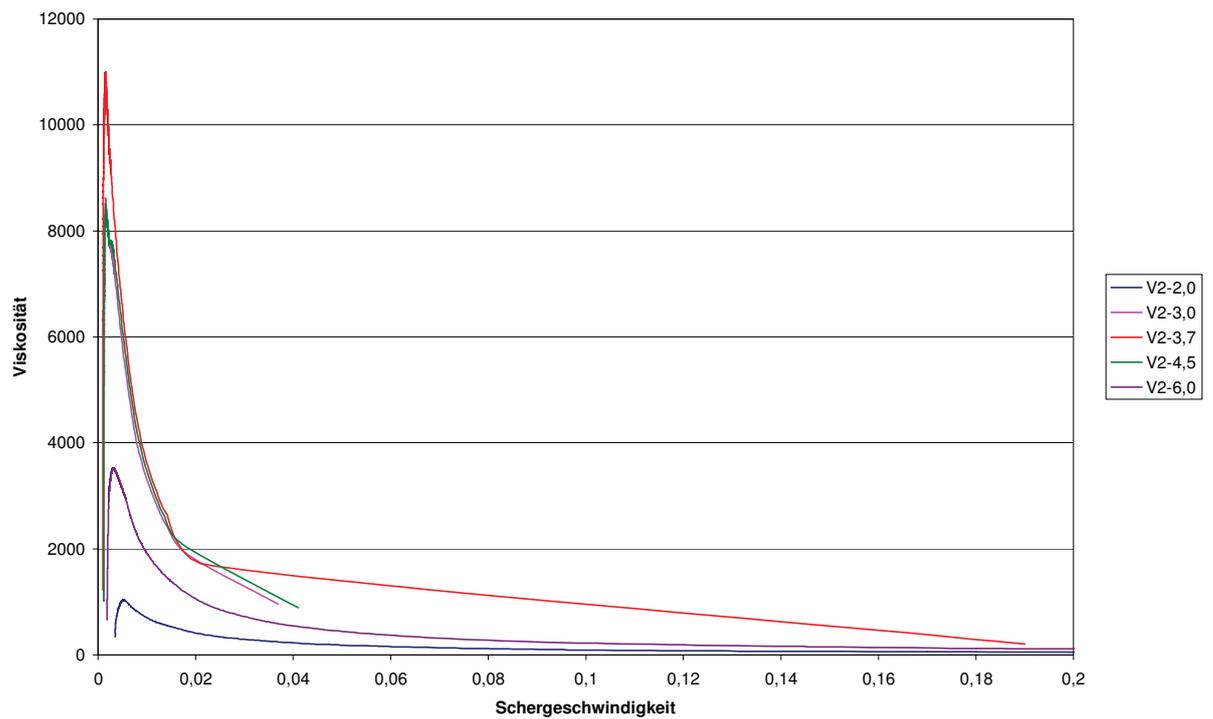


Abb. 37.2 Viskositätskurven (V2) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

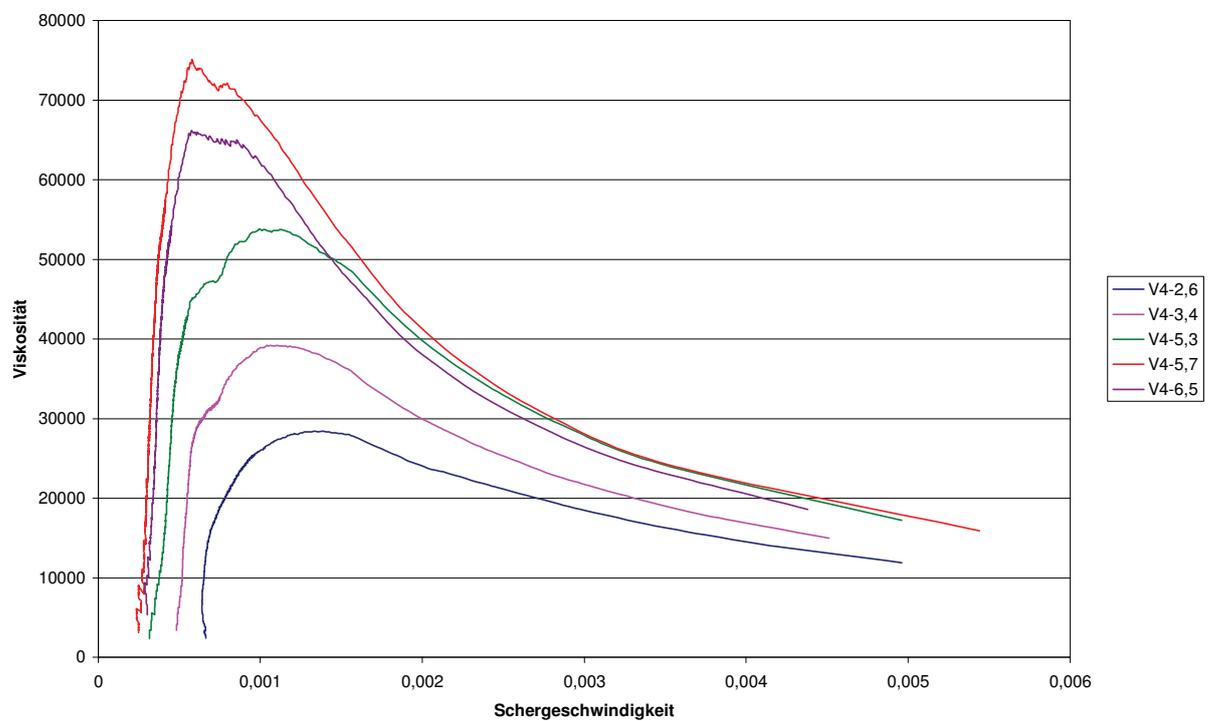


Abb. 37.3 Viskositätskurven (V4) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

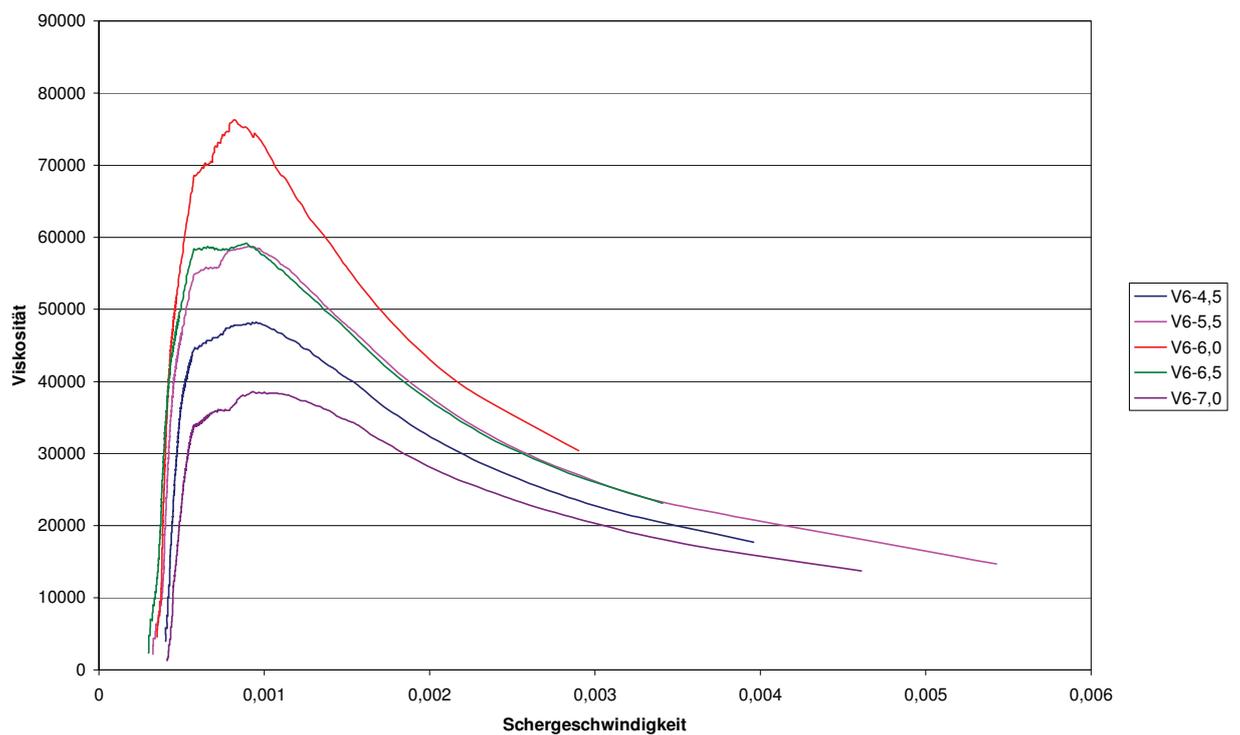


Abb. 37.4 Viskositätskurven (V6) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad

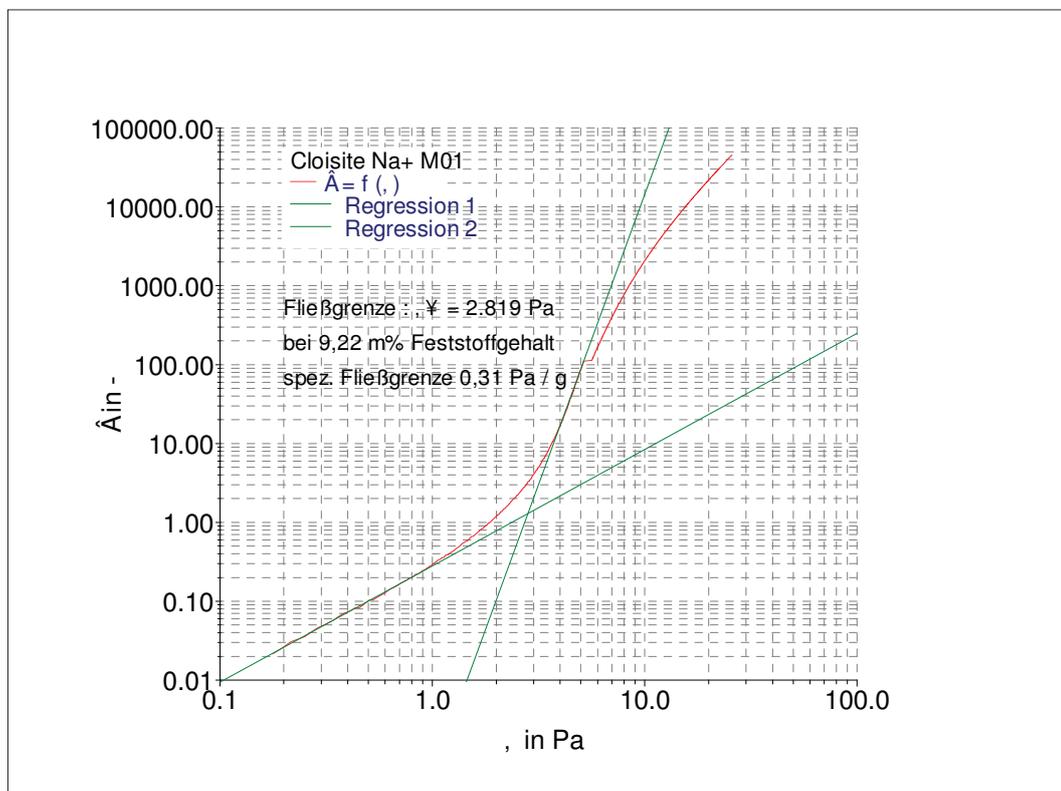


Abb. 38 Fließgrenze von Cloisite Na⁺

In Abb. 39.1 ist die Fließkurve des natürlichen Natriumbentonites Cloisite Na⁺ und in Abb. 39.2 sind die Fließkurven der Lagerstätten (V2), (V4) und (V6) bei einem CAG=100% dargestellt.

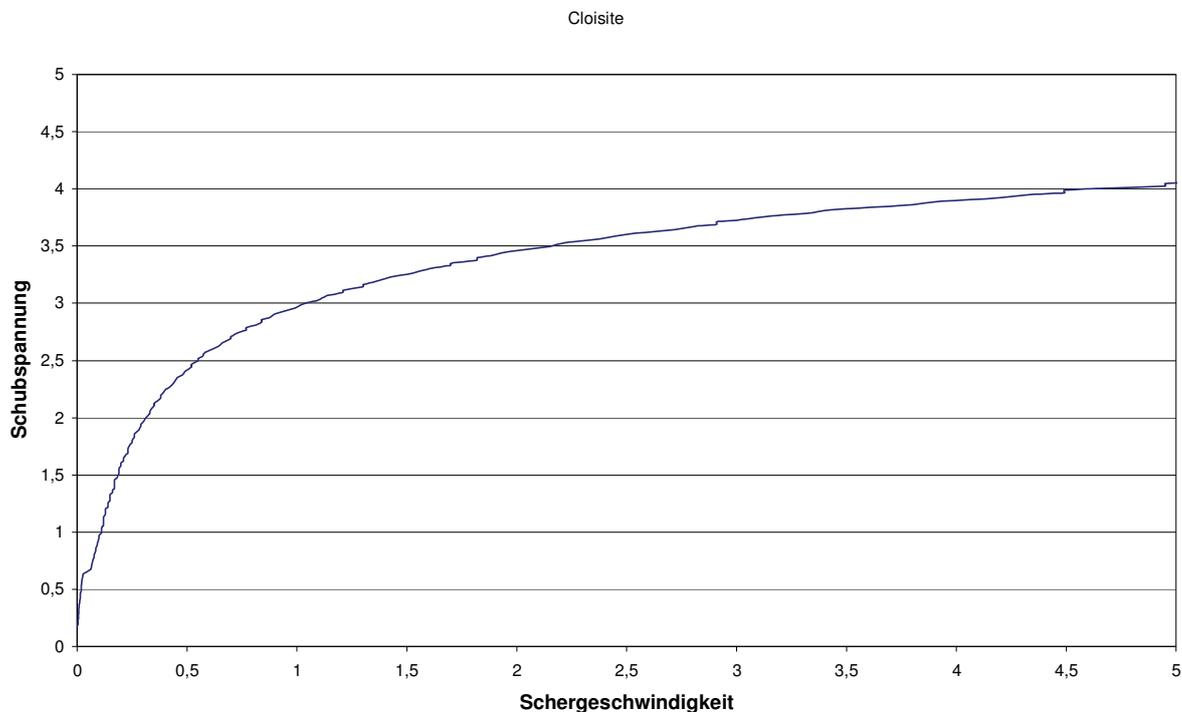


Abb. 39.1 Fließkurve Cloisite Na⁺

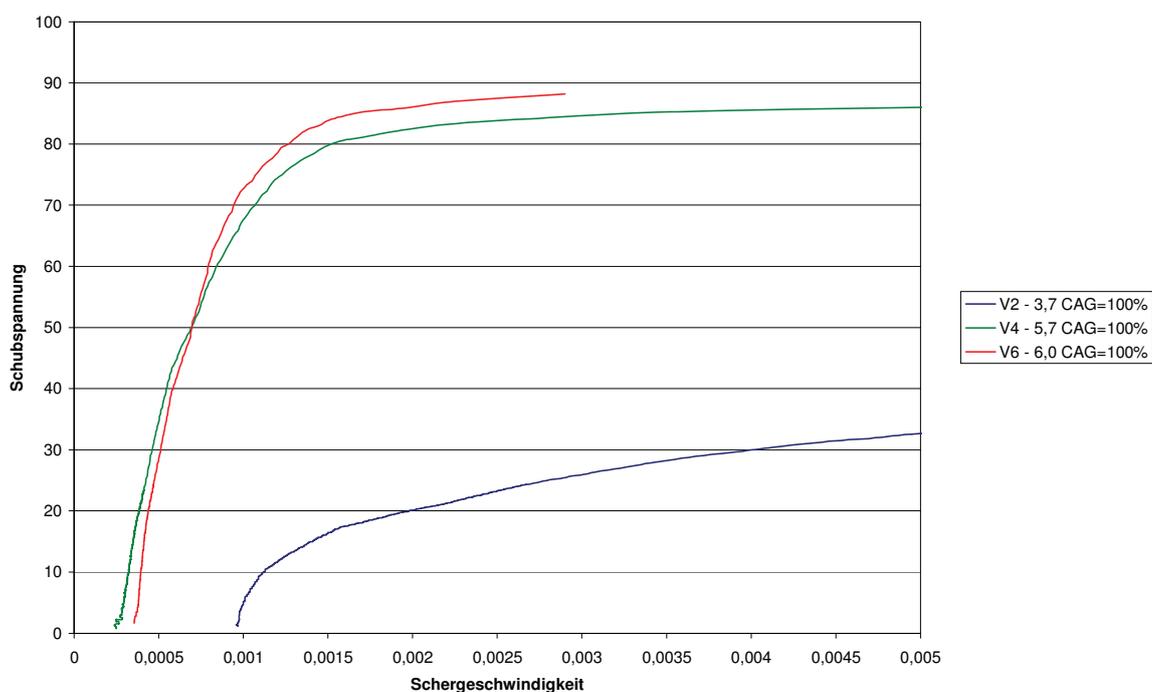


Abb. 39.2 Fließkurven (V2), (V4) und (V6) bei CAG=100%

Es zeigt sich, dass die Fließkurve des Milos-Bentonites (V2) dem des natürlichen Natriumbentonites ähnlicher ist, als die der bayerischen (V4) und sardischen (V6), die ihrerseits aber eine große Ähnlichkeit untereinander aufweisen.

Aus den Tabellen 19.1 bis 19.3 ist aber auch ersichtlich, dass es aus jeder Lagerstätte Aktivierungskorridore sowohl im Bereich CAG < 100 % als auch im Bereich CAG >100 % gibt, bei denen die OCMA- Spezifikation erfüllt wird. Die Fließkurven der Abb. 40.1 bis 40.3 zeigen, dass im OCMA- gerechten Bereich aktivierter Ca⁺⁺- Bentonite die Fließgrenzen ebenfalls geringer sind und sich der des natürlichen Na⁺- Bentonites annähern.

Übertragen auf die Messungen mit dem FANN- Viskosimeter können mit dem Skalenwert der Ablesung, der der Schubspannung τ entspricht, und den vorgegebenen Drehzahlen, die der Schergeschwindigkeit D entsprechen, ebenfalls Fließkurven gezeichnet werden. Nach BILLERISS (83) ist strukturviskoses Verhalten dann gegeben, wenn die Beziehung gilt:

$$\text{Skalenwert } 600 / 2 (= \text{scheinbare Viskosität}) < \text{Skalenwert } 300 \quad [11]$$

Der weiterhin bestehende Unterschied zwischen natürlichen Na⁺- Bentoniten und die OCMA- Spezifikation erfüllenden, aktivierten Ca⁺⁺- Bentoniten liegt in einer deutlich stärker abfallenden Fließkurve der aktivierten Bentonite, Abb. 40.4.

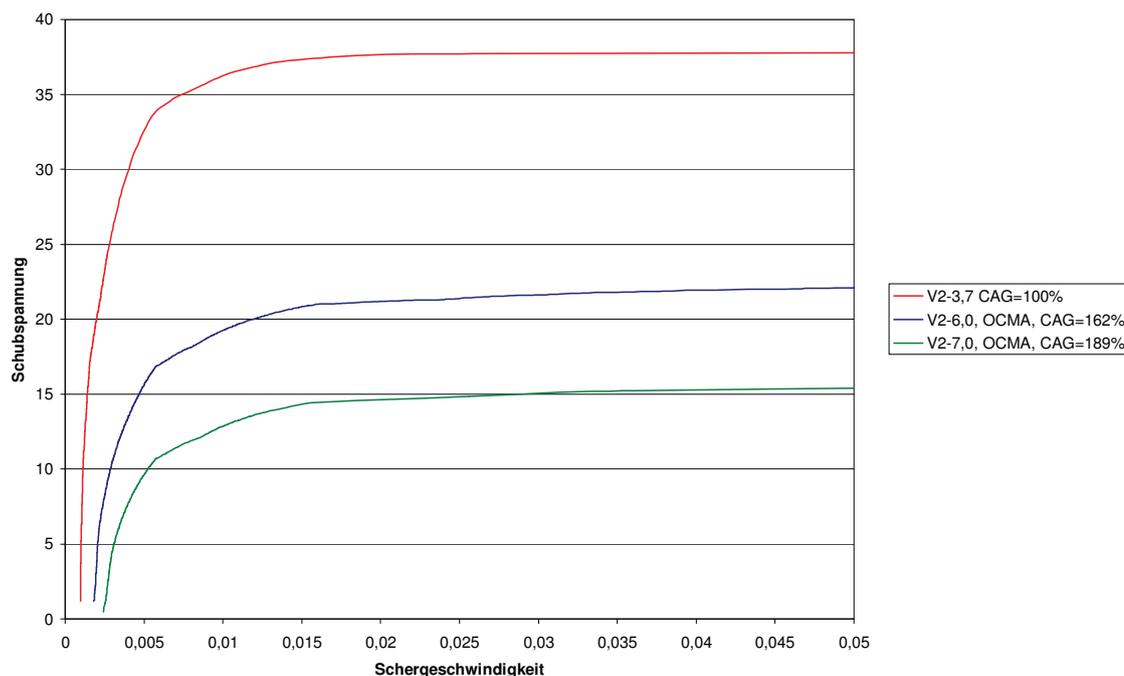


Abb. 40.1 Fließkurve (V2) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 162%)

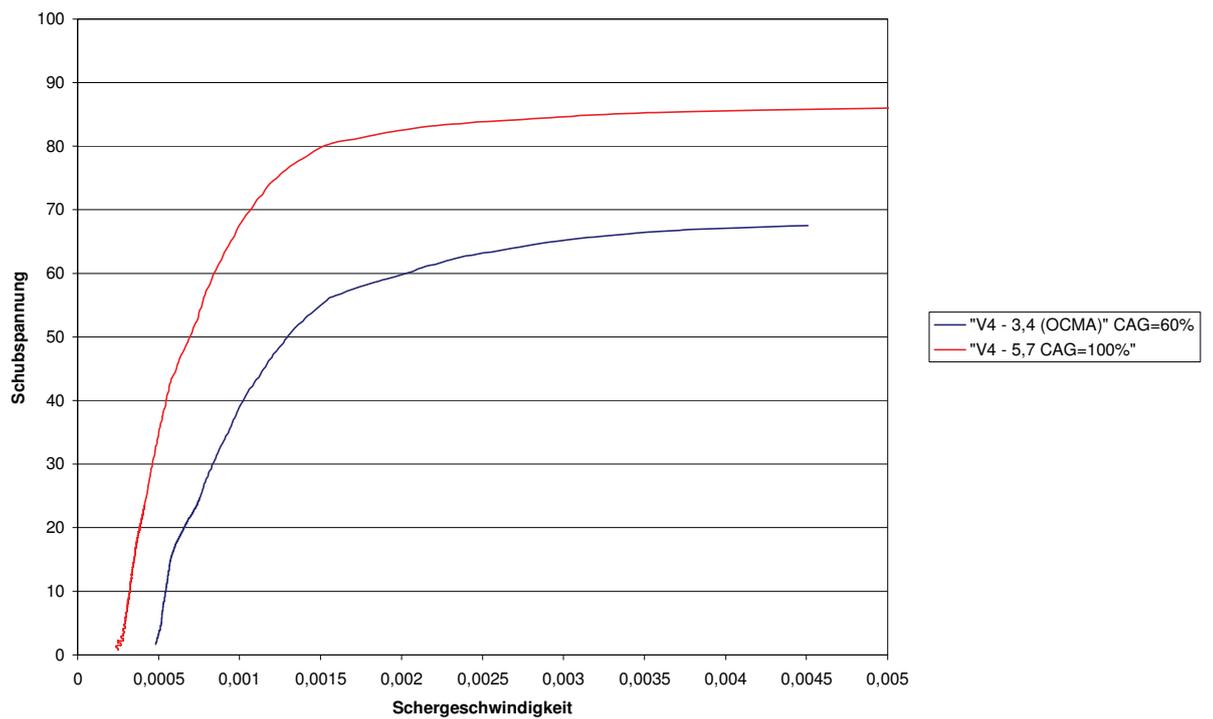


Abb. 40.2 Fließkurve (V4) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 60%)

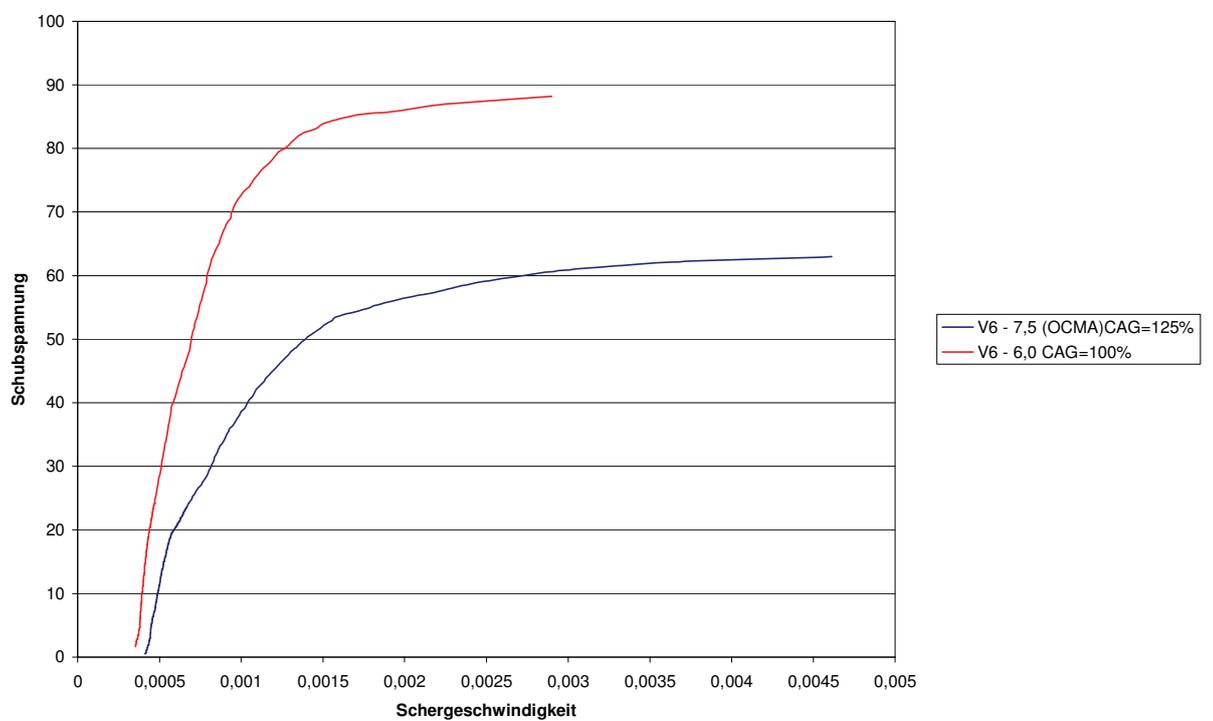


Abb. 40.3. Fließkurve (V6) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 125%)

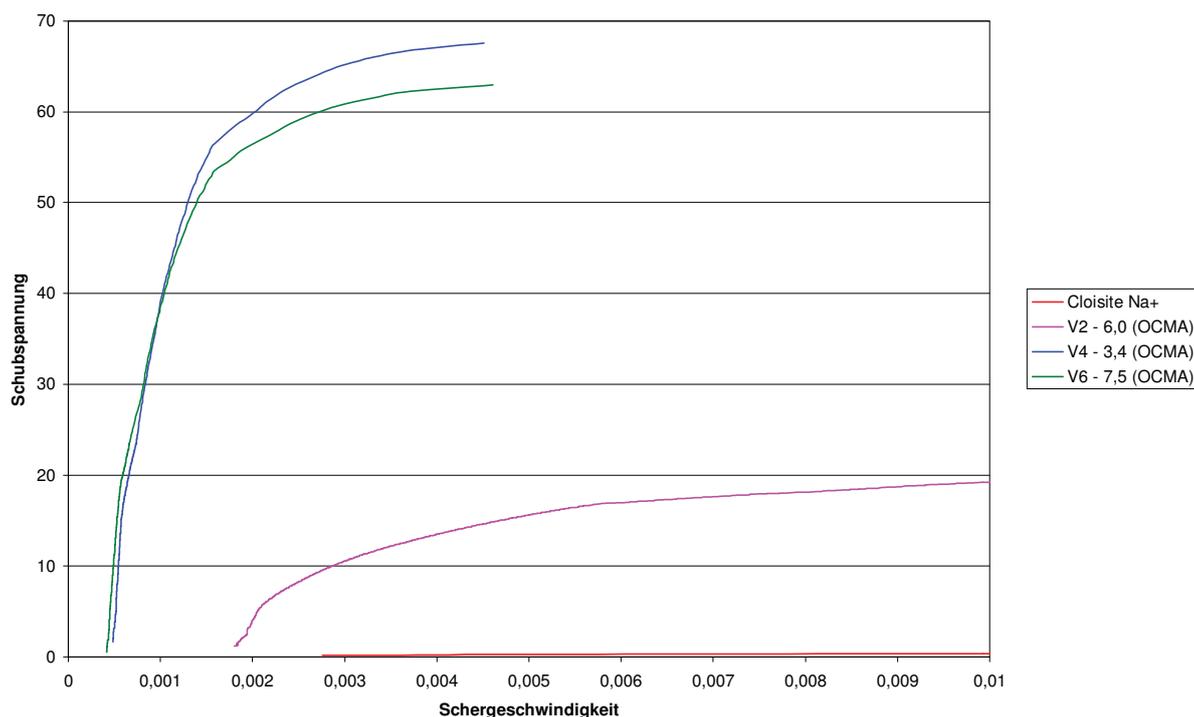


Abb. 40.4 Fließkurvenvergleich der OCMA- gerechten Bentonite Cloisite Na⁺, (V2), (V4), (V6)

Ist bei der OCMA- konformen Suspensionskonzentration die Bedingung: Skalenwert bei $600 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1} > 30$ erfüllt, dann können aus der Sicht der bisherigen Untersuchungen spezifische Fließgrenzen von $< 4 \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1}$ bei Milos-Bentonit (V2), von $< 10 \text{ Pa} \cdot \text{g}^{-1}$ bei bayerischem (V4) und sardischen (V6) als Grenzwerte gelten, bei denen die OCMA- Spezifikation hinsichtlich ihrer rheologischen Anforderungen erfüllt wird.

Für die untersuchten Lagerstätten kann allgemeingültig gefolgert werden:

1. Bei einem CAG = 100 % und TAG = 100 % ist die OCMA- Spezifikation für Bohrbentonite nicht erfüllbar.
Eine Verringerung des Feststoffgehaltes der Suspensionen zur Reduzierung der Fließgrenzen ist zwar prinzipiell möglich, ihr sind jedoch Grenzen gesetzt durch die dann sehr schnell ansteigenden und für den Anwender ebenso wichtigen Filtratwerte. Derartige Reserven in den Filtratwerten sind ersichtlich bei den Lagerstätten aus Milos, weniger bei den untersuchten bayerischen und sardischen.
2. Es gelingt auch bei optimaler Aktivierung nicht, aus allen Lagerstätten einen OCMA- gerechten Bohrbentonit herzustellen.

Entweder werden die Viskositäten nicht erreicht (Asprovounalo V3, und Enghausen V5) oder die Filtratwerte überschritten (Monte Is Casteddu V7). Diese Aussage gilt aber nur unter den Bedingungen der Suspensionsaufbereitung gemäß der API- Spezifikation. Wird die Rührerdrehzahl bei der Suspensionsherstellung und damit die Schergeschwindigkeit verdoppelt, dann erhält man auch aus dem als niedrigviskos eingestuften bayerischen Bentonit der Lagerstätte Enghausen (V5) bereits bei einer Aktivierung mit 2% Soda, d.e. einem CAG = 43 %, einen spezifikationsgerechten Bohrbentonit, siehe Tab. 20.

"Enghausen" (V5)						
Aktivierung CAG	Sollwerte	m% Soda %	natürlicher Na-Bentonit Cloisite Na ⁺	4,7 100	4,7 100	2,0 42,6
Rührerdrehzahl	Umin ⁻¹		11.000± 300	11.000± 300	11.000± 300	20.000± 300
Quellzeit	bis 16	Std.		16		
Skalenwert bei 600 Umin ⁻¹	mind. 30		55,5	26	64,5	54,5
Skalenwert bei 300 Umin ⁻¹	nicht festgelegt		37	24	57,5	47,5
scheinbare Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	27,75	13	32,25	27
plastische Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	18,5	2	7	7
Yield Point	nicht festgelegt	¹⁾	18,5	22	50,5	40,5
Ratio YP / PV	Maximum 6		1,0	11,0	7,2	5,8
Filtrat	Maximum 16	ml	8,3	14,7	14,6	15,2
OCMA - gerecht			nein	nein	nein	ja

¹⁾ pounds / 100 square feet

Tab. 20 Bohrtechnische Werte (V5) mit höherer Rührerdrehzahl

Bei Bohrbentoniten wird der Einfluß der Aufbereitungstechnik der Suspensionen in besonderer Weise ersichtlich.

Ein zum Erfolg führender Weg zur Herstellung eines OCMA- gerechten Bohrbentonites unter Nutzung der Vorteile eines CAG = 100 % und TAG = 100 % ist die Herstellung von Bentonitmischungen, wie sie in Tab. 21 dargestellt ist.

			natürlicher Na-Bentonit Cloisite Na ⁺	Mischung gemäß Tab. 12.3		V2-V5-V7 1 : 1 : 1 gemeinsam aktiviert
				gemeinsam aktiviert	einzel aktiviert als Mahlgut gemischt	
CAG TAG	Sollwerte	%	entfällt entfällt	100 100	100 100	100 100
Temperatur der Suspension	25 ± 1 °C	°C	24,3	23,3	23,5	22,7
Quellzeit	bis 16	Std.	16			
Skalenwert bei 600 Umin ⁻¹	mind. 30		55,5	40,5	38,5	56
Skalenwert bei 300 Umin ⁻¹	nicht festgelegt		37	34,5	33	49
scheinbare Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	27,75	20,25	19,25	28
plastische Viskosität	nicht festgelegt	mPa·s	18,5	6	5,5	7
Yield Point	nicht festgelegt	¹⁾	18,5	28,5	27,5	42
Ratio YP / PV	Maximum 6		1,0	4,8	5,0	6,0
Filtrat	Maximum 16	ml	8,3	15,6	13,3	14,9
OCMA - gerecht			ja	ja	ja	ja

¹⁾ pounds / 100 square feet

Tab. 21 Bohrtechnische Werte von Bentonitmischungen

6.5.5. Beweisführung zur 2. Arbeitshypothese

1. Die 2. Arbeitshypothese hat sich dort als richtig herausgestellt, wo die Bentonite direkt gemessen werden können, es sich um Eigenschaften handelt, die durch die Aktivierung beeinflussbar sind und die vorgeschriebenen Prüfbedingungen und Messtechniken geeignet sind, die CAG-abhängigen Veränderungen auch ausreichend sicher zu erfassen.
2. Die optimal aktivierten Bentonite zeigen in den untersuchten Bereichen unabhängig von ihrer Herkunft und Verwendung übereinstimmend ein signifikant höheres Eigenschaftsniveau an Quell- und Bindeeigenschaften, Viskositäten und Fließgrenzen, das industriell im Sinne von Verbrauchsreduzierungen genutzt werden kann, besonders bei Gießerei- und Baubentoniten. Die erzielten hohen Fließgrenzen bei gleichzeitig niedrigen Filtratwerten sind im Spezialtiefbau vorteilhafte Verarbeitungskriterien.

7. Zur Frage der kausalen Zusammenhänge von Produkteigenschaften, Lagerstättengeneese und Aufbereitungstechnik (Aktivierungstechnik)

Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt:

1. Mit dem technisch bestmöglichen Kationenaustausch und einer vor allem im großtechnischen Maßstab auch einsetzbaren Aufbereitungstechnik gelingt es nicht, aus allen Rohbentoniten Produkte mit gleichwertigen Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungsgebieten herzustellen. Damit müssen die latenten Produkteigenschaften als lagerstättengenetisch determiniert gelten.
2. Mit einer Aufbereitungstechnik (Aktivierungstechnik) die es ermöglicht, den realen Sodabedarf einer Lagerstätte zu ermitteln und einen technisch bestmöglichen Kationenaustausch zu realisieren, ist es möglich, das Güteniveau der aktivierten Bentonite signifikant anzuheben und dadurch die Verfügbarkeit sowie Eignung von Lagerstätten deutlich zu erweitern. Die gewählte Aktivierungstechnik hat sich dabei als lagerstättenunabhängig einsetzbar erwiesen.

Da die alkalische Aktivierung im grubenfeuchten Zustand ohne den Anreicherungsprozeß auskommen muß und aus den Untersuchungen praxisrelevante Aussagen erwartet wurden, war es nahe liegend, zunächst alle Bentonite im bergmännisch gewonnenen Zustand zu untersuchen. Die Montmorillonitgehalte unterschieden sich aber von Lagerstätte zu Lagerstätte um bis zu 50%. Die Wertstoffhaltigkeit durfte daher nicht unberücksichtigt bleiben. Deshalb wurden versucht, die bisherigen Aussagen zu verifizieren und sie auf den Smektitgehalt zu beziehen, wie er nach der Rietveld- Methode ermittelt wurde.

7.1. Mineralogischen Zusammensetzung (XRD) und Smektitgehalt (nach Rietveld)

Es sollte für diese Untersuchungsergebnisse der in wissenschaftlichen Publikationen gebräuchlichere Begriff des Smektitgehaltes anstelle von Montmorillonitgehalt gewählt werden.

Die Ergebnisse sind in Tab.22 dargestellt und mit denen der Methylenblau-Adsorption verglichen.

Mineralogische Zusammensetzung (XRD) und Methylenblau- Adsorption nach VDG P69							
		"Agheria" (V2)	"Asprovounalo" (V3)	"Heidenkam" (V4)	"Enghausen" (V5)	"Serra Narbonis" (Blauton) (V6)	"Monte Is Casteddu" (V7)
Smektitgehalt nach Rietveld	m%	76,9	52,5	50,9	46,3	90,1	77,6
Methylenblau- Adsorption	mg·g ⁻¹	402	279	320	289	452	350
Montmorillonitgehalt ¹⁾	m%	91	64	73	66	103	80
Δ Rietveld - Methylenblau	% - Pkt.	-14,1	-11,5	-22,1	-19,7	-12,9	-2,4
Quarz	m%	2,5	3,3	10,7	8,7	3,5	9,6
Muskovit / Illit	m%			24,3	19,4		
Feldspat	m%	4,3	5,6	3,5	5,5	4,6	10,5
Opal CT	m%		12,5				
Cristobalit	m%	10,1	19,9				
Kalzit	m%	1,8		8,9	0,6	1,8	1,3
Kalzit ²⁾	m%	3,6		10,7			
Dolomit	m%						1,1
Ankerit	m%			1,7			
Gips	m%	3,8	1,5				
Kaolinit / Halloysit	m%		4,4		19,5		
Anatas	m%	0,6					
Pyrit	m%		0,3				

¹⁾ gemäß Tab. 5

²⁾ volumetrisch nach Scheibler (DIN18129)

Tab. 22 XRD und Smektitgehalte nach Rietveld

Werden die spezifischen Fließgrenzen nicht auf den Bentonit, sondern, wie in Tab.23 dargestellt, auf den Smektitgehalt bezogen, zeigt sich nicht nur eine Werteverchiebung zugunsten höherer spezifischer Fließgrenzen, sondern auch eine Änderung der Rangfolge der Lagerstätten hinsichtlich des erzielbaren Maximums der spezifischen Fließgrenzen. Diese Rangfolge gilt gleichermaßen für die grobe Klassifizierung der in zwei Gruppen eingeordneten Lagerstätten mit höheren und niedrigeren rheologischen Eigenschaften:

Bayerische Bentonite > sardische Bentonite > Milos- Bentonite

Die Ergebnisse fließen in die Korrelationsanalyse, Abschn.8.1. ein.

Region	Tagebau	Milos		Bayern		Sardinien	
		"Agheria"	"Asprovounalo"	"Heidenkam"	"Enghausen"	"Serra Narbonis"	"Monte Is Casteddu"
		V2	V3	V4	V5	V6	V7
Smektit	m%	76,9	52,5	50,9	46,3	90,1	77,6
Fließgrenze bei CAG=100%	Pa	31,07	7,52	69,55	30,94	73,31	27,57
Feststoffgehalt (Bentonit) der Suspension	m%	4,83	4,87	4,78	4,88	4,92	4,57
spez. Fließgrenze bei CAG=100% bezogen auf den Bentonitgehalt	Pa · g ⁻¹	6,43	1,54	14,55	6,34	14,90	6,03
Smektitgehalt in der Suspension	m%	3,71	2,56	2,43	2,26	4,43	3,55
spez. Fließgrenze bei CAG=100% bezogen auf den Smektitgehalt	Pa · g ⁻¹	8,37	2,94	28,59	13,69	16,54	7,77

Tab. 23 Vergleich der spez. Fließgrenzen bezogen auf den Bentonit- und den Smektitgehalt

7.2. Verifizierung der realen Sodamenge aus dem Vergleich KAK versus Fließgrenzenmessung und Schlußfolgerungen

Aus den Bestimmungen der für jede Lagerstätte ermittelten austauschfähigen Ca⁺⁺-, Mg⁺⁺-, Na⁺- und K⁺- Ionen sollte sich theoretisch der reale Sodabedarf für die Aktivierung ableiten lassen.

Aus der Methylenblau- Methode nach VDG P 69 wird sich bei Bentoniten mit Na⁺ als Gegenionen allein schon aus dem Grund ein zu hoher Sodabedarf ableiten lassen, weil diese Na⁺- Ionen in der KAK mit erfasst werden. DOHRMANN (84) beschreibt, dass die Bestimmung der KAK bei CaCO₃- haltigen Tonen zu verfälschten Ergebnissen führen, da aus den Nebenmineralen Kalzit (und auch Gips) partiell Ca⁺⁺- Ionen in Lösung gehen und ein höherer Anteil austauschfähiger Ca⁺⁺- Ionen ausgewiesen wird als Ladungen vorhanden sind. Daher ist für die Berechnung der Sodamenge nicht die Summe der austauschbaren Kationen (S-Wert) sondern die KAK (T- Wert) abzüglich der bereits als Gegenionen vorhandenen Na⁺- Ionen heran zu ziehen.

Es wurde erwartet, dass im Idealfall zumindest der reale Sodabedarf,

- berechnet aus dem T- Wert unter Abzug der Na⁺- Ionen und
- ermittelt über die Fließgrenzenbestimmung

kongruent sein müssten.

Die vergleichende Gegenüberstellung unter Einbeziehung der sich aus der Methylenblau- Adsorption ergebenden Sodamenge zeigt Tab. 24.

Region	Tagebau	Millos	Bayern		Sardinien				
			"Agheria" (V2)	"Asprovounalo" (V3)	"Heidenkam" (V4)	"Enghausen" (V5)	"Serra Narbonis" (V6)	"Monte Is Casteddu" (V7)	
	KAK nach Methylenblauadsorption (VDG P69) Montmorillonitgehalt ¹⁾	mg·g ⁻¹ m%	402 91	279 64	320 73	289 66	452 103	350 80	
	KAK nach Cu(II) (MEIER und KAHR)								
	Na ⁺	meq / 100g Bentonit	10	6	0	0	0	1	
	Ca ⁺⁺	meq / 100g Bentonit	85	26	55	41	60	37	
	Mg ⁺⁺	meq / 100g Bentonit	31	30	18	20	54	38	
	K ⁺	meq / 100g Bentonit	1	0	3	2	3	4	
	Summe der austauschbaren Kationen = S - Wert	meq / 100g Bentonit	127	62	76	63	117	80	
	KAK = T - Wert	meq / 100g Bentonit	78	56	62	62	104	73	
	Δ (T - Wert - vorhandene Na ⁺ - Ionen)	meq / 100g Bentonit	68	50	62	62	104	72	
	1 meq = 0,053 g Soda								
	aus der KAK nach VDG P69 nach Industrie- Tabelle ermitteltes Aktivierungsoptimum	m% Soda	5,7	3,4	4,3	3,6	6,4	5,0	
	aus der KAK nach MEIER und KAHR berechnetes Aktivierungsoptimum	m% Soda	3,6	2,7	3,3	3,3	5,5	3,8	
	durch Fließgrenzenbestimmung gefundenes Aktivierungsoptimum	m% Soda	3,7	3,1	5,7	4,7	6,0	5,0	

¹⁾ gemäß Tab. 5

Tab. 24 Sodavergleichsanalyse

Im Vergleich der drei aufgezeigten Möglichkeiten zur Bestimmung des $CAG = 100 \%$ konnte bei keiner der untersuchten sechs Lagerstätten eine Übereinstimmung erzielt werden.

Die Übereinstimmung bei (V2) und mit Einschränkungen (V3) im Vergleich der KAK (nach MEIER und KAHR) und der Fließgrenzenbestimmung, sowie bei (V5) und mit Einschränkungen (V3) im Vergleich der Methylenblau- Adsorption (nach VDG P69) und der Fließgrenzenbestimmung, sind als zufällig zu betrachten.

Aus dieser neuen Erkenntnis ist daher nur die Schlussfolgerung möglich, dass sich unter der Bedingung eines $TAG = 100 \%$ die über die Fließgrenzenbestimmung ermittelte Sodamenge des $CAG = 100 \%$ als prozeßtechnisches Steuerungsinstrument der industriellen Aktivierung eindeutig besser eignet als die aus der KAK berechnete. Das gilt zumindest für die hier untersuchten anwendungstechnisch relevanten Produkteigenschaften von Aktivbentoniten. Würden diese Bentonite mit Sodamengen aktiviert, die sich aus den KAK-Methoden errechnen, dann wären durch signifikante Unter- bzw. Überaktivierungen Verluste anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften und daraus resultierend Mehrverbräuche in der Industrie die Folge. Eine Erklärung für diese Abweichungen zu finden ist mit den Arbeitsinstrumenten des Aufbereitungsingenieurs nicht möglich.

8. Zur Frage nach den Ursachen der Produkteigenschaften

Alle Aussagen beziehen sich auf die Produkteigenschaften, die Gegenstand der vorstehenden Untersuchungen waren und der 2. Arbeitshypothese folgen.

8.1. Korrelationsanalysen

Es war zunächst zu verifizieren, ob die auf der Grundlage der bisherigen Untersuchungen eines CAG = 100 % und TAG = 100 % erzielbaren Bentoniteigenschaften und ausgedrückt durch die spezifischen Fließgrenzen, mit irgendeinem einfach und direkt ermittelbaren stofflichen Kennwert korrelieren um daraus durch eine Analyse und unter Umgehung des Aufwandes zur Fließgrenzenbestimmung oder anderer praktischer Versuchsreihen zu einer schnelleren und trotzdem eindeutigen Vorhersage über die Eignung von Lagerstätten zu gelangen.

In die Korrelationsanalyse einbezogen wurden:

1. Methylenblau- Adsorption (Messwerte siehe Tab.22)

Die Methylenblau- Adsorption wurde nach VDG P69 (77) bestimmt, wobei die Ermittlung des Titers der Lösung mittels eines vom Institut für Gießereitechnik Düsseldorf zur Verfügung gestellten Referenzbentonites mit bekannter Methylenblau- Adsorption erfolgte. In Anlehnung an die API, Spec. 13 B (85) wurde der suspendierte Bentonit 10 min schwach geköchelt, um einen besseren Aufschluß zu erzielen.

2. Mineralogische Zusammensetzung und Smektitgehaltsbestimmung nach Rietveld (Messwerte siehe Tab.22)

Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, durchgeführt, ebenso die Berechnung der Smektitgehalte durch die quantitative Auswertung der XRD- Aufnahmen. (43,44)

Die XRD- Beugungsmuster wurden erstellt mittels eines PANalytical X'Pert PRO MPD $\Theta - \Theta$ Diffraktometers (die Cu- K α Strahlung wurden bei 40 kV und 30mA erzeugt), ausgerüstet mit einem variablen Divergenz- Schlitz (20mm

Strahlungslänge), mit primären und sekundären Sollerschlitzen, mit einem Detektor für wissenschaftliche Zwecke (aktive Länge 0,59°) sowie einer Probekammer für Proben mit einem Durchmesser von 28 mm. Die Proben wurden mittels der „top loading“ Technik aufbereitet und von 2° bis 85° 2 θ mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 0,0167° pro 10 Sekunden untersucht. Für die Messungen im mittleren Infrarotspektrum wurde die KBr Pellet Technik (1 mg Probe / 200 mg KBr) angewandt. Die Spektren wurden mittels eines Thermo Nicolet Nexus FTIR Spektrometers, Detektor DTGS TEC aufgezeichnet. Die Auflösung der 32 Raster entsprach 2 cm⁻¹.

3. KAK und austauschfähige Ca⁺⁺-, Mg⁺⁺-, Na⁺- und K⁺ - Ionen (Messwerte siehe Tab. 24)

Die Bestimmungen erfolgte nach der Kupfer- Triethylenetetramine- Methode, beschrieben bei MEIER und KAHR, (86) durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.

4. Chemische Analyse (Messwerte siehe Tab. 25)

Die chemische Zusammensetzung der getrockneten, gemahlene, mit einem Flußmittel versetzten und in Glasperlen eingeschmolzenen Rohbentonitproben wurde mit einem PANalytical Axios und einem PW 2400 Spektrometer mittels wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz- Analytik (WD- XRF) untersucht. Die Untersuchungen wurden durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, durchgeführt.

5. Dichte (Messwerte siehe Tab. 25)

Die Dichte an Bentoniten und an durch fraktionierte Sedimentation gewonnenen Montmorilloniten wurde mit dem Helium- Pyknometer AccuPyc (Micromeritics GmbH) bestimmt.

Gemessen wird das Probevolumen auf der Basis zweier Druckmessungen in einem konstanten Gefäßvolumen und einem dazugehörigen Ausgleichsvolumen. Die Zustandsgleichung für ideale Gase erlaubt aus diesen Druckmessungen die Berechnung des Probevolumens, das in Bezug zur Einwaage gesetzt wird. Das Apparatevolumen muß mit einem Standard kalibriert werden.

Die Messgenauigkeit beträgt 0,03 % des Messwertes und 0,03% des verwendeten Zellvolumens.

6. Partikelgrößenverteilung (Messwerte dargestellt in Tab. 25 und Abb. 41.1 und Abb. 41.2)

Die Partikelgrößenverteilung erfolgte sowohl an den für die Fließgrenzen vorbereiteten Suspensionen als auch an den durch fraktionierte Sedimentation gewonnenen Montmorilloniten, wie sie auch für die Dichtebestimmungen und die morphologischen Untersuchungen verwendet wurden.

Zur Verfügung stand ein Partikelgrößenanalysator SediGraph 5120 (Micromeritics GmbH), ein vollautomatisch arbeitendes Gerät für den Bereich 0,1 – 300 µm (sphärischer Equivalentdurchmesser). Es enthält eine Röntgenquelle, einen Detektor und eine vertikal bewegliche Messzelle. Der Sedigraph arbeitet mit weicher Röntgenstrahlung, die durch eine luftgekühlte Wolframröhre erzeugt wird. Die Röntgenstrahlung dient der Bestimmung der Partikelkonzentration, da die Röntgenabsorption direkt proportional der Partikelmasse ist. Die Ergebnisse werden in m% angegeben.

Region		Milos		Bayern		Sardinien	
Tagebau		"Agheria" (V2)	"Asprovounalo" (V3)	"Heidenkam" (V4)	"Enghausen" (V5)	"Serra Narbonis" (V6)	"Monte Is Casteddu" (V7)
Chemische Analyse							
SiO ₂	m%	52,8	66,3	48,8	52,2	50,1	52,2
Al ₂ O ₃	m%	15,7	14,2	15,2	20,0	16,2	14,6
Fe ₂ O ₃	m%	4,5	2,1	4,9	5,6	3,7	5,5
Na ₂ O	m%	0,4	0,3	0,3	0,4	0,0	0,2
K ₂ O	m%	0,7	0,5	1,7	1,4	1,1	2,4
CaO	m%	3,2	1,0	6,7	1,4	2,1	2,1
MgO	m%	2,8	2,2	3,2	2,7	5,6	5,3
Dichte							
Bentonit	g·cm ⁻³	2,740	2,610	2,772	2,771	2,794	2,758
Feinstfraktion Montmorillonit	g·cm ⁻³	2,631	2,583	2,764	2,711	2,747	2,749
Partikelgrößenverteilung							
Bentonit	m%	94	88	81	89	92	53
< 200 nm	m%	90	80	71	84	88	35
< 100 nm	m%						
Feinstfraktion Montmorillonit	m%	98	99	78	99	96	71
< 200 nm	m%	90	93	55	95	89	38
< 100 nm	m%						

Tab. 25. Chemische Analyse, Dichte und Partikelgrößenverteilung

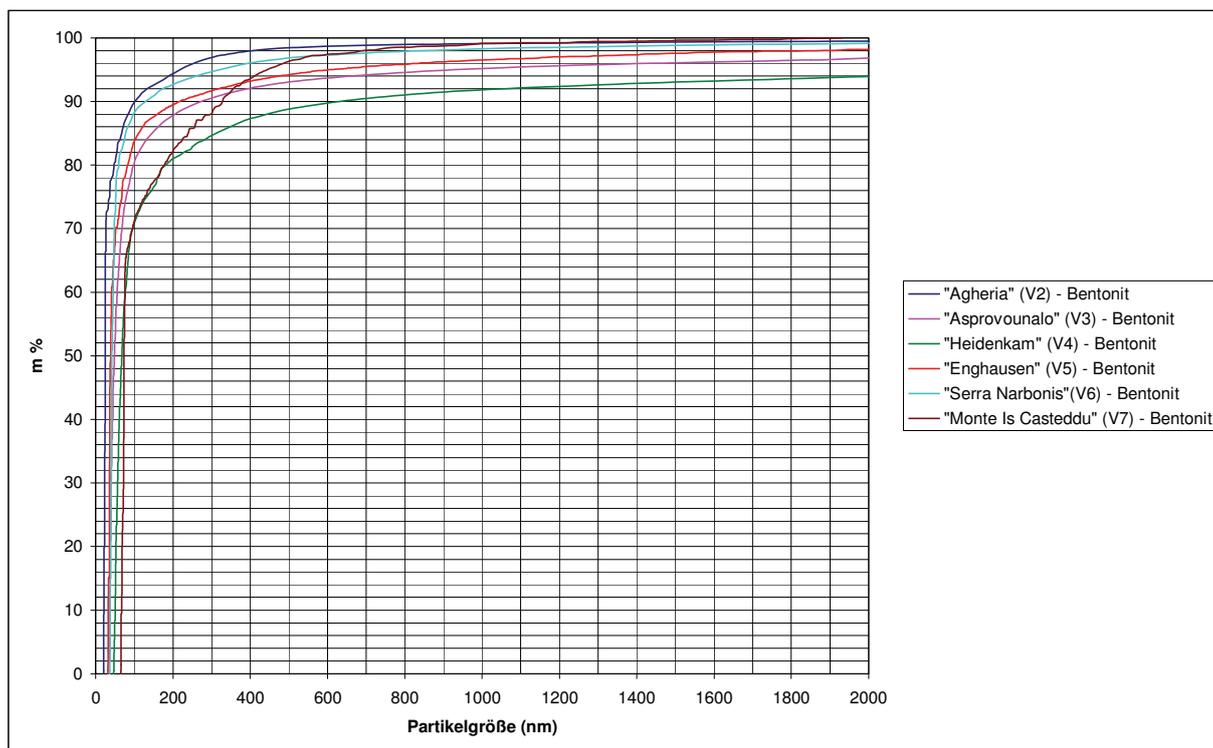


Abb. 41.1 Partikelgrößenverteilung, Bentonit (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)

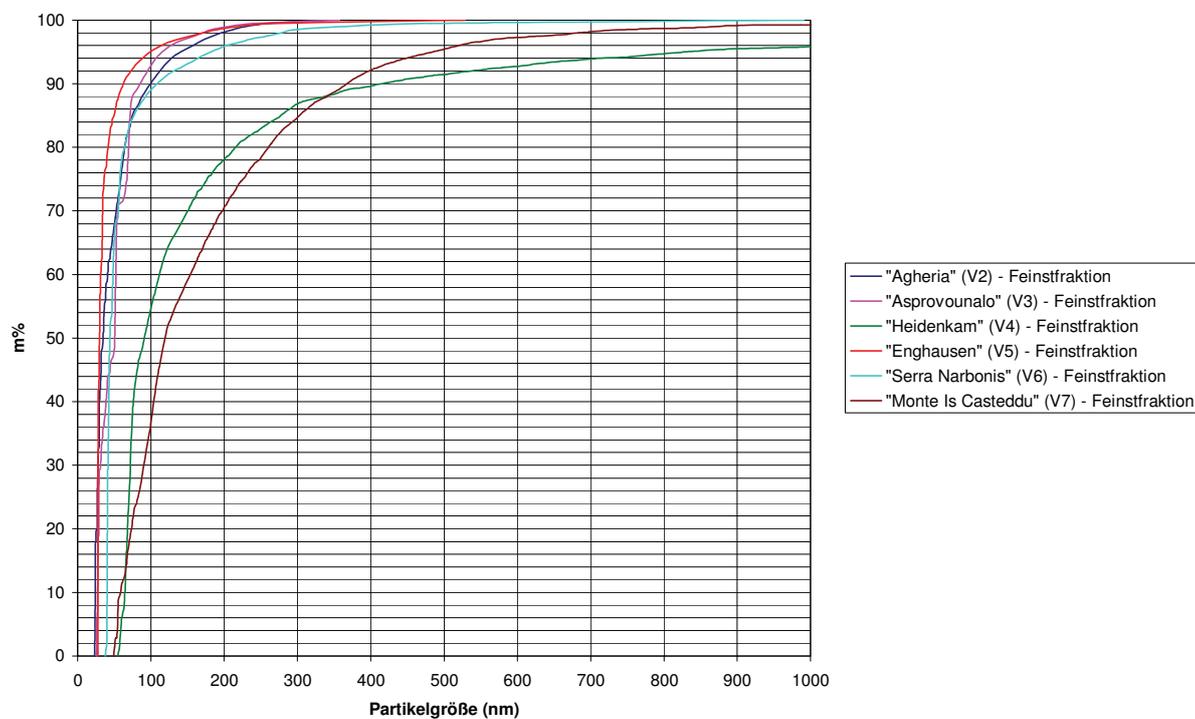


Abb. 41.2 Partikelgrößenverteilung, Feinstfraktion (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)

7. pH Werte einer ca. 5%igen Suspension (Messwerte siehe Tab. 13.1 – 13.6)
Die pH Wert Messungen erfolgten mit einem „pH Meter 340 – SET 1“ der Fa. Wissenschaftlich Technische Werkstätten, ausgerüstet mit einer Elektrode SenTix 41.
8. Sodamenge (Messwerte siehe Tab. 13.1 bis 13.6)
Es wurde die aus den Fließgrenzenbestimmungen ermittelte Sodamenge bei CAG=100% eingesetzt.
9. DTA (nach Abb. 35.1 bis 35.3)
Die Differential- Thermo- Analyse wurde mit einer Netzsch 409 PC Thermowaage, ausgerüstet mit einem DSC/TG Probenhalter und verbunden mit einem Pfeiffer Quadrupol Massenspektrometer, von der Bundesanstalt für Geowissenschaften, Hannover, durchgeführt. 100 mg einer fein gemahlene Probe wurden zuvor bei 53% rel. Luftfeuchte äquilibriert und von 25 -1000 °C mit einer Temperatursteigerung von 10 K·min⁻¹ erhitzt.

Bei den nachfolgend dargestellten Korrelationsanalysen 1 und 3 wurden die ermittelten chemischen und pyhsikalischen Kennwerte den Spezifischen Fließgrenzen bezogen auf den Bentonitgehalt, und bei den Korrelationsanalysen 2 und 4 bezogen auf den Smektitgehalt, gegenüber gestellt.

	spez. FG / g Bentonit	Methylenblau Adsorption	Smektitgehalt nach Rietveld	austauschbare Kationen			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	pH 5M%ige Suspension CAG=100%	Sodamenge nach KAK m%	Sodamenge bei CAG=100% m%
	Pa·g ⁻¹	mg·g ⁻¹	m%	S - Wert meq / 100 g	T - Wert meq / 100 g	Δ (T-Wert -Na ⁺) meq / 100 g	m%	m%	m%	Spalte 10	Spalte 11	Spalte 12
V2	6,43	402	76,9	127	78	68	52,8	15,7	4,5	8,64	3,6	3,7
V3	1,54	279	52,5	63	56	50	66,3	14,2	2,1	8,83	2,7	3,1
V4	14,55	320	50,9	76	62	62	48,8	15,2	4,9	9,60	3,3	5,7
V5	6,34	289	46,3	62	62	62	52,2	20,0	5,6	9,47	3,3	4,7
V6	14,9	451	90,1	117	104	104	50,1	16,2	3,7	9,40	5,5	6,0
V7	6,03	350	77,6	81	73	72	52,2	14,6	5,5	9,62	3,8	5,0
Spalte 1	1											
Spalte 2	0,55	1										
Spalte 3	0,31	0,92	1									
Spalte 4	0,38	0,93	0,83	1								
Spalte 5	0,57	0,96	0,90	0,80	1							
Spalte 6	0,66	0,89	0,82	0,66	0,97	1						
Spalte 7	-0,78	-0,50	-0,32	-0,39	-0,47	-0,56	1					
Spalte 8	0,08	-0,12	-0,30	-0,16	0,00	0,08	-0,35	1				
Spalte 9	0,26	0,02	-0,03	-0,02	-0,01	0,09	-0,78	0,49	1			
Spalte 10	0,53	-0,08	-0,07	-0,37	0,07	0,28	-0,59	0,24	0,60	1		
Spalte 11	0,66	0,88	0,82	0,66	0,97	1,00	-0,55	0,08	0,07	0,28	1	
Spalte 12	0,90	0,43	0,30	0,16	0,53	0,68	-0,82	0,19	0,47	0,82	0,68	1

Tab. 26.1. Korrelationsanalyse 1 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Bentonit)

	spez. FG / g Smektit Pa _g ⁻¹	Methylenblau Adsorption mg·g ⁻¹	Smektitgehalt nach Rietveld m%	austauschbare Kationen			SiO ₂ m%	Al ₂ O ₃ m%	Fe ₂ O ₃ m%	pH 5M%ige Suspension CAG=100%	Sodamenge nach KAK m%	Sodamenge bei CAG=100% m%
	Spalte 1	Spalte 2	Spalte 3	S - Wert meq / 100 g	T - Wert meq / 100 g	Δ (T-Wert - Na ⁺) meq / 100 g	Spalte 7	Spalte 8	Spalte 9	Spalte 10	Spalte 11	Spalte 12
V2	8,37	402	76,9	127	78	68	52,8	15,7	4,5	8,64	3,6	3,7
V3	2,94	279	52,5	63	56	50	66,3	14,2	2,1	8,83	2,7	3,1
V4	28,59	320	50,9	76	62	62	48,8	15,2	4,9	9,60	3,3	5,7
V5	13,69	289	46,3	62	62	62	52,2	20,0	5,6	9,47	3,3	4,7
V6	16,54	451	90,1	117	104	104	50,1	16,2	3,7	9,40	5,5	6,0
V7	7,77	350	77,6	81	73	72	52,2	14,6	5,5	9,62	3,8	5,0
Spalte 1	1											
Spalte 2	0,11	1										
Spalte 3	-0,17	0,92	1									
Spalte 4	0,00	0,93	0,83	1								
Spalte 5	0,10	0,96	0,90	0,80	1							
Spalte 6	0,23	0,89	0,82	0,66	0,97	1						
Spalte 7	-0,72	-0,50	-0,32	-0,39	-0,47	-0,56	1					
Spalte 8	0,19	-0,12	-0,30	-0,16	0,00	0,08	-0,35	1				
Spalte 9	0,39	0,02	-0,03	-0,02	-0,01	0,09	-0,78	0,49	1			
Spalte 10	0,60	-0,08	-0,07	-0,37	0,07	0,28	-0,59	0,24	0,60			
Spalte 11	0,23	0,88	0,82	0,66	0,97	1,00	-0,55	0,08	0,07		1	
Spalte 12	0,78	0,43	0,30	0,16	0,53	0,68	-0,82	0,19	0,47		0,68	1

Tab. 26.2. Korrelationsanalyse 2 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Smektit)

	spez. FG / g Bentonit Pa·g ⁻¹	Dichte		Partikelgröße Feinstfraktion		Maximum 1. peak °C	DTA Beginn 2. peak °C	Maximum 3. peak °C
		nicht ausgereinigt g·cm ⁻³	ausgereinigt g·cm ⁻³	< 100 nm m%	< 200 nm m%			
	<i>Spalte 1</i>	<i>Spalte 2</i>	<i>Spalte 3</i>	<i>Spalte 4</i>	<i>Spalte 5</i>	<i>Spalte 6</i>	<i>Spalte 7</i>	<i>Spalte 8</i>
V2	6,43	2,740	2,631	90	98	153	448	663
V3	1,54	2,610	2,583	93	99	132	477	677
V4	14,55	2,772	2,764	55	78	148	333	523
V5	6,34	2,771	2,711	95	99	149	350	521
V6	14,90	2,794	2,747	89	96	169	388	632
V7	6,03	2,758	2,749	37	70	152	362	522
Spalte 1	1							
Spalte 2	0,76	1						
Spalte 3	0,76	0,86	1					
Spalte 4	-0,21	-0,28	-0,60	1				
Spalte 5	-0,25	-0,31	-0,63	1,00	1			
Spalte 6	0,72	0,84	0,63	-0,05	-0,07	1		
Spalte 7	-0,61	-0,78	-0,93	0,54	0,58	-0,39	1	
Spalte 8	-0,29	-0,58	-0,78	0,63	0,66	-0,11	0,93	1

Korrelation zwischen spezifischer Fließgrenze und Partikelgröße unter Ausschluß V7:

	<i>Spalte 1</i>
Spalte 1	
Spalte 2	
Spalte 3	
Spalte 4	-0,63
Spalte 5	-0,66
Spalte 6	
Spalte 7	
Spalte 8	

Tab. 27.1. Korrelationsanalyse 3 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Bentonit)

	spez. FG / g Smektit Pa·g ⁻¹	Dichte		Partikelgröße Feinstfraktion		Maximum 1. peak °C	DTA	
		nicht ausgereinigt g·cm ⁻³	ausgereinigt g·cm ⁻³	< 100 nm m%	< 200 nm m%		Beginn 2. peak °C	Maximum 3. peak °C
	<i>Spalte 1</i>	<i>Spalte 2</i>	<i>Spalte 3</i>	<i>Spalte 4</i>	<i>Spalte 5</i>	<i>Spalte 6</i>	<i>Spalte 7</i>	<i>Spalte 8</i>
V2	8,37	2,740	2,631	90	98	153	448	663
V3	2,94	2,610	2,583	93	99	132	477	677
V4	28,59	2,772	2,764	55	78	148	333	523
V5	13,69	2,771	2,711	95	99	149	350	521
V6	16,54	2,794	2,747	89	96	169	388	632
V7	7,77	2,758	2,749	37	70	152	362	522
Spalte 1	1							
Spalte 2	0,64	1						
Spalte 3	0,73	0,86	1					
Spalte 4	-0,27	-0,28	-0,60	1				
Spalte 5	-0,32	-0,31	-0,63	1,00	1			
Spalte 6	0,36	0,84	0,63	-0,05	-0,07	1		
Spalte 7	-0,74	-0,78	-0,93	0,54	0,58	-0,39	1	
Spalte 8	-0,53	-0,58	-0,78	0,63	0,66	-0,11	0,93	1

Korrelation zwischen spezifischer Fließgrenze und Partikelgröße unter Ausschluß V7

	<i>Spalte 1</i>
Spalte 1	
Spalte 2	
Spalte 3	
Spalte 4	-0,85
Spalte 5	-0,88
Spalte 6	
Spalte 7	
Spalte 8	

Tab. 27.2. Korrelationsanalyse 4 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Smektit)

Die Ergebnisse der Tab. 26.1, 26.2, 27.1 und 27.2 zeigen, dass kein am Rohbentonit einfach zu messender Parameter gefunden werden konnte, der mit den spezifischen Fließgrenzen und damit den Produkteigenschaften korreliert.

Aus Tab. 26.1 geht auch hervor, dass aus der Sicht aller untersuchten Lagerstätten die aus der KAK nach MEIER und KAHR berechneten Sodamengen nur zu 66% (Spalte 11 / Spalte 1), die aus den Fließgrenzenbestimmungen resultierenden jedoch zu 90% (Spalte 12 / Spalte 1) korrelieren. Noch eindeutiger werden die Unterschiede bei der Betrachtung der Spezifischen Fließgrenzen bezogen auf den Smektitgehalt, siehe Tab. 26.2. Es zeigt sich eine nur 23%- ige Korrelation der Sodamengen nach KAK (Spalte 11 / Spalte 1) gegenüber einer 78%- igen Korrelation nach der Fließgrenzenbestimmung (Spalte 12 / Spalte 1).

8.2. Die Morphologie der Montmorillonit- Lamellen als ein weiterer Aspekt für die Erklärung von Produkteigenschaften

Da aus den durchgeführten chemischen, chemisch- physikalischen und physikalischen Untersuchungen keine Rückschlüsse auf die Produkteigenschaften zu ziehen waren, wurde in einem weiteren Schritt versucht, über die Morphologie der Montmorillonit- Lamellen eine Erklärung zu finden.

Zur Herstellung der Proben wurden zunächst die aktivierten Bentonite in einer 5 m%- igen Suspension bei hochviskosen Typen (V2, V4, V6) und in einer 8 m%- igen Suspension bei niedrigviskosen Typen (V3, V5, V7) in deionisiertem Wasser 20 min bei sehr hohen Scherkräften desagglomeriert, anschließend auf 0,8 – 1,0 m% rückverdünnt und im Imhoff- Trichter ca. 7 Tage sedimentiert. Der nach 7 Tagen noch in der Schwebelage befindliche, nicht sedimentierte Überstand, der nur noch aus Montmorillonit- Teilchen bestehen sollte, wurde abgehebert und mikroskopiert. Eine Anomalie wurde bei „Monte Is Casteddu“ (V7) beobachtet. Es bildete sich ein flockiger, hydroxidartiger Niederschlag über den sedimentierten Teilchen, wie er auch bei den Tests zur Bestimmung des Quellvolumens an diesem Bentonit zu erkennen war.

8.2.1. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Untersuchungen sollten Aufschluß geben über die Art der Gelstrukturen, vor allem aber über die Gestalt und Größe der Einzellamellen oder kleinsten Schichtpakete und den Grad der Delamellierung. Die in den Abschnitten 8.2.1.2. bis 8.2.1.6. gezeigten Aufnahmen sind als ein Beginn von morphologischen Untersuchungen und deren Einfluß auf die Bentoniteigenschaften zu werten.

8.2.1.1. Gerätecharakteristik des Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Die Aufnahmen wurden am A.F. Finger Institut der Bauhausuniversität Weimar mit einem **Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)** mit Feldemissionskathode (FEG, Schottky Emitter) durchgeführt.

Technische Parameter

- Gas-Typ: 14 mbar
- Probenkühlung: Peltierelement
- Optionen: High- Vac, Low- Vac, ESEM
- e- Quelle: Feldemissionskathode (Schottky- Emitter)
- Probenmaterial: ohne C- Bedampfung oder Sputterschicht
- Mikroanalyse: energiedispersive qualitative und quantitative Analyse
- In- situ Präparation: mit Mikromanipulator



Abb. 42 ESEM Rasterelektronenmikroskop XL 30 (Bauhausuniversität Weimar)

Die Vorteile gegenüber konventionellen Rasterelektronenmikroskopen können wie folgt beschrieben werden:

Durch den Einsatz von Blenden und mehreren Vakuumstufen kann der Druck in der Probenkammer bis auf 14 mbar erhöht und in einer Wasserdampfatmosphäre können bei gleichzeitiger Kühlung der Probe mittels Peltiertisch rel. Feuchten zwischen 0% und 100% realisiert werden. Dadurch ist es möglich, wasserhaltige Objekte wie zum Beispiel Bentonitsuspensionen ohne aufwendige Präparation im nativen Zustand zu beobachten.

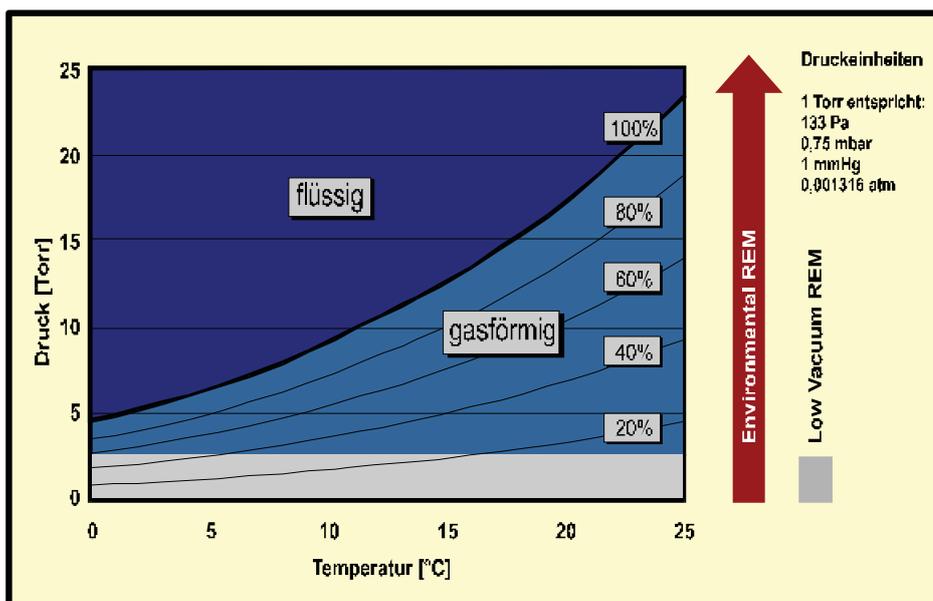


Abb. 43 Zustandsdiagramm

Der minimale Druck, bei dem Wasser noch in flüssiger Phase vorliegt, beträgt 3,45 mbar bei 0°C.

Durch den Einsatz eines neu entwickelten GSE- Detektors, der in einer Gasatmosphäre betrieben werden kann, können Aufladungen der Probe vollständig unterdrückt werden. Damit entfällt das Aufbringen einer elektrisch leitenden Schicht, die kleinste Strukturen im nm Bereich überdeckt. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Artefaktbildung, die schnell im Hochvakuum auftreten kann, weitgehend unterdrückt wird und damit Fehldeutungen vermieden werden.

Die Suspensionsproben wurden auf einen Probeträger aufgebracht, unter Vakuum getrocknet und mikroskopiert.

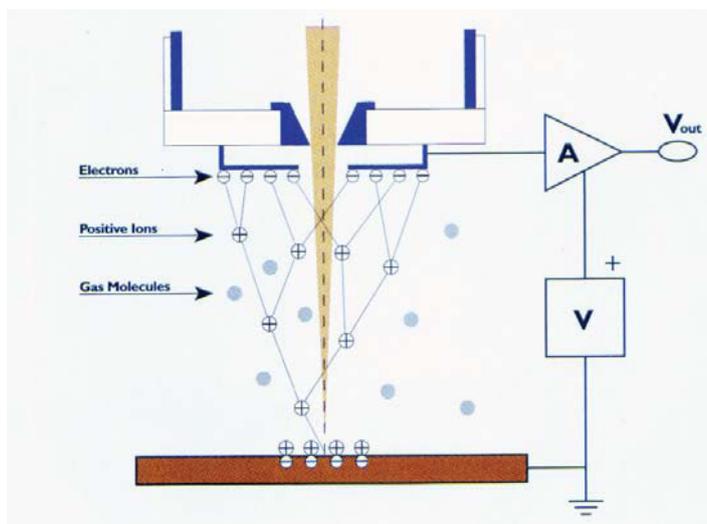


Abb. 44 Schematische Darstellung des GSE- Detektors

Der Gaseous Secondary Detector (GSE) nutzt die Gasionisation, um das Sekundärionensignal zu verstärken. Bei nicht leitenden Proben werden positive Ionen von der durch Elektronenbeschuss negativ geladenen Probenoberfläche angezogen. Dort unterdrücken sie Aufladungsartefakte.

Durch den Einsatz einer Feldemissionskathode kann sowohl im konventionellen SEM- Betrieb als auch im ESEM- Mode eine Auflösung besser 2 nm erzielt werden.

Mit Hilfe eines Mikromanipulators kann die Probe in der Probenkammer entweder mechanisch bearbeitet werden (frische Bruchflächen) oder es können von außen Flüssigkeiten direkt auf die Probenoberfläche aufgebracht oder von dort abgesaugt werden.

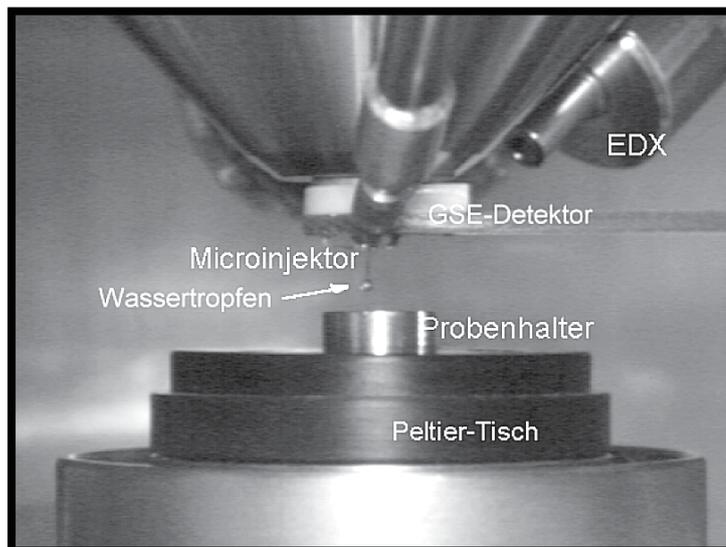


Abb.45 Blick in die Probenkammer: Injektion von Wasser oder Lösung auf den Probenhalter mit einer von außen zu beschickenden Kanüle (Microinjektor)

8.2.1.2. Hoch viskoser Milos-Bentonit „Agheria“ (V2)

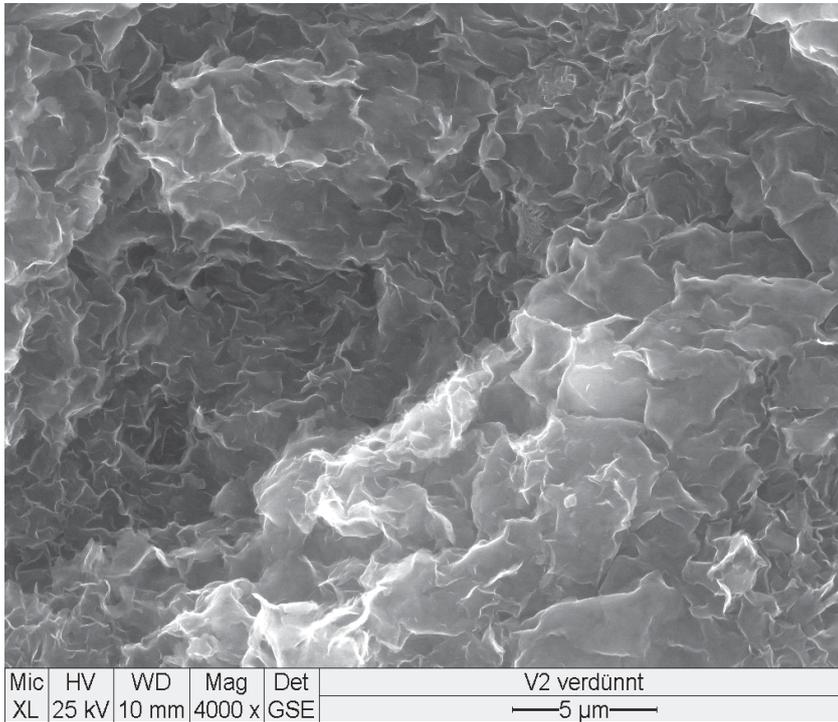


Abb. 46.1 ESEM Aufnahme (V2) mit großen, verknäuelten Lamellen

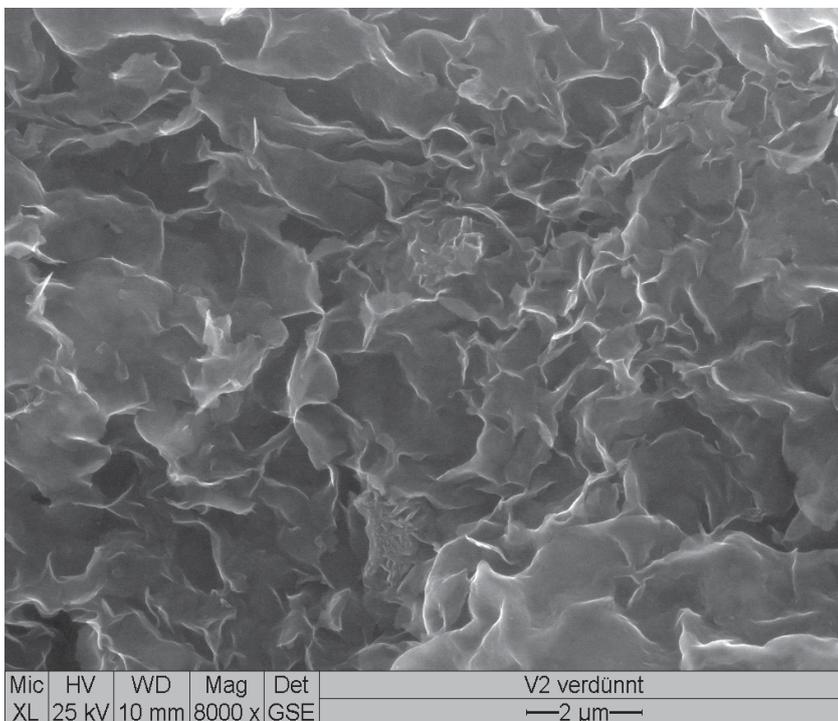


Abb. 46.2 ESEM Aufnahme (V2) mit gut sichtbar verhakten Lamellen

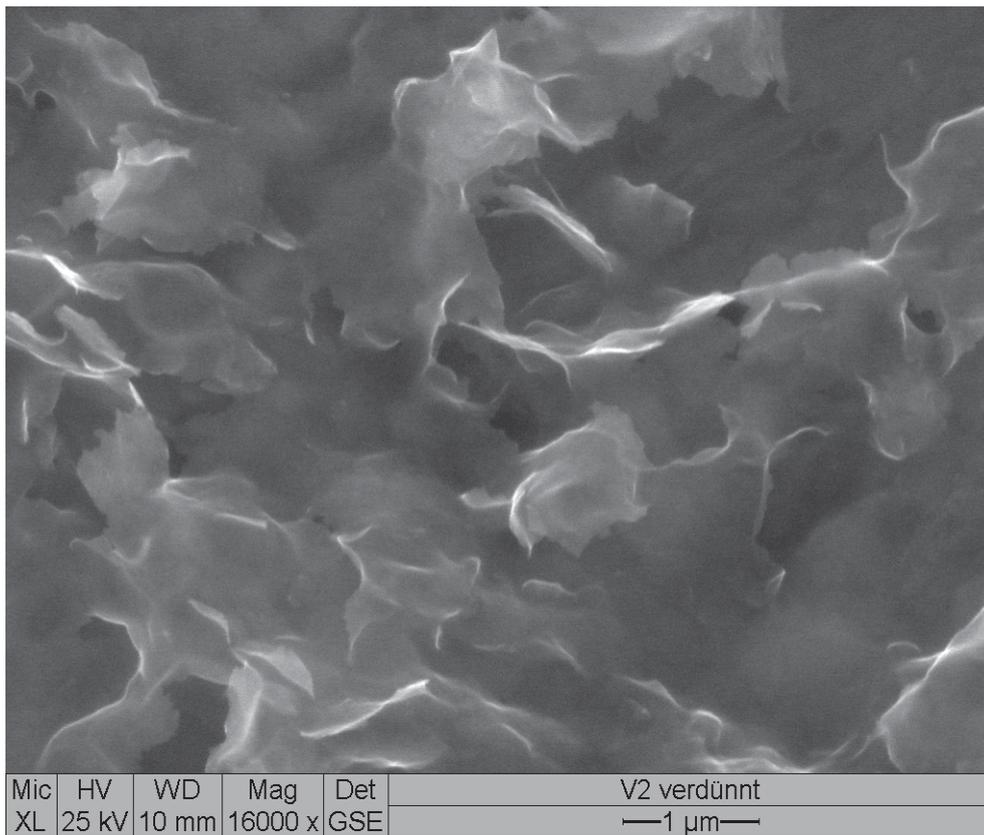


Abb. 46.3 ESEM Aufnahme (V2) ausgefranzte Lamellen ohne erkennbare Geometrie

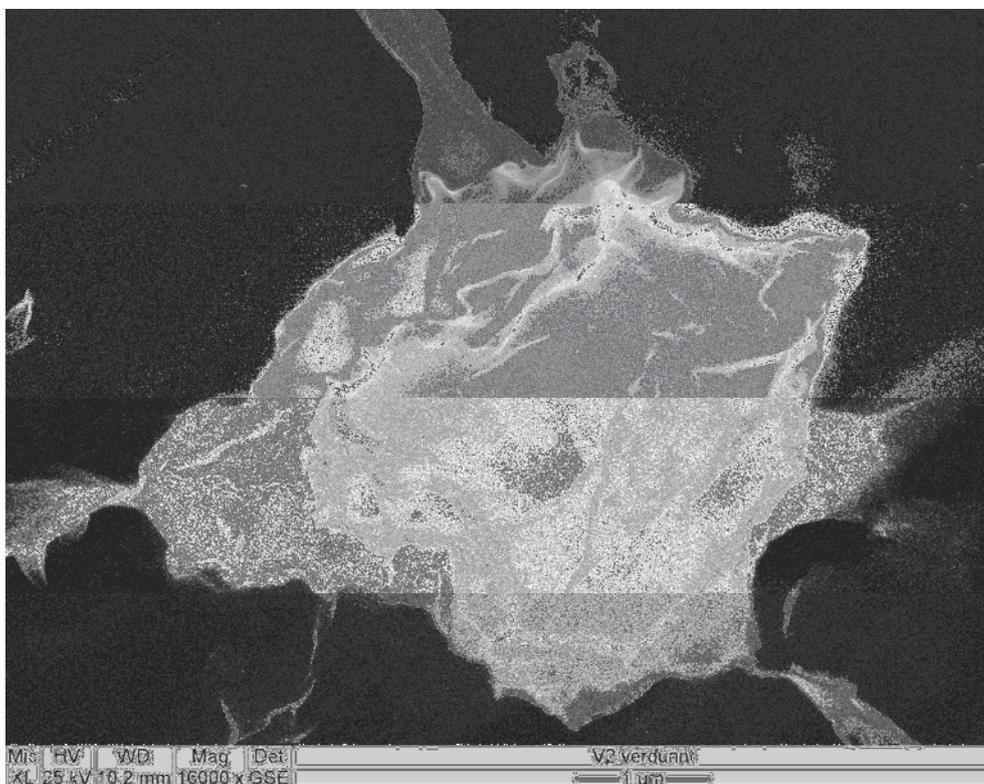


Abb. 46.4 ESEM Aufnahme (V2) Schichtpaket

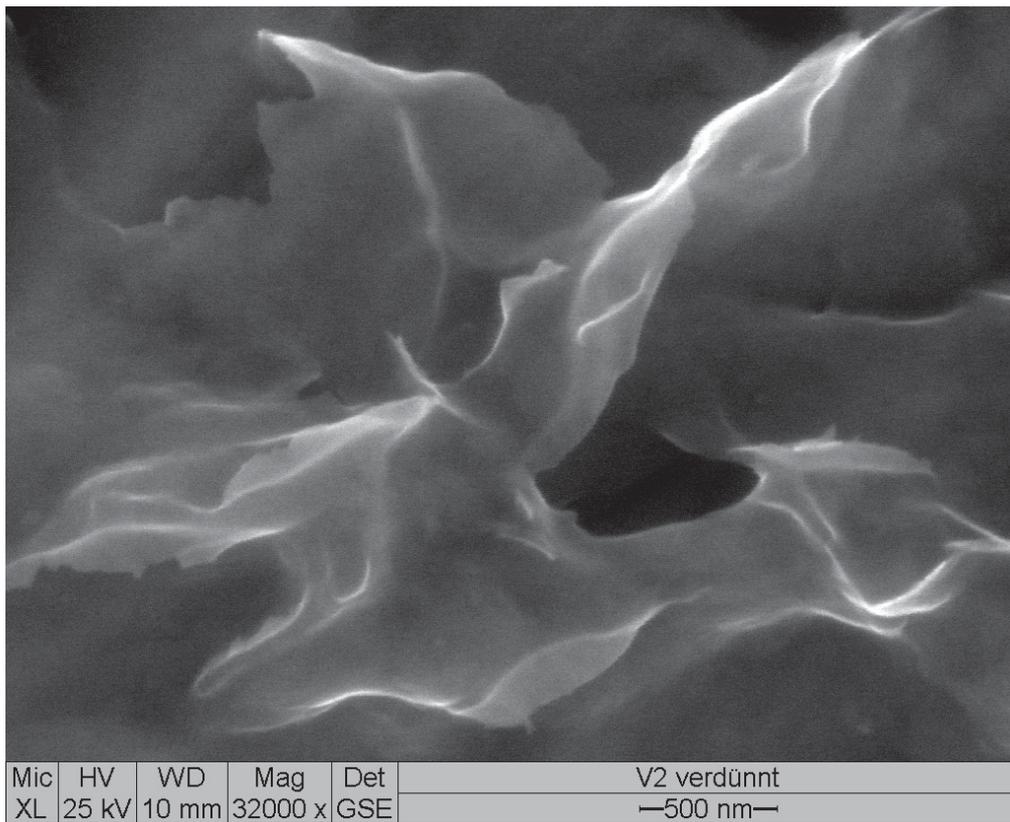


Abb. 46.5 ESEM Aufnahme (V2) gefaltete Einzellamellen

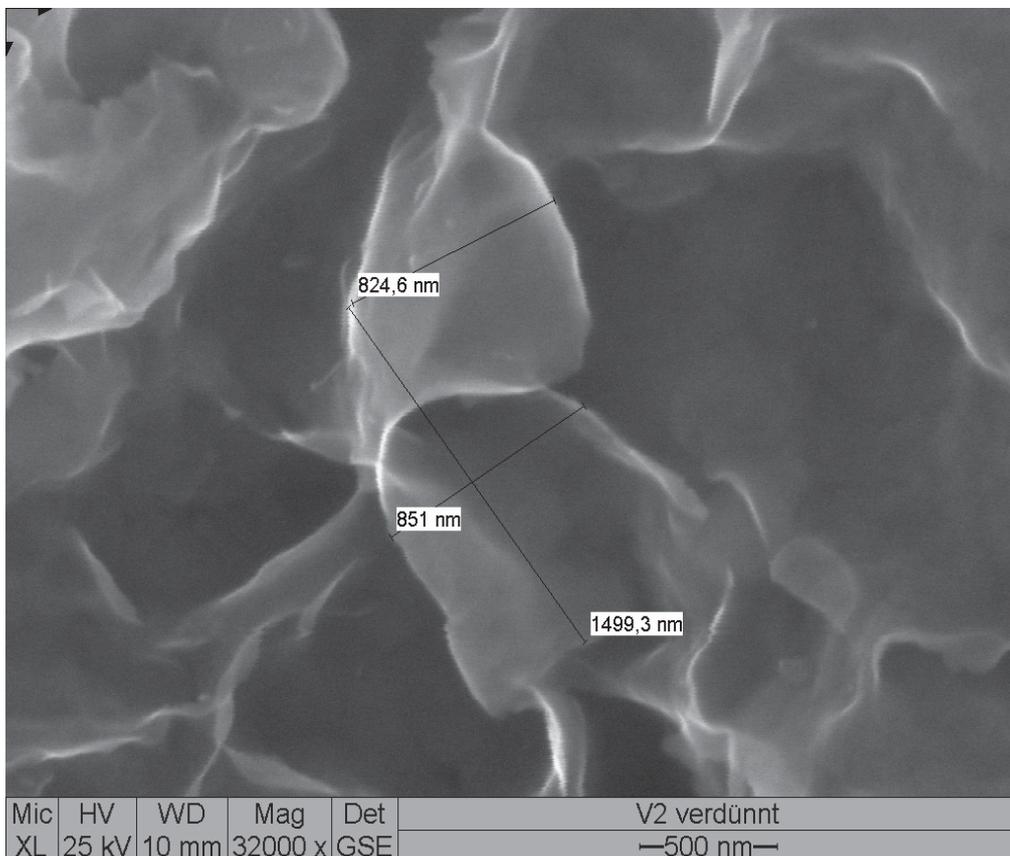


Abb. 46.6 ESEM Aufnahme (V2) extrem große Einzellamelle von 2300 nm

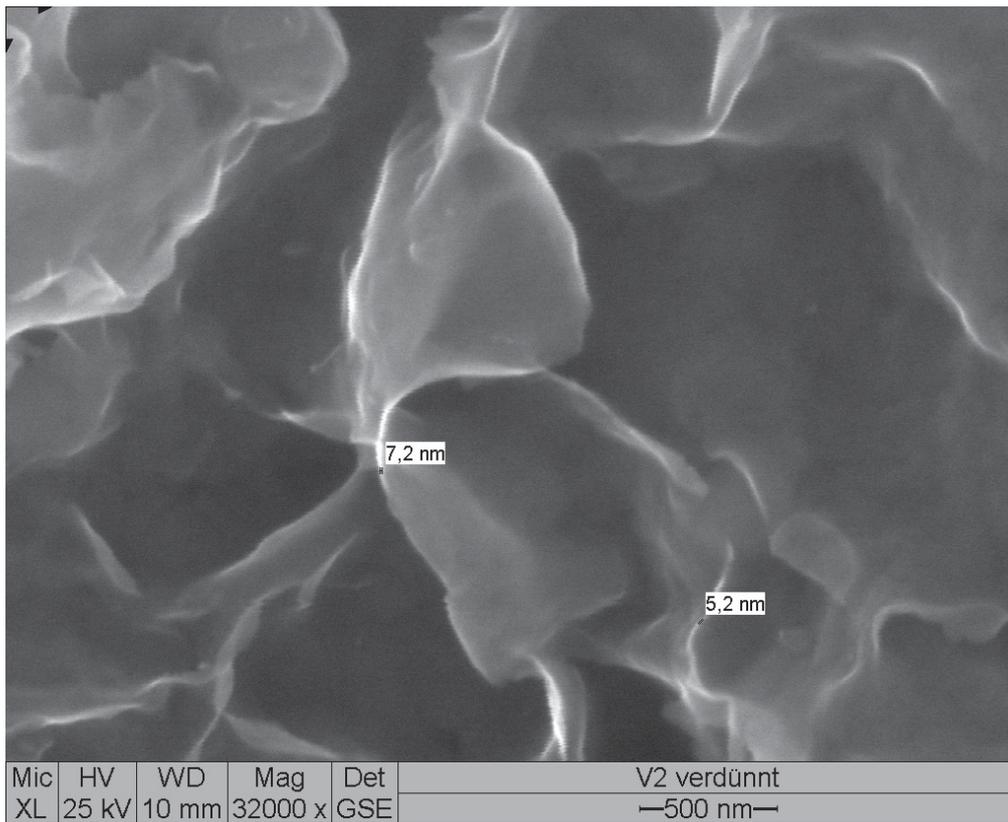


Abb. 46.7 ESEM Aufnahme (V2) Versuch einer Dickenbestimmung

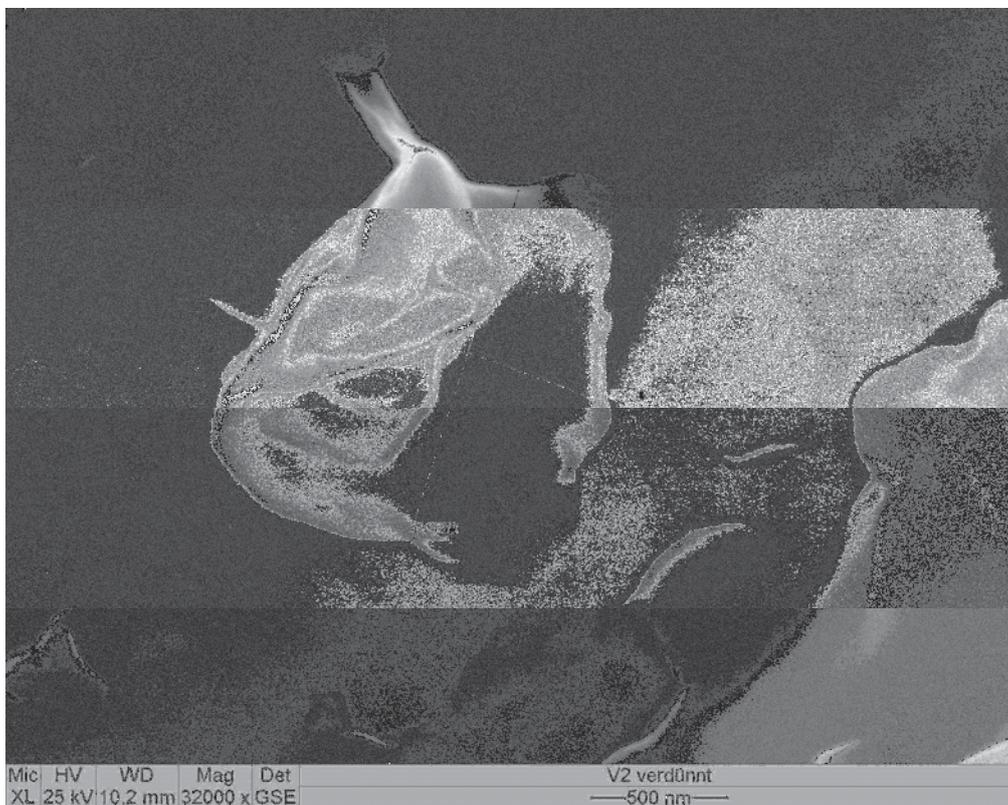


Abb. 46.8 ESEM Aufnahme (V2) Einzellamelle

8.2.1.3. Hoch viskoser bayerischer Bentonit „Heidenkam“ (V4)

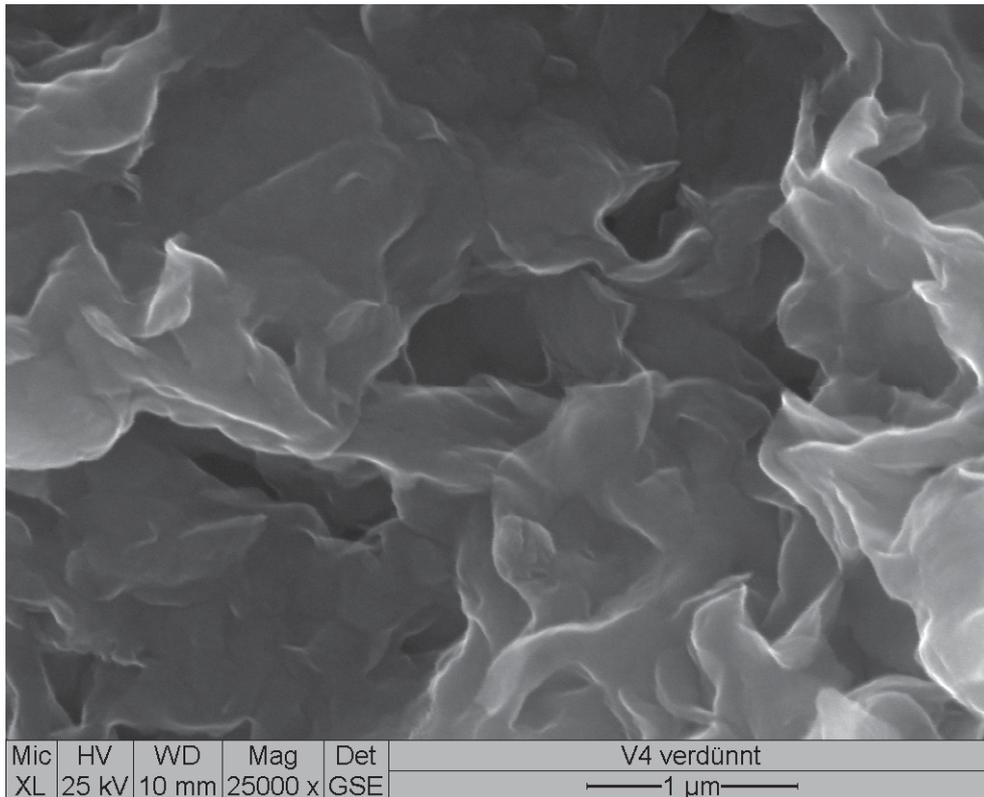


Abb. 47.1 ESEM Aufnahme (V4) große ineinander verhakte Einzellamellen

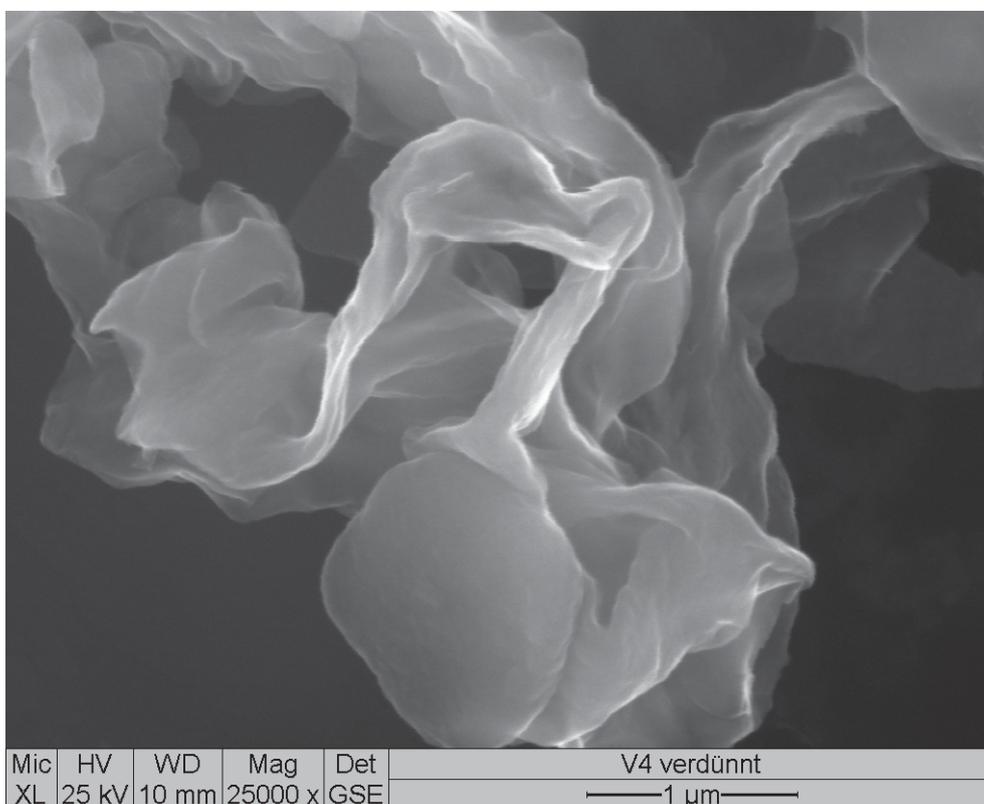


Abb. 47.2 ESEM Aufnahme (V4) Schichtpakete aus nur wenigen großen Einzellamellen

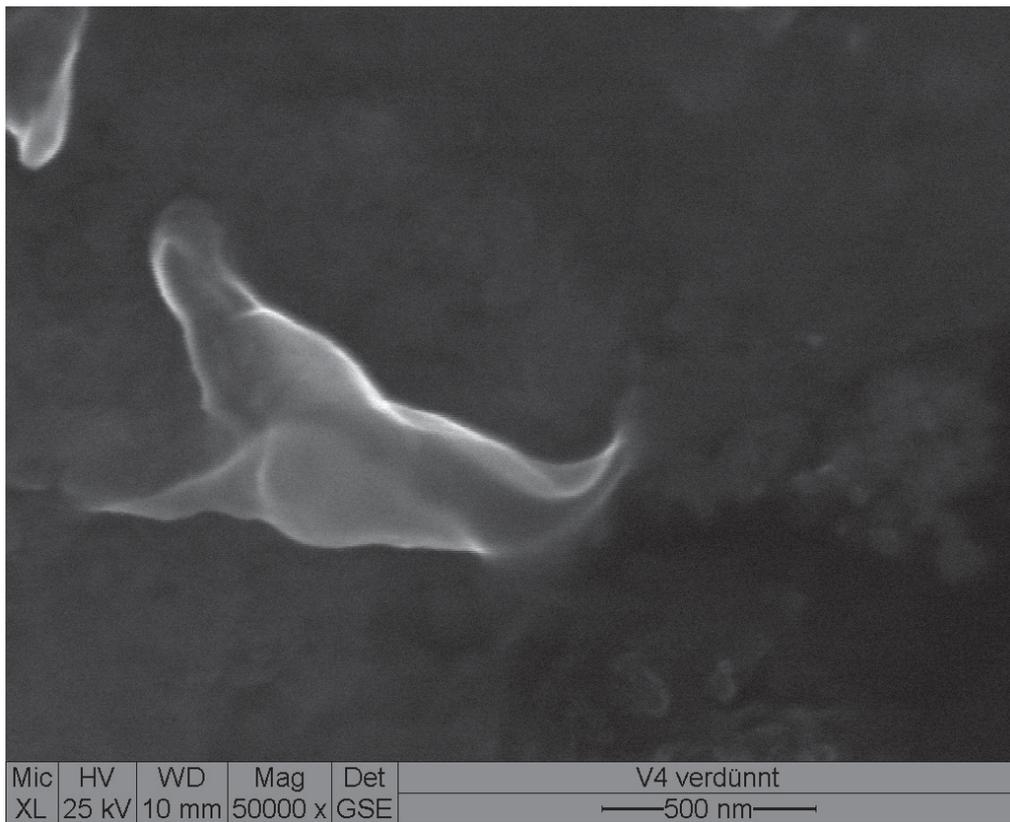


Abb. 47.3 ESEM Aufnahme (V4) große gefaltete Einzellamelle

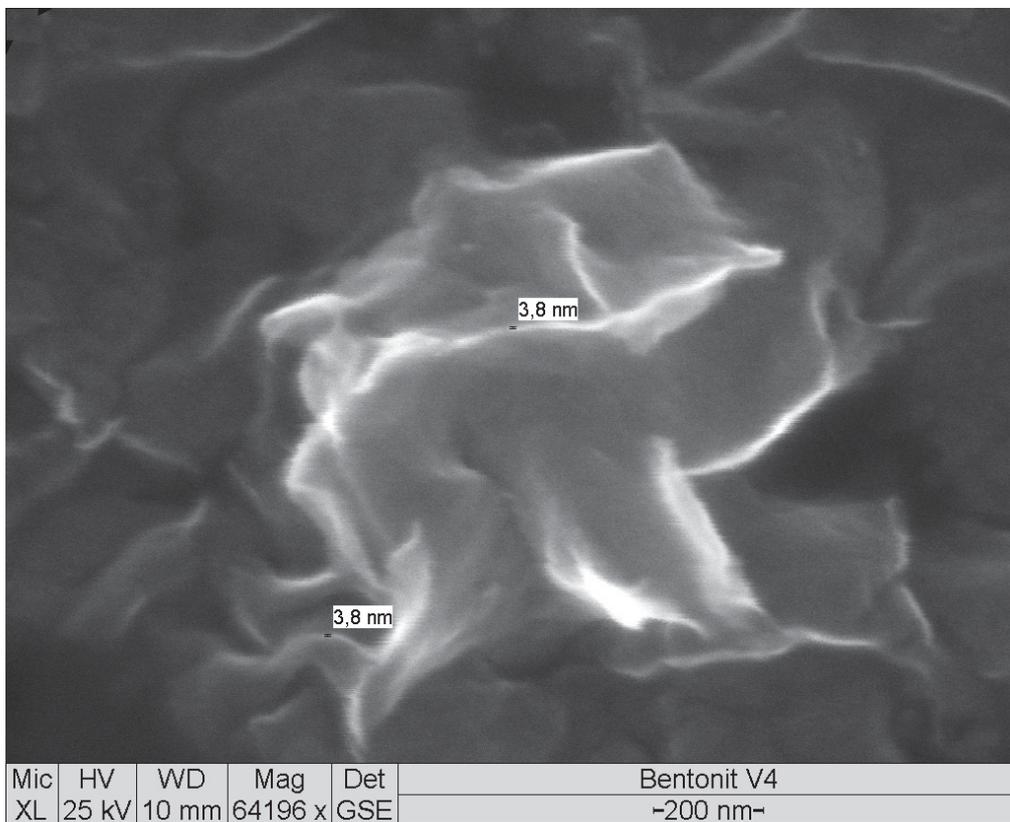


Abb. 47.4 ESEM Aufnahme (V4) Versuch einer Dickenbestimmung

8.2.1.4. Hochviskoser sardischer Bentonit „Serra Narbonis“ (V6)

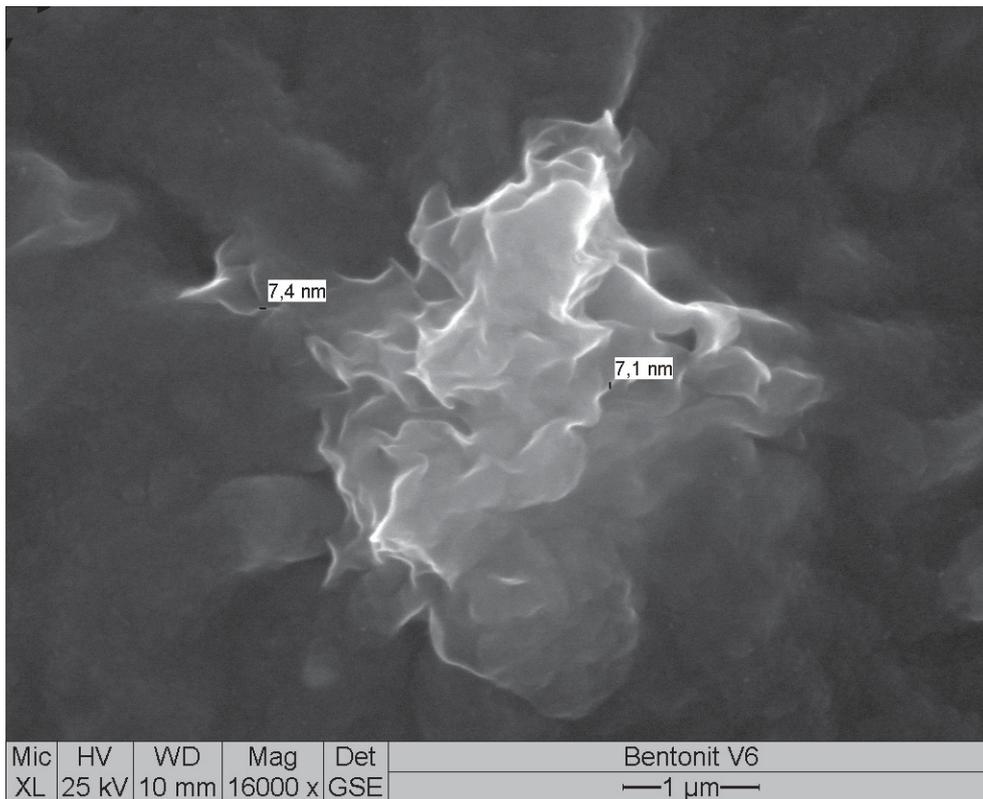


Abb. 48.1 ESEM Aufnahme (V6) aggregierte Lamellen, Versuch einer Dickenbestimmung

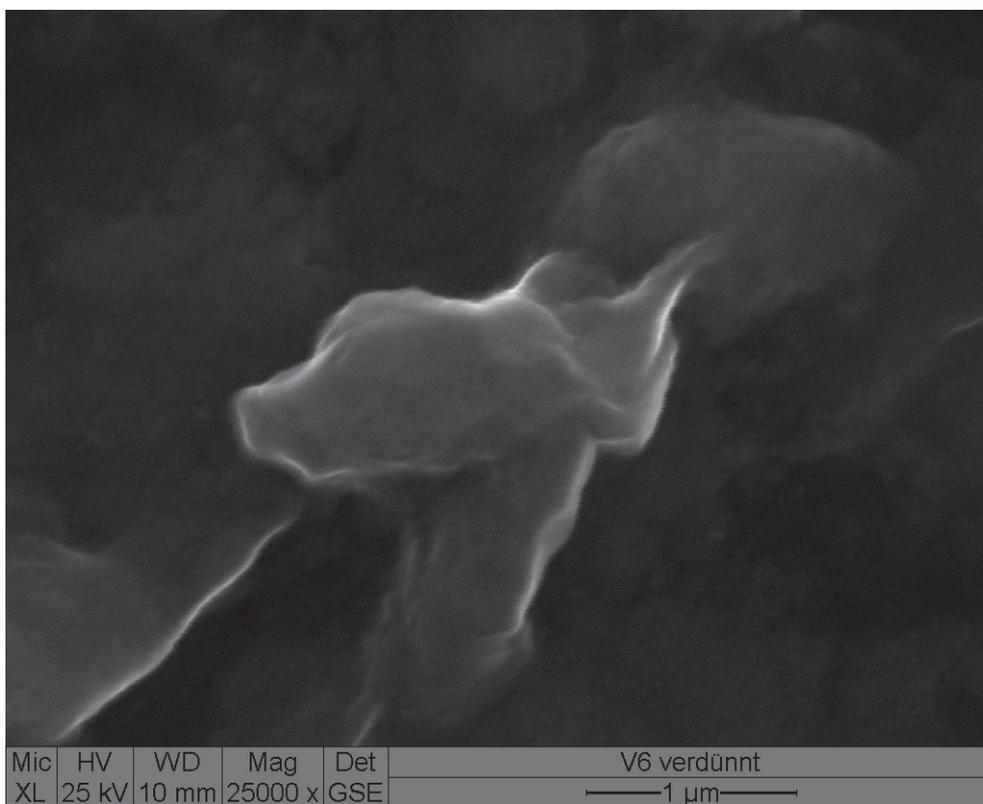


Abb. 48.2 ESEM Aufnahme (V6) sehr dünnes Schichtpaket aus großen Lamellen

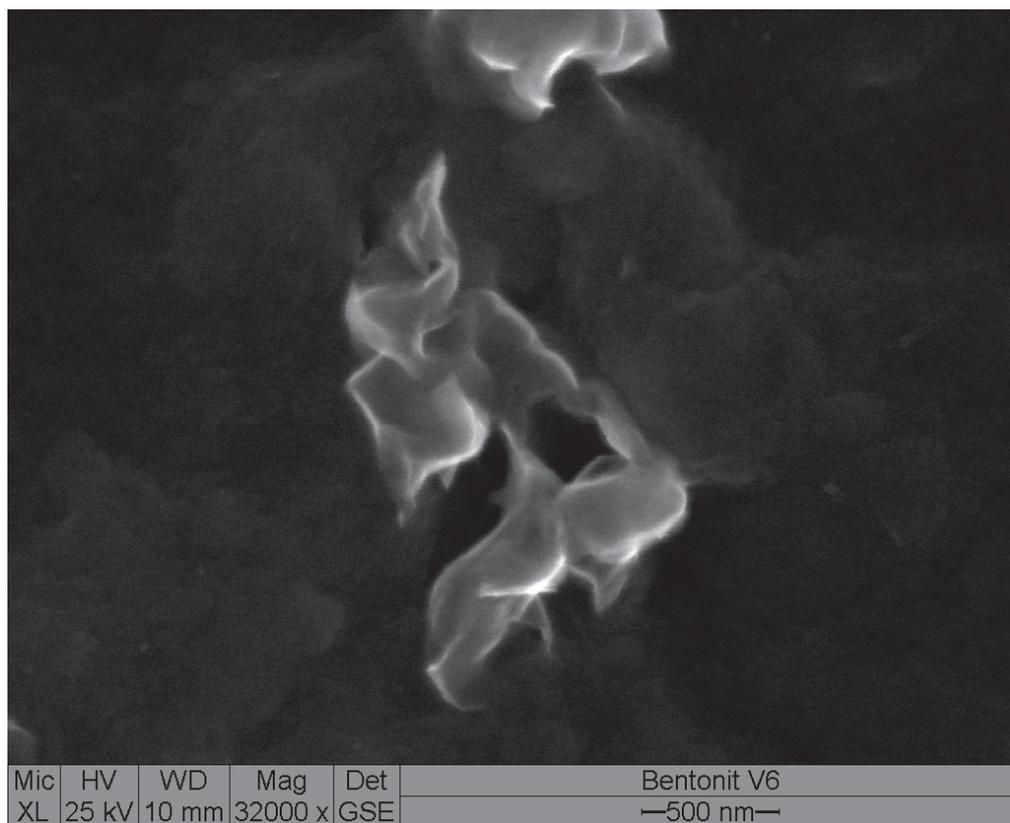


Abb. 48.3 ESEM Aufnahme (V6) ineinander verhakte Lamellen

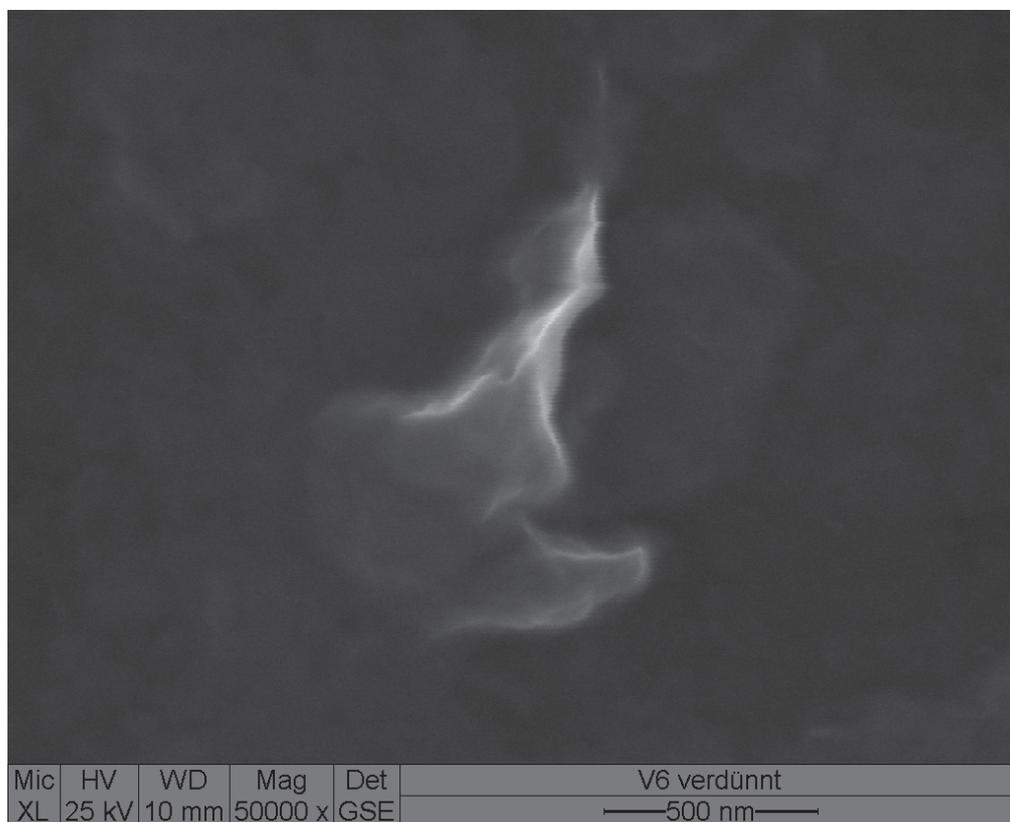


Abb. 48.4 ESEM Aufnahme (V6) große Einzellamelle

8.2.1.5. Niedrig viskoser Milos- Bentonit „Asprovounalo“ (V3)

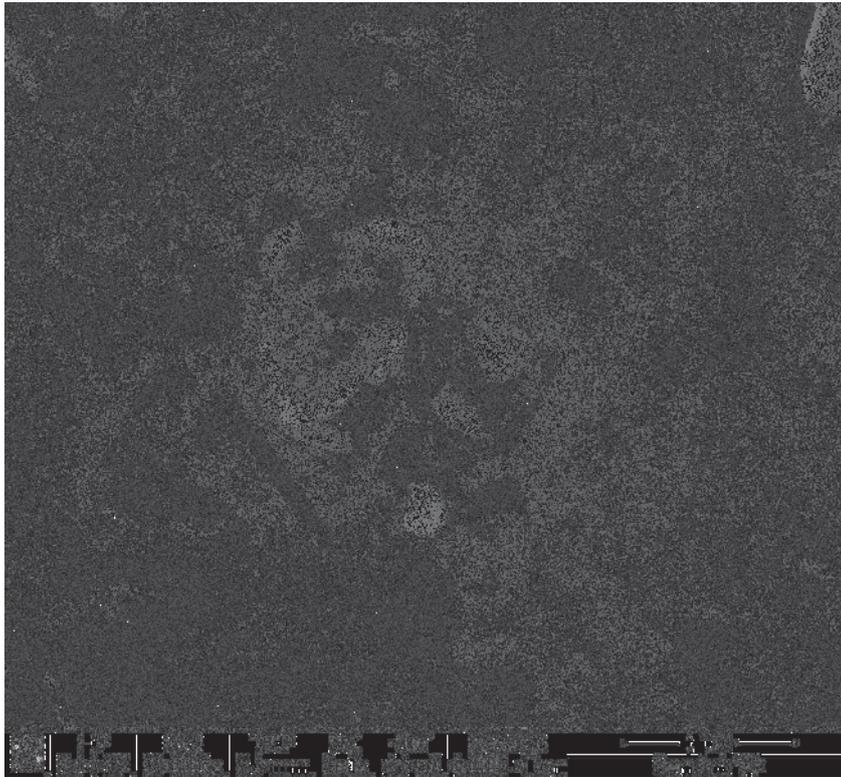


Abb. 49.1 ESEM Aufnahme (V3) aggregierte, sehr kleine Blättchen

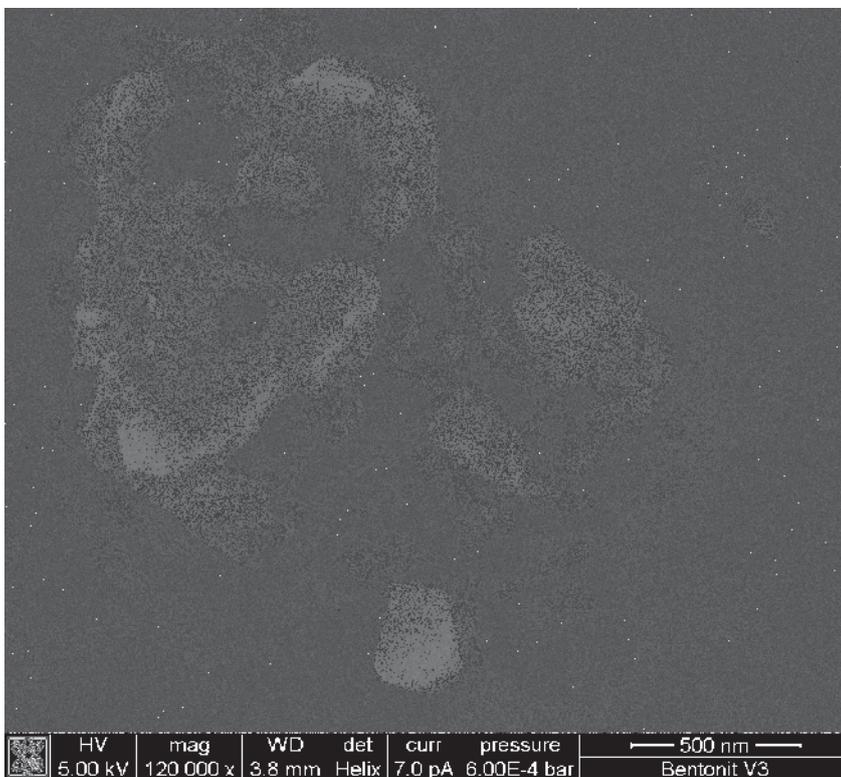


Abb. 49.2 ESEM Aufnahme (V3) Aggregate aus sehr kleinen Schichtpaketen mit angedeuteten Bänderstrukturen



Abb. 49.3 ESEM Aufnahme (V3) Schichtpakete aus sehr kleinen Lamellen

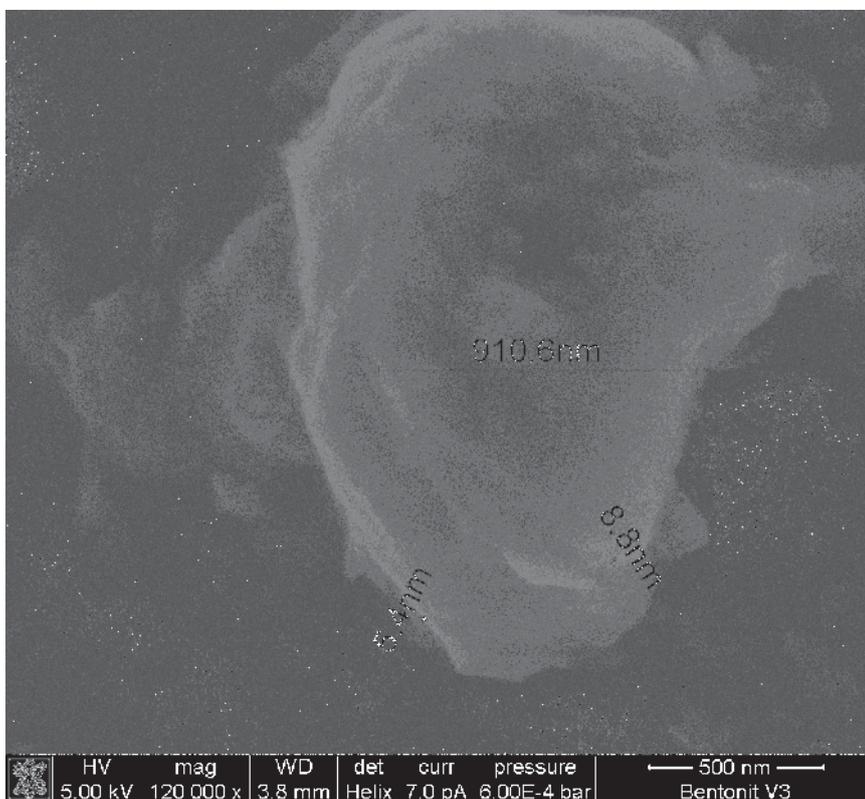


Abb. 49.4 ESEM Aufnahme (V3) Schichtpaket; geringe Delamellierung gut erkennbar, Versuch einer Dickenbestimmung

8.2.1.6. Niedrig viskoser bayerischer Bentonit „Enghausen“ (V5)

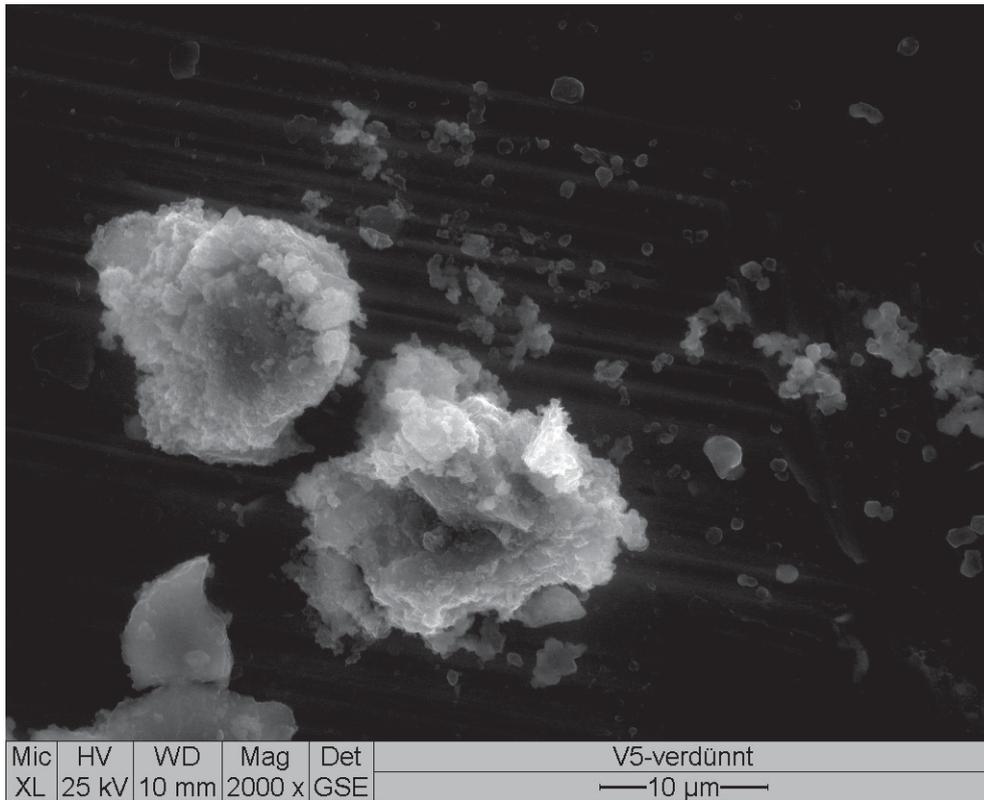


Abb. 50.1 ESEM Aufnahme (V5) Agglomerate

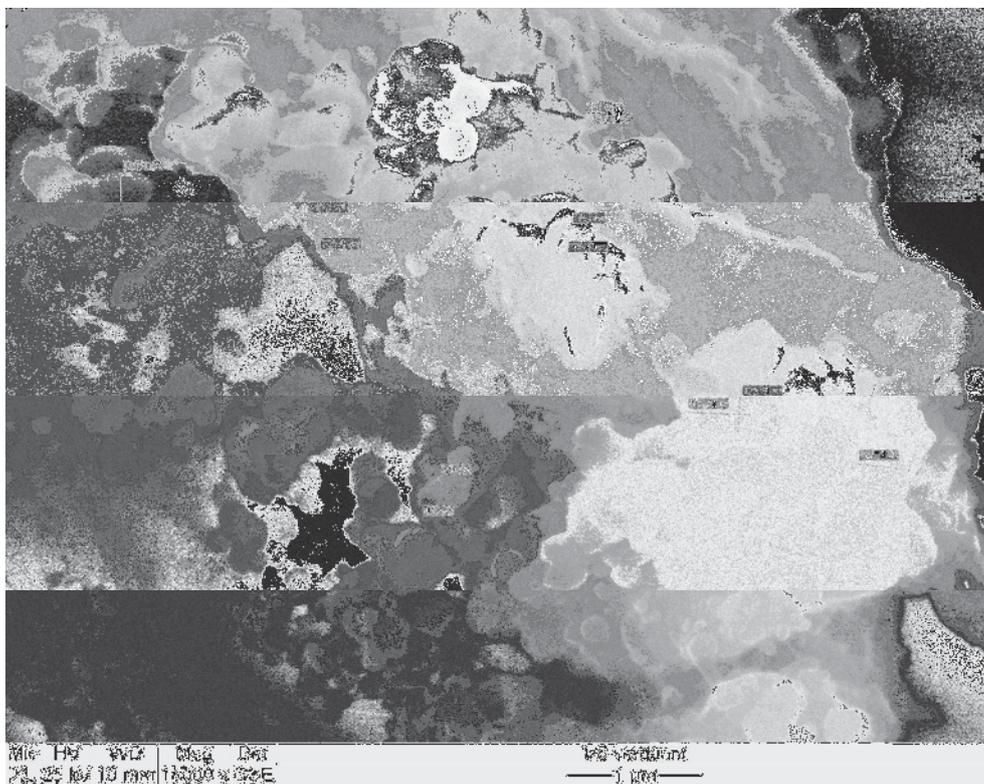


Abb. 50.2 ESEM Aufnahme (V5) Agglomerate aus kleinen Plättchen oder Schichtpaketen

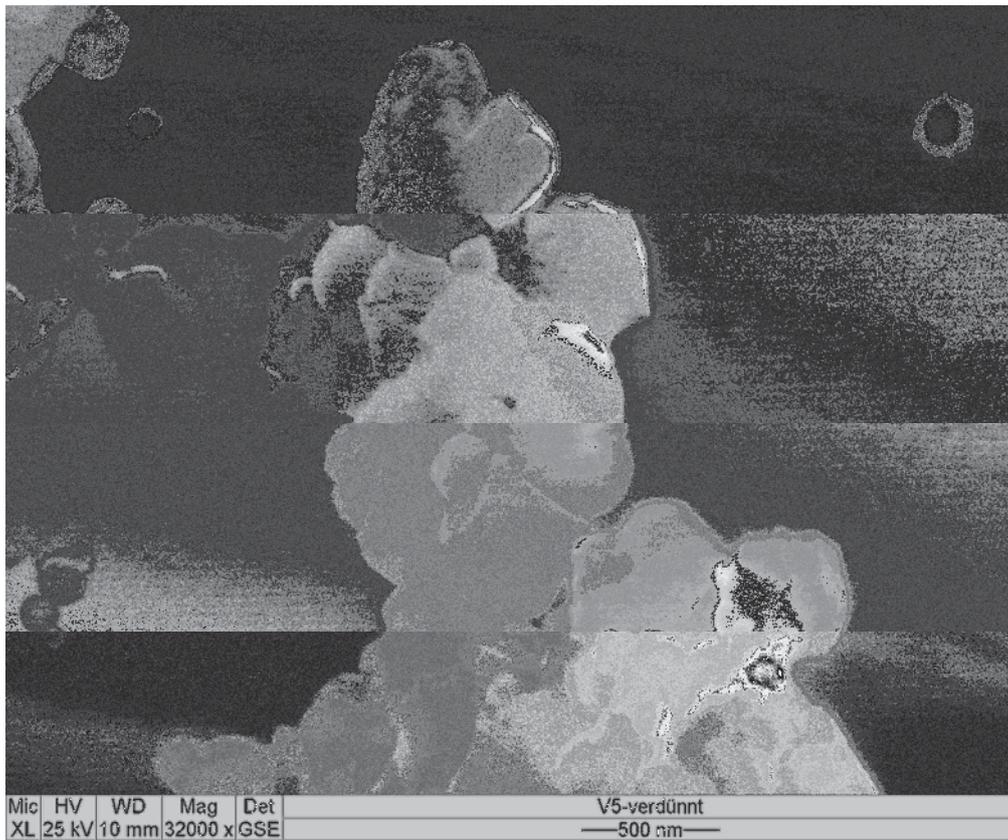


Abb. 50.3 ESEM Aufnahme (V5) Flächenhaft aneinander gelagerte Lamellen oder dünne Schichtpakete

8.2.1.7. Niedrig viskoser sardischer Bentonit „Monte Is Casteddu“ (V7)

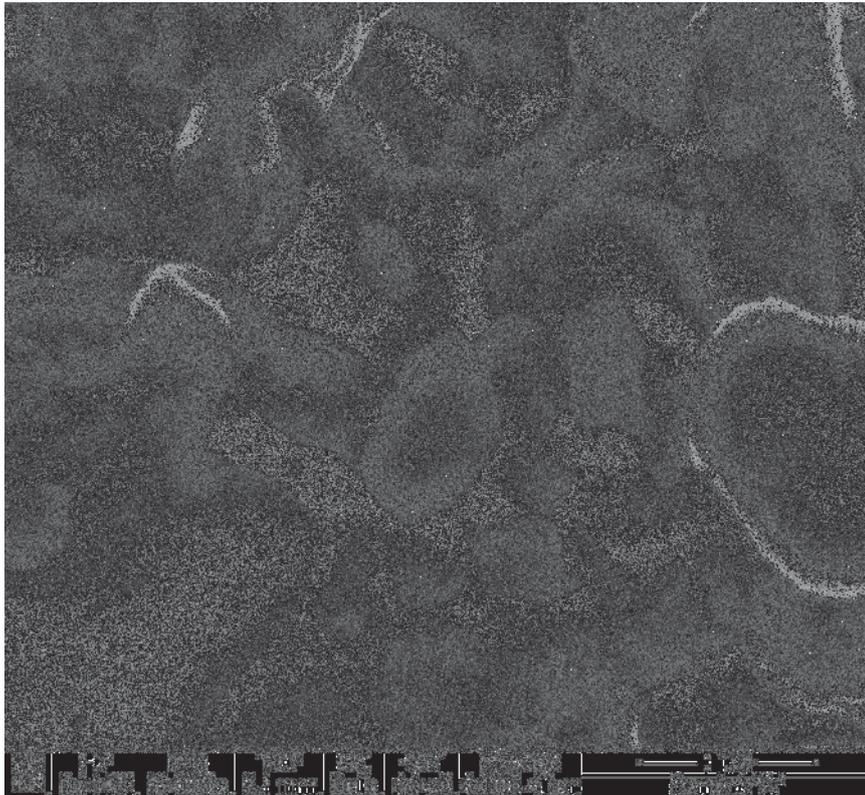


Abb. 51.1 ESEM Aufnahme (V7) schlecht delamellierte Schichtpakete

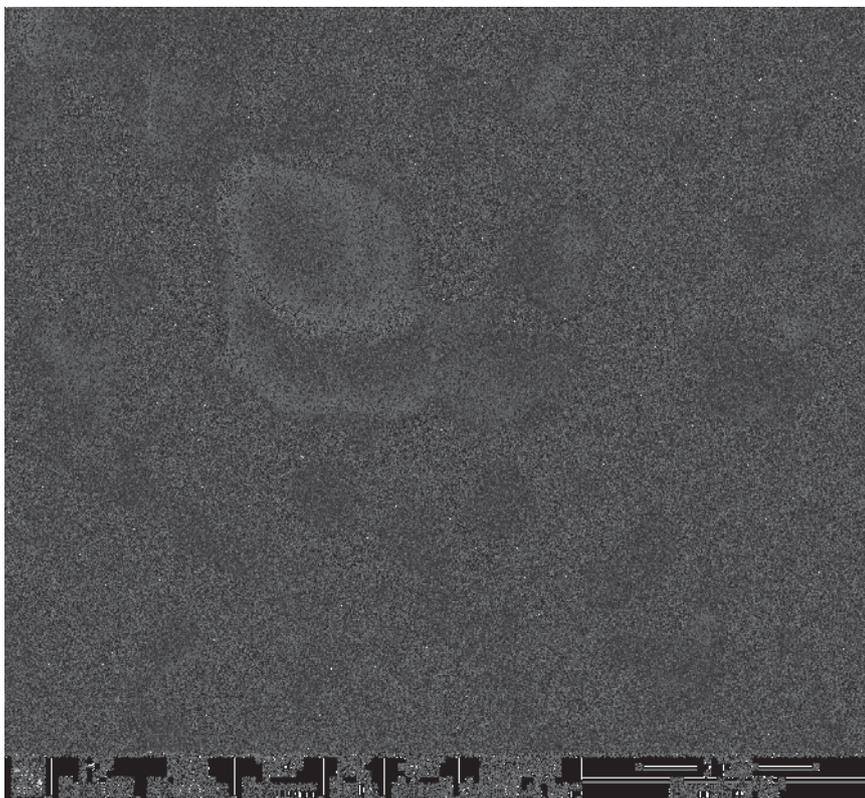


Abb. 51.2 ESEM Aufnahme (V7) Aggregate aus Schichtpaketen

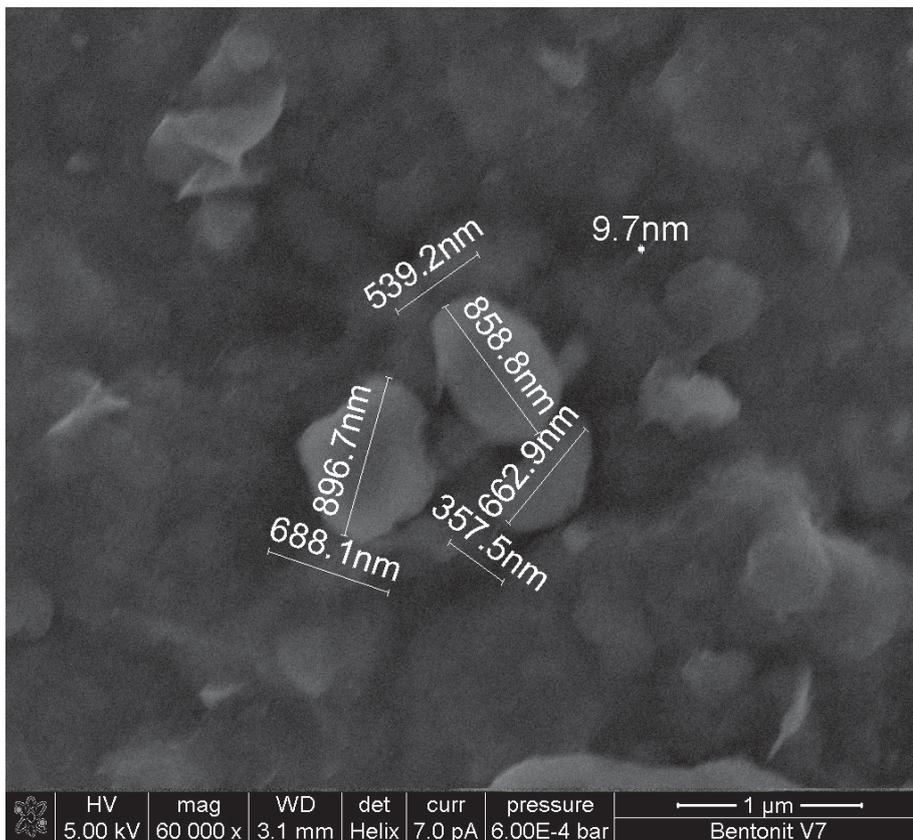


Abb. 51.3 ESEM Aufnahme (V7) Versuch einer Größenbestimmung

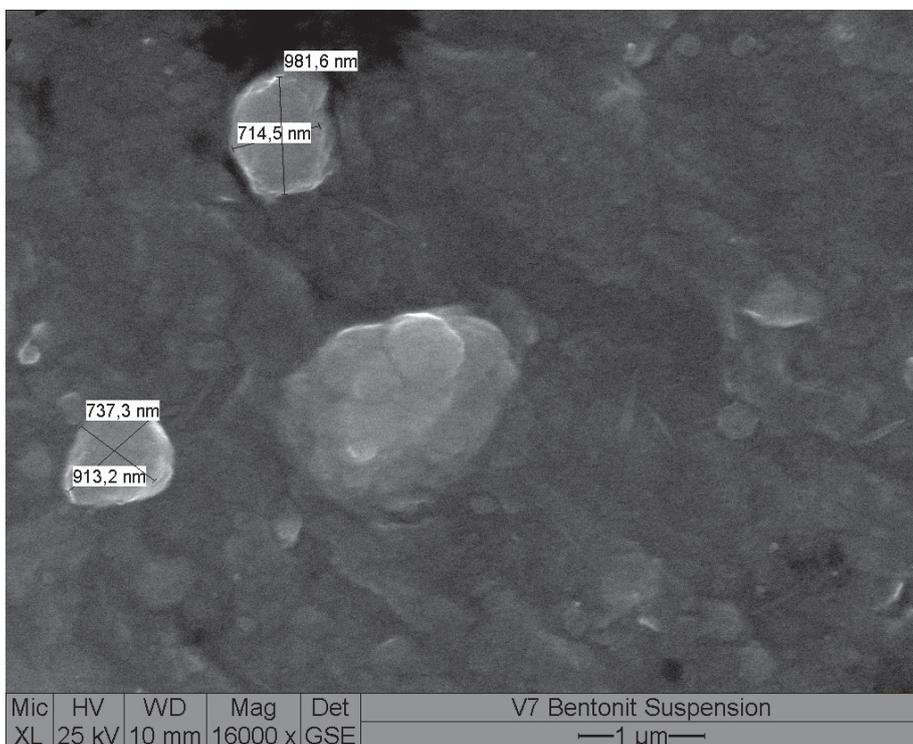


Abb. 51.4 ESEM Aufnahme (V7) Agglomerate, Versuch einer Größenbestimmung

8.2.1.8. Natürlicher Natrium- Bentonit (Cloisite Na⁺)

An Hand der vom Zentrum für Elektronenmikroskopie in Graz durchgeführten TEM- Aufnahmen kann erkannt werden, dass der hochviskose, aktivierte Bentonit (V2) und der hochviskose Natriumbentonit (Cloisite Na⁺) eine hohe morphologische Ähnlichkeit aufweisen, obwohl der (V2) nach Delamellierungsversuchen mit extremen Schergeschwindigkeiten von ca. 40 m·s⁻¹ im 0,5 mm Spalt bereits geschädigt wurde.

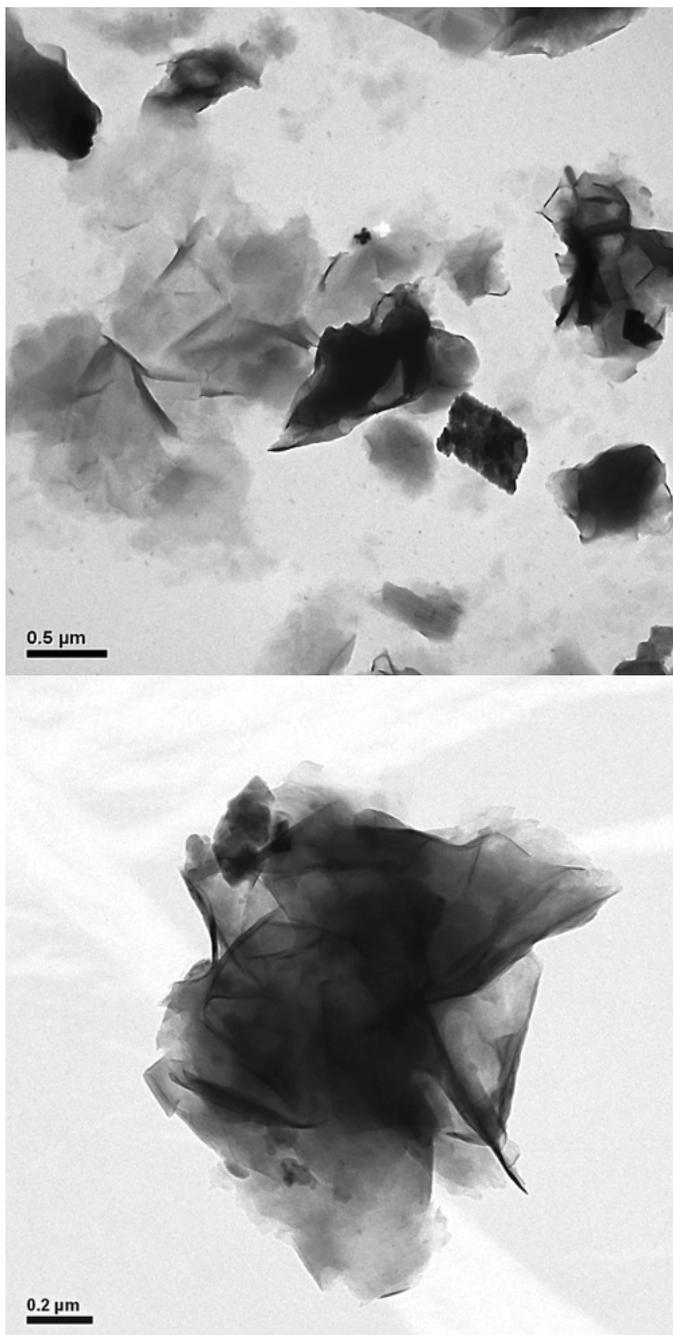


Abb. 52.1 TEM- Aufnahme (Cloisite Na⁺)

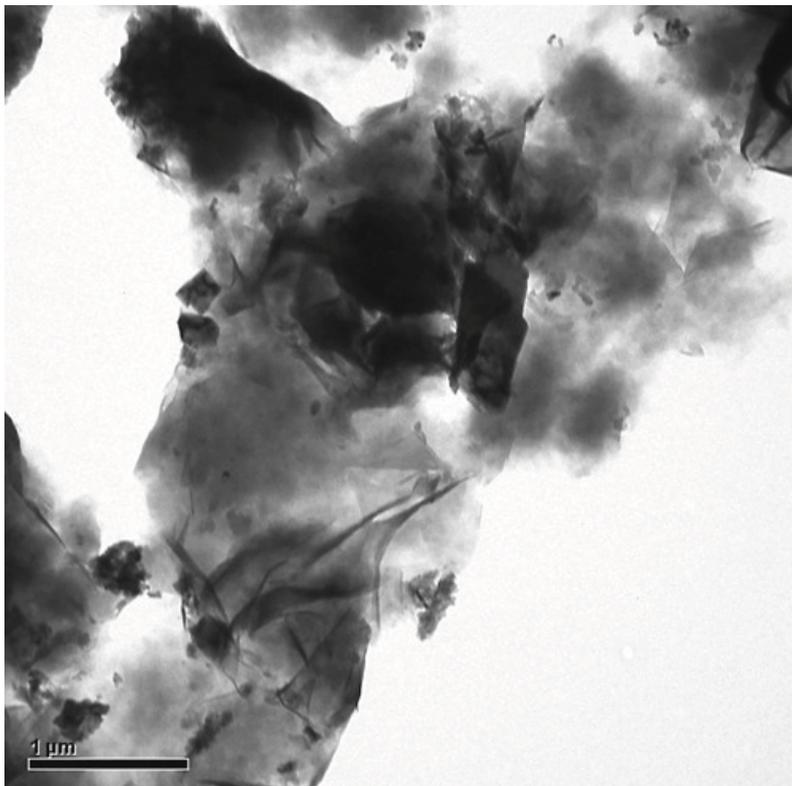
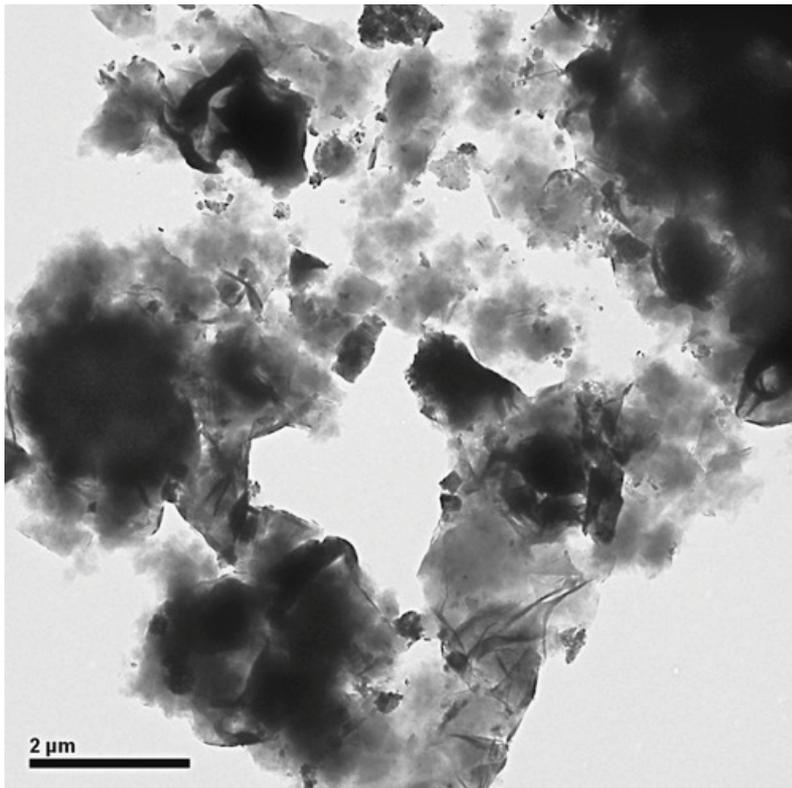


Abb. 52.2 TEM- Aufnahmen (V2) nach 10- facher Scherung in der Inline- Dispergiermaschine Z66 (Fa. Ystral GmbH)

8.2.2. Ergebnisse und Schlussfolgerungen

1. Die ESEM- Aufnahmen ergeben ein ebenso überraschendes wie eindeutiges Bild: Alle hochviskosen Bentonite zeigen unabhängig von den unterschiedlichen geologischen und lagerstättengenesischen Verhältnissen fast einheitlich aussehende, sehr große Montmorillonitlamellen des „Wyoming“ Types, bei denen Längen bis zu ca. 2300 nm und Breiten bis zu 1390 nm gemessen wurden. Regelmäßige geometrische Formen sind nicht zu erkennen. Die Lamellen sind hakenförmig abgeknickt, oder schmetterlingsartig gefaltet und verdreht. Die Gerüststrukturen sind trotz pH Werten von 8,6 (V2), 9,6 (V4) und 9,4 (V6) nicht mit den bekannten Modellen von Kartenhaus- oder Bänderstrukturen zu beschreiben, sondern ähneln einem vielfältig durch gebogene und geknickte Lamellen ineinander verhakten Knäuel.

2. Dagegen zeigen, wiederum unabhängig von den genetischen Bedingungen der einzelnen Regionen, die niedrigviskosen Bentonite ebenfalls eine untereinander gut übereinstimmende, aber von den hochviskosen Bentoniten abweichende morphologische Beschaffenheit: Die Lamellen sind mit gemessenen Längen von bis zu ca. 1090 nm und Breiten von ca. 510 nm deutlich kleiner, zeigen starr ausgerichtete, ebene Plättchen von irregulärer bis andeutungsweise hexagonaler Form (V7) und teilweise auch Bänderstrukturen (V3, V5). Ergänzend zu den Größenunterschieden deuten besonders bei (V3) und (V7) erkennbare Kantenzeichnungen in den Aufnahmen dieser Montmorillonite darauf hin, dass der starre Habitus auch auf nicht ausreichend delamellierten Stapeln beruht. Dies könnte zu höheren Sinkgeschwindigkeiten geführt und die Partikelgrößenanalyse verfälscht haben. Hierin läge eine mögliche Erklärung für die bei (V7) zu beobachtenden Divergenzen von Partikelgrößen und rheologischen Eigenschaften im Vergleich zu allen anderen untersuchten Bentoniten.

3. Trotz ausreichender und gemäß KAK- Berechnung sogar überschüssigen Na^+ - Ionen bei der Aktivierung und der Anwendung sehr hoher Scherkräfte bei der Dispergierung gelingt es bei diesen Bentoniten (V3), (V5) und (V7) offensichtlich nicht, die Schichtpakete in dem Maße zu desagglomerieren, wie dies bei den als hochviskos einzustufenden Bentoniten (V2), (V4) und (V6) der Fall ist, mit der Folge, dass die Produkteigenschaften signifikant niedriger sind. Der Smektitgehalt erweist sich auch unter diesem Blickwinkel als weniger wichtig als der Desagglomerierungsgrad der Schichtpakete.

4. Aus der in Abb.41.1 dargestellten Partikelgrößenverteilung der Bentonitsuspensionen, an denen die Fließgrenzen gemessen wurden, können noch keinerlei Zusammenhänge zur Morphologie erkannt werden. Wird hingegen die Partikelgrößenverteilung an den Feinstfraktionen bei einem Schnitt von 100 nm und 200 nm betrachtet, siehe Abb. 41.2, dann ist, mit Ausnahme der Probe (V7), eine tendenzielle Übereinstimmung mit den Aussagen zur Morphologie feststellbar. Die Proben mit geringeren spezifischen Fließgrenzen (V5 und V3) weisen einen höheren Feinstanteil auf als die Proben mit höheren spezifischen Fließgrenzen (V2, V6 und V4). Es errechnet sich eine relativ hohe negative Korrelation zur auf den Smektitgehalt bezogenen spezifischen Fließgrenze von 85 - 88%.

5. Es war auffällig, dass in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen trotz sehr hoher Auflösung keine Partikeldurchmesser \ll 200 nm erkannt wurden, wie sie aus den Literaturangaben und den Partikelgrößenmessungen resultieren müssten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen stehen offensichtlich nicht im Einklang mit denen der Literatur, siehe (32) und (33).

6. Bei der Betrachtung der ESEM- Aufnahmen der Aggregate von (V2), (V4) und (V6) ist eine starke Kanten - Fläche - Bindung allein schon deshalb schwer vorstellbar, weil die unregelmäßige Form der Lamellen und ihre Verdrehungen und Abknickungen kaum Berührungsflächen schaffen können.

Im Hinblick auf die anwendungstechnisch relevanten Eigenschaften aktivierter Bentonite wird daher vermutet, dass zusätzlich zu den in Abschn. 6.5.1. angestellten allgemeinen Überlegungen in einem erklärenden Modell neben den Van- der- Waals'schen und elektrostatischen Bindungskräften und den beschriebenen Einflüssen von pH- Wert und löslichen Ca^{++} - Ionen eine rein mechanisch zu interpretierende Komponente der Verknäuelung der großen Lamellen ebenso hinzu gefügt werden muß wie einem unter diesem Aspekt noch zu definierenden Delamellierungsgrad.

Es ist zudem einleuchtend, dass besonders bei den hohen Packungsdichten von gut desagglomerierten Montmorilloniten in industrieüblichen ca. 5 m%- igen Bentonitsuspensionen die aufzubringenden Schubspannungen größer sein müssen, um eine knäuelartige Struktur zu scheren und damit zum Fließen zu bringen, als die leichter gegeneinander verschiebbaren und wie starr angeordneten kleineren Plättchen oder Schichtpakete, die ja keine unendlichen und alle Lamellen miteinander verknüpfenden Bänderstrukturen bilden, sondern Anhäufungen von Agglomeraten sind. Der Ausdruck und Beweis dafür ist die tatsächlich gemessene höhere Viskosität.

7. Die Parallelität der morphologischen Beschaffenheit und ihre qualitative Zuordenbarkeit jeweils zur Gruppe mit höheren bzw. niedrigeren Produkteigenschaften übereinstimmend für alle drei untersuchten geologisch und lagerstättengenetisch unterschiedlichen Förderregionen ersetzt das Wissen um die interaktiven Wechselwirkungen der Teilchen und ihren Einfluß auf die Produkteigenschaften sicher nicht, erlauben aber die Annahme, in der Morphologie der Montmorillonitlamellen einen Indizienbeweis und damit eine zusätzliche Erkenntnis in der Beantwortung der Frage nach den Ursachen der Produkteigenschaften für alkalisch aktivierte Bentonite aus diesen Regionen gefunden zu haben.

8. In die Betrachtung dieser Parallelität der morphologischen Beschaffenheit muß aber zwingend eingeschlossen werden, dass trotz einer Aktivierung mit einem CAG = 100 % und einem TAG = 100 % die unterschiedliche und auch bei sehr hohen Scherkräften schlechte Desagglomerierbarkeit der Schichtpakete einen wesentlichen Einfluß auf die erzielbaren Produkteigenschaften hat und offensichtlich eine lagerstättengenetische Eigenschaft ist.

9. Die praktischen Auswirkungen und Vorteile dieser Untersuchungen zur Morphologie der Montmorillonite liegen darin, dass künftig bereits einfache ESEM-Aufnahmen von Proben aus der Exploration von Lagerstätten für eine grundsätzliche Abschätzung zu erwartender anwendungstechnisch relevanter Eigenschaften heran gezogen werden können. Es ist zukünftiger Forschungsarbeit überlassen, dies zu quantifizieren.

9. Zur Frage nach der Zementstabilität von Bentoniten

9.1. Einführung, Prüfbedingungen und Richtwerte

Im Spezialtiefbau sind für die Herstellung von Schmal- und Dichtwänden Bentonit-Zement- Mischungen im Einsatz.

Wurden anfänglich die Bentonite in Wasser suspendiert und nach einer entsprechenden Vorquellzeit die Zemente eingerührt, erfolgte Anfang der 90- er Jahre des vorigen Jahrhunderts eine von den Dyckerhoff Zementwerken forcierte Entwicklung hin zu Bentonit- Zement- Fertigmischungen in Pulverform, die auf den Baustellen nur noch in Wasser zu suspendieren waren.

Die Anforderungen an die Bentonite, die auch heute noch auf den Kykladeninseln Milos und Kimolos abgebaut werden, sind für beide Anwendungsformen unterschiedlich.

Für die Anwendung mit separater Vorquellung wird derzeit zumeist ein niedrig smektithaltiger Bentonit von Milos (V3) eingesetzt, während für die Fertigmischungen der hoch smektithaltige Milos- Bentonit (V2) verwendet wird.

Die Bentonit- Zement- Mischungsverhältnisse variieren, der eingesetzte Zementtyp ist nicht überall gleich und die Prüfbestimmungen ändern sich von Hersteller zu Hersteller.

Untersucht wurde nach folgenden Prüfbedingungen:

1. Methode mit vorgequollenem Bentonit

80 g Bentonit wurden in einem 3 l - Becher mit ca. 150 mm Innendurchmesser in 2000 ml deionisiertes Wasser mit einem Dissolver von 50 mm Durchmesser bei $3000 \pm 200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ 10 Minuten gerührt, 1 Stunde vorquellen lassen und danach 400 g eines Hochofenzementes für weitere 10 Minuten eingerührt.

Gemessen wurden die Auslaufviskosität mit dem Marsh- Trichter für 1000 ml Suspension nach 30 s Ruhezeit (87), die Fließgrenze mit dem vom Institut für Grundbau der TU München entwickelten Kugelharfengerät nach 1 Minute Ruhezeit (88), das Filtrat bei 7 bar und nach 7 ½ Minuten Presszeit mit der Baroid- Filterpresse (89), die Suspensionsdichte, die Filterkuchendicke und das Absetzmaß (Neigung der Suspension zu dekantieren) nach 24 Std. (90)

2. Dyckerhoff Fertigmischungen

Bei den Fertigmischungen nach Dyckerhoff wurden eine Pulvermischung aus 100 g Bentonit und 400 g Hochofenzement des Types CEM III/C (Referenz – oder Eichsolidur der Dyckerhoff AG) in einem 3 l - Becher mit ca. 150 mm Innendurchmesser in 1826 g deionisiertes Wassers mit einem Dissolver von 50 mm Durchmesser bei $3.000 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ 10 Minuten eingerührt und die Suspensionskennwerte wie unter Pkt1. beschrieben, ohne weitere Vorquellzeit sofort gemessen.

Von größter Bedeutung für die Fertigmischungen ist zudem die Lagerstabilität der Pulvermischungen, die in einer gesonderten Versuchsreihe ermittelt wurde. Die anwendungstechnischen Richtwerte sind in Tab. 28 dargestellt.

Marsh s	Kugel	Fließgrenze $\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	Filtrat ml	24 Std. Absetzmaß Vol %
38 - 55	7 - 10	37 - 67	< 55	< 3

Tab. 28 Anwendungstechnische Richtwerte für Bentonit- Zement- Suspensionen

Für die Rheologie aktivierter Bentonite ist der hohe freie Ca^{++} - Anteil in der Suspension, der durch den Zementklinker eingebracht wird, äußerst nachteilig. Die bei den hohen pH Werten erfolgte Umpolung der Kantenladungen der Montmorillonitlamellen ermöglicht erneute elektrostatische Bindungen mit den in Lösung verbliebenen Ca^{++} - Ionen, was zur Bildung von Aggregaten führt. Eine unerwünschte Verringerung der Viskosität und Erhöhung der Filtratwerte ist die Folge. Auch eine zumindest partielle De- Aktivierung ist durch den hohen Ca^{++} - Ionen Überschuß nicht auszuschließen.

Unter Zementstabilität von Bentoniten wird daher allgemein verstanden, dass es in der Suspension innerhalb der verarbeitungsüblichen Zeiten zu keinem oder nur zu einem möglichst sehr geringen Viskositätsabfall kommen darf.

Die Lagerstabilität von Fertigmischungen gibt an, wie viele Tage eine solche pulverförmige Fertigmischung vorrätig gehalten werden kann, nach denen die verarbeitungstechnischen Richtwerte der Suspension noch erreicht werden.

Ausgehend von den praktischen Erfahrungen wurde untersucht, ob es sich bei den als besonders geeignet eingestuften Kimolos- und Milosbentonite um eine lagerstättengenetische Eigenschaft oder um ein aufbereitungstechnisches Problem handelt.

Zur besseren Vergleichbarkeit wurden für alle Bestimmungen nach Pkt. 1 und 2 der gleiche Zement, ein Referenzsolidur der Dyckerhoff AG, Typ CEM III / C verwendet.

9.2. Lagerstättenvergleich nach der Methode vorgequollener Bentonite

In Tab. 29 sowie in Abb. 53 sind die an reinen Bentonitsuspensionen und an Bentonit- Zement- Suspensionen gemessenen verarbeitungstechnisch relevanten Werte aller sechs untersuchten Lagerstätten, aktiviert mit einem CAG = 100 % und TAG = 100 %, vergleichend gegenüber gestellt.

Probenherkunft:	"Agheria" Milos V 2 - 3,7	"Asprovounaiolo" Milos V 3 - 3,1	"Heidenkam" Bayern V 4 - 5,7	"Engghausen" Bayern V 5 - 4,7	"Serra Narbonis" Sardinien V 6 - 6,0	"Monte Is Casteddu" Sardinien V 7 - 5,0		
							Marsh s	Kugel Kugel
Bezeichnung der Probe:	402	279	320	289	452	350		
Methylenblaulösung nach VDG P 69 aktiviert (auf atro)	3,7	3,1	5,7	4,7	6,0	5,0		
CAG	100	100	100	100	100	100		
TAG	100	100	100	100	100	100		
WG nach Vermahlung	9,40	10,73	9,27	13,2	10,9	8,56		
TSR auf 0,063 mm nach Vermahlung	14,7	12,8	13,9	10,0	15,1	15,3		
Bentonit - Suspension								
netto - Einwaage Bentonit	40	40	40	40	40	40		
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	79,47	80,65	79,36	82,95	80,81	78,74		
Drehzahl	3068 ... 3217	3108 ... 3221	3083 ... 3236	3210 ... 3235	3156 ... 3210	3224 ... 3230		
Rührzeit	10							
Quellzeit der Suspension	1							
Temperatur	21,0	20,9	20,5	19,8	21,0	20,4		
	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s		
	46,0	33,0	36,2	30,3	38,8	31,5		
	45,2	32,6	36,2	30,0	39,8	31,1		
	45,0	32,7	36,5	30,1	39,2	31,1		
	45,4	32,8	36,3	30,1	39,3	31,2		
	Kugel Kugel	Kugel Kugel	Kugel Kugel	Kugel Kugel	Kugel Kugel	Kugel Kugel		
	9	2	5	1	5	1		
	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.		
	Filtrat ml	Filtrat ml	Filtrat ml	Filtrat ml	Filtrat ml	Filtrat ml		
	41,5	38,2	36,7	31,4	37,9	32,3		
	39,9	48,2	36,0	30,8	37,2	32,0		
	40,0	46,7	36,0	31,0	36,9	32,1		
	40,5	46,1	36,2	31,1	37,3	32,1		
	40,5	47,0	36,2	31,1	37,3	32,1		
	37,1	56,8	19,2	5,6	26,6	10,6		
Bentonit - Zement - Suspension								
Einwaage Zement	400	400	400	400	400	400		
Drehzahl	3011 ... 3232	3201 ... 3210	3210 ... 3221	3204 ... 3277	3229 ... 3231	3211 ... 3232		
Rührzeit	10							
Temperatur	22,4	22,1	22,1	20,8	22,4	21,7		
Filtrat nach 7,5 min	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s	Marsh s		
Kugel gemäß Kugelharfengerät	41,5	48,2	36,7	31,4	37,9	32,3		
nach 1 min Beruhigungszeit	39,9	48,2	36,0	30,8	37,2	32,0		
	40,0	46,7	36,0	31,0	36,9	32,1		
	40,5	46,1	36,2	31,1	37,3	32,1		
	40,5	47,0	36,2	31,1	37,3	32,1		
	37,1	56,8	19,2	5,6	26,6	10,6		
Dicke Filterkuchen	7	4	9	9	6	5		
Suspensionsdicke (Litergewicht)	1160	1164	1168	1168	1176	1176		
Absetzmaß nach 24 Std.	0,7	0,5	2,9	18,7	1,9	4,8		

Wasserwert des Marshtrichters: 27,95 s bei 20 °C

Tab. 29 Bentonit- Zement- Suspension: Werte- Vergleich der Lagerstätten (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)

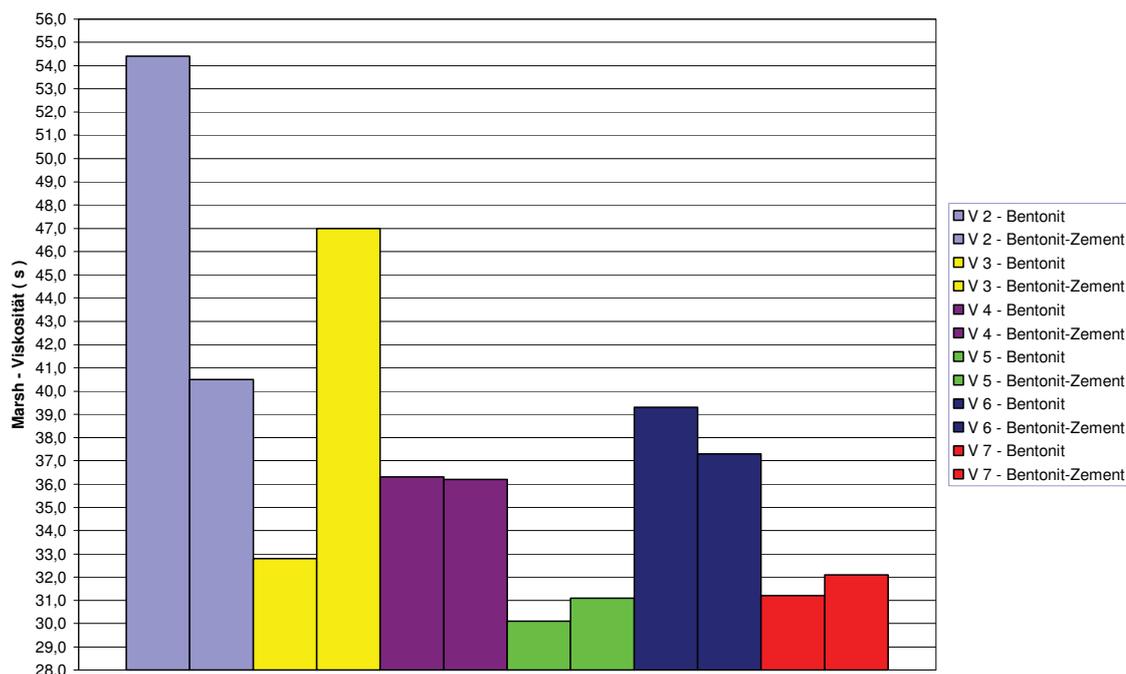


Abb.53 Vergleich der Marsh- Viskositäten von Bentonit- Zement- Suspensionen(V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)

Die Ergebnisse sind eindeutig: Auch wenn es deutliche qualitative Unterschiede gibt, sind bei einem CAG = 100 % und TAG = 100 % nicht nur aus Milos- oder Kimolos- sondern aus allen Bentoniten, die nach Abschnitt 8.2. ihrer Morphologie entsprechend den höher viskosen Typen zuzuordnen sind, ausreichend brauchbare Produkte für die Anwendung in Bentonit- Zement- Suspensionen mit Vorquellung der Bentonite herstellbar, wobei sich folgender Gradient ergibt:

Milos- Bentonit > sardischer Bentonit > bayerischer Bentonit

Bei Einsatz der vorgestellten Aufbereitungstechnik zur Bentonitaktivierung könnten daher aus lokalen Lagerstätten lokale Märkte versorgt werden. Unterstützend im Sinne der Verbesserung der verarbeitungstechnischen Kriterien wirkt auch hier die Erhöhung der Schergeschwindigkeit bei der Herstellung der Suspensionen, siehe auch Tab. 33.

Am Beispiel der Tagebaue „Asprovounalo“ (V3) Milos, „Heidenkam“ (V4), Bayern und „Serra Narbonis“ (V6) Sardinien, kann in Abb. 54 gezeigt werden, dass auch die Bentonit- Zement- Suspensionen hinsichtlich ihres rheologischen Verhaltens der Aktivierungskurve recht gut folgen und eine weitere Bestätigung für die 2. Arbeitshypothese liefern.

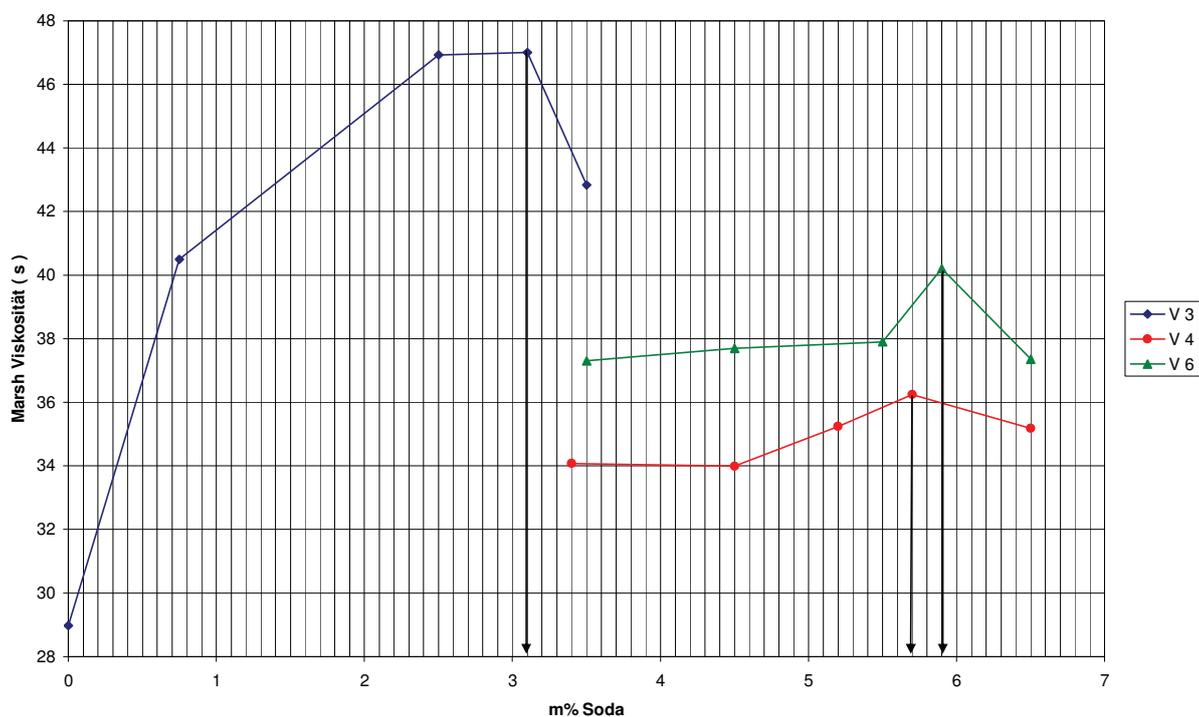


Abb. 54 Marsh- Viskosität in Abhängigkeit vom CAG von Bentonit- Zement- Suspensionen

9.3. Bentonit- Zement- Fertigmischungen und Lagerstabilität

Fertigmischungen stellen zusätzliche Anforderungen an die aktivierten Bentonite. Es entfällt nicht nur die Vorquellzeit des reinen Bentonites, sondern der mit einer Restfeuchte von $ca. 10 \pm 2m\%$ in die $ca. 4$ - fache Zementmenge eingemischte Bentonit ist einem hohen Überschuß an freiem CaO ausgesetzt. Die negativen Einflüsse der freien Ca^{++} - Ionen auf die rheologischen Eigenschaften sind bewiesen, und es konnte aus den praktischen Erfahrungen mit derartigen Mischungen angenommen werden, dass bereits die Restfeuchte des Bentonites ausreichen würde, eine Dissoziation des CaO zu bewirken und Ca^{++} - Ionen frei zu setzen.

Die Messwerte zeigen die Tab. 30, 31, 32 und 33 sowie Abb. 55.

Probenherkunft:		"Heidenkam", Bayern														
		V 4 - 5,7														
Bezeichnung der Probe:		320														
Methylenblauadsorption nach VDG P 69	mg g ⁻¹	5,7														
aktiviert (auf atro)	m% Soda	100														
CAG	%	100														
TAG	%															
WG nach Vermahlung	m%	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	8,13	0,1			
TSR auf 0,063 mm nach Vermahlung	m%	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0	13,0			
Bentonit - Suspension																
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹															
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹															
Drehzahl	Umin ⁻¹															
Rührzeit	min															
Quellzeit der Suspension	Std.															
Temperatur	°C															
		1. Messung														
		2. Messung														
		3. Messung														
	x ⁻															
Bentonit - Zement - Suspension																
Lagerzeit		0, Sofortmessung														
		7 Tage			90 Tage			90 Tage			90 Tage			90 Tage		
Wasser	g	1826			1826			1826			1826			1826		
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹	50			50			50			50			50		
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹	97,96			97,96			97,96			97,96			97,96		
Einwaage Zement	g 2l ⁻¹	400			400			400			400			400		
Drehzahl	Umin ⁻¹	3107 ... 3173			3216 ... 3250			3139 ... 3226			3101 ... 3189			3101 ... 3189		
Rührzeit	min	10			10			10			10			10		
Temperatur	°C	21,2			21,5			23,4			24,6			24,6		
Filterat nach 7,5 min	ml	75,2			59,2			83,2			233,2			233,2		
Kugel gemäß Kugelhärfergerät	Kugel	3			4			2			< 1			< 1		
nach 1 min Beruhigungszeit	Marsh s	32,3			33,6			32,2			29,6			29,6		
	Filterat ml	31,7			33,0			31,6			29,1			29,1		
	Marsh s	31,7			32,7			31,8			29,4			29,4		
	Filterat ml	31,9			33,1			31,8			29,4			29,4		
	Kugel	10,5			14,2			7,4			< 5,5			< 5,5		
Dicke Filterkuchen	mm	8			7			8			17			17		
Suspensionsdicke (Litergewicht)	g l ⁻¹	1172			1176			1176			1180			1180		
Absetzmaß nach 24 Std.	Vol. %	8,5			5,0			8,1			34,0			34,0		

Wasserwert des Marshtrichters: 27,95 s bei 20 °C

Tab. 32 Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V4)

Probenherkunft:		"Serra Narbonis", Sardinien											
		V 6 - 6.0											
Bezeichnung der Probe:		452											
Methylenblauadsorption nach VDG P 69	mg g ⁻¹	5,7											
aktiviert (auf atro)	m% Soda	100											
CAG	%	100											
TAG	%	100											
WG nach Vermahlung	m%	10,17	10,17	8,13	0,1								
TSR auf 0,063 mm nach Vermahlung	m%	14,1	14,1	14,1	14,1								
Bentonit - Suspension													
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹												
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹												
Drehzahl	Umin ⁻¹												
Rührzeit	min												
Quellzeit der Suspension	Std.												
Temperatur	°C												
	1. Messung												
	2. Messung												
	3. Messung												
	x												
Bentonit - Zement - Suspension													
Lagerzeit		0, Sofortmessung											
Wasser	g	1826	1826	1826	1826	90 Tage mit reduzierter Bentonitfeuchte							
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹	50	50	50	50	1826							
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹	100,19	100,19	97,96	90,09	50							
Einwaage Zement	g 2l ⁻¹	400	400	400	400	97,96							
Drehzahl	Umin ⁻¹	3105 ... 3154	3239 ... 3250	3111 ... 3197	3101 ... 3189	400							
Rührzeit	min	10	10	10	10	3101 ... 3189							
Temperatur	°C												
Filtrat nach 7,5 min		21,6	22,0	24	23,6	90 Tage							
Kugel gemäß Kugelharfengerät	Kugel	6	7	5	3	23,6							
nach 1 min Beruhigungszeit	Filtrat ml	44,2	42,2	83,2	76,2	mit reduzierter Bentonitfeuchte							
	1. Messung	36,5	38,0	34,2	32,1	1826							
	2. Messung	36,0	36,8	33,2	31,7	50							
	3. Messung	36,0	36,6	33,2	31,4	90,09							
	x	36,2	37,2	33,6	31,7	400							
Dicke Filterkuchen	mm	6	7	7	7	3101 ... 3189							
Suspensionsdicke (Litergewicht)	g l ⁻¹	1176	1180	1176	1180	10							
Absetzmaß nach 24 Std.	Vol. %	1,9	0,7	2,2	6,6	3101 ... 3189							

Wasserwert des Marshtrichters: 27,95 s bei 20 °C

Tab. 33 Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V6)

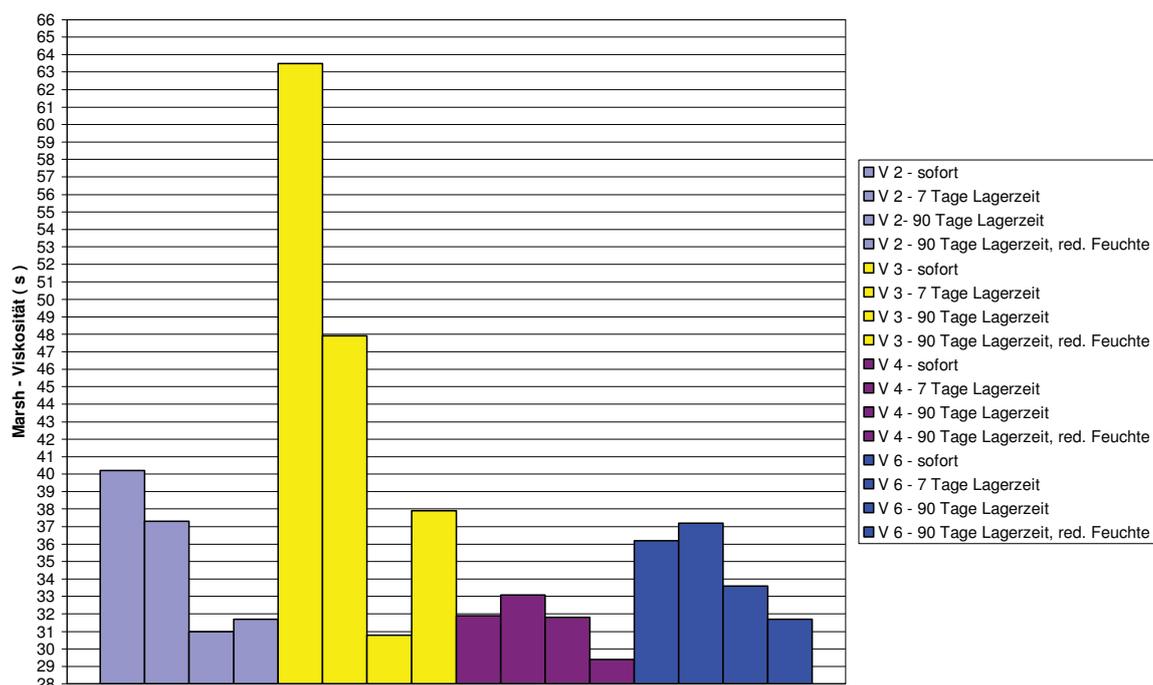


Abb. 55 Lagerstabilität von Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V2), (V3), (V4) und (V6)

Bezogen auf die gewählten, praxisnahen Prüfbedingungen ist das Ergebnis eindeutig: Aktivierte Bentonite aus den untersuchten Regionen sind in Fertigmischungen mit Zement, unabhängig von der Herkunft der Lagerstätte, nicht lagerstabil. Daran ändert auch eine bestmögliche Aktivierungstechnik nichts. Besonders empfindlich auf den hohen CaO- Überschuss reagierte der bayerische Bentonit.

Unter den Zementen enthält der für diese Untersuchungen verwendete CEM III / C (91) den geringsten Anteil an Portlandzementklinker: 5 – 19 m%. Es ist zu erwarten, dass sich bei Fertigmischungen unter Verwendung von Zementen mit höherem CaO- Anteil der destabilisierende Effekt eher verstärkt.

Die verarbeitungstechnischen Parameter hängen stark von der Desagglomeration der Bentonit- Schichtpakete beim Suspendieren ab, und damit von der Art und der Umfangsgeschwindigkeit des Rührers. Es konnte die praktische Erfahrung bestätigt werden, durch Scherkräfte die Suspensionseigenschaften zu steuern. Die bei Dissolverumfangsgeschwindigkeiten von $8,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $13,1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ gemessenen Unterschiede sind beispielhaft für „Agheria“ (V2), „Heidenkam“ (V4) und „Serra Narbonis“ (V6) in Tab. 34 gezeigt.

Dem Versuch, durch 12- stündiges Trocknen bei 80 °C und Reduzierung der Restfeuchte im Bentonit auf 0,1 m% (V3, V4, V6) bzw. 0,8m% (V2) eine Verbesserung der Lagerstabilität zu erreichen, lag der Gedanke zugrunde, die Dissoziation des CaO und damit eine mögliche De- Aktivierung zu unterbinden. Ein deutlich positives Ergebnis wurde jedoch nur bei „Asprovounalo“, Milos (V3) erzielt, „Agheria“, Milos (V2) veränderte sich praktisch nicht und „Heidenkam“, Bayern (V4) sowie „Serra Narbonis“, Sardinien (V6) fielen sogar noch deutlicher ab, siehe Abb. 47. Ob das noch in den Zwischenschichten gebundene Wasser, das gemäß der DTA, siehe Abb. 32.1 bis 32.3, erst bei ca. 250 °C ausgetrieben werden kann oder eine andere Reaktion für den Verlust der rheologischen Eigenschaften während der Lagerung der Fertigmischungen verantwortlich ist, ist aus aufbereitungstechnischer Sicht nicht zu beantworten.

Da einerseits nicht exakt definiert ist, bis zu welchen Grenzwerten eine Bentonit-Zement- Suspension im konkreten Anwendungsfall auf der Baustelle als verarbeitungstechnisch noch akzeptabel anzusehen ist, andererseits Zementtyp, Mischungsverhältnisse, Granulometrie und Restfeuchte des Bentonites und die Suspensionsaufbereitung entscheidende Variable darstellen, kann auch für CAG = 100 % und TAG = 100 % aktivierte Bentonite kein allgemein gültiger, genauer zeitlicher Grenzwert für die Lagerstabilität ermittelt werden. Im Geltungsbereich der gewählten Prüfbedingungen und bei niedrig gescherten Suspensionen sind die verarbeitungstechnisch relevanten Kriterien etwa 7 Tage aufrecht zu erhalten. Unter der Annahme eines zumindest ähnlichen Gradienten des Viskositätsabfalles über die Zeit, ist die kompensatorische Wirkung bei hochgescherten Suspensionen jedoch so groß, dass eine deutliche Steigerung der Lagerstabilität auf mehrere Wochen, auch für bayerische Bentonite die der Lagerstätte „Heidenkam“ (V4) entsprechen, erreicht werden kann, siehe Abb. 56 und auch Tab.34.

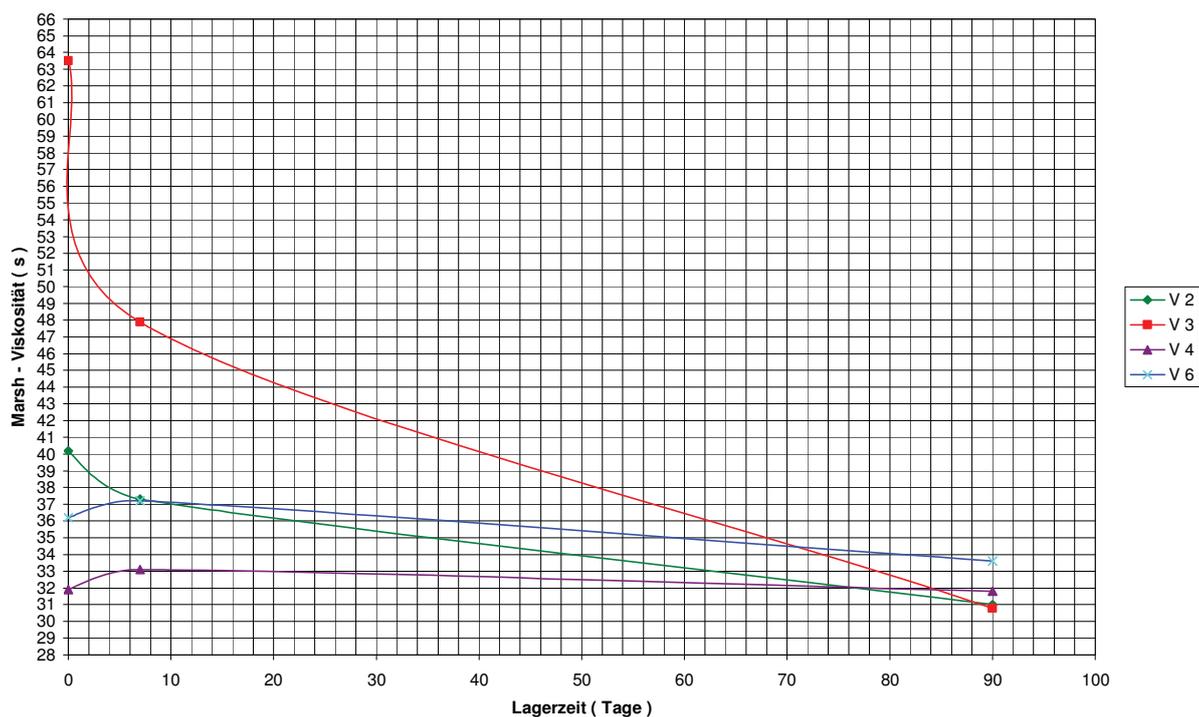


Abb. 56 Viskositätsabfall in Abhängigkeit von der Zeit bei Fertigmischungen

9.4. Die Besonderheit der Lagerstätte „Asprovounalo“ (V3) und deren Nachweis

9.4.1. Die Divergenzen von rheologischen Suspensionseigenschaften vor und nach der Zementzugabe

Die bisherigen Untersuchungen zur Zementstabilität von Bentoniten zeigt eine deutliche Anomalie bei dem Milos- Bentonit der Lagerstätte „Asprovounalo“ (V3), wobei „Asprovounalo“ nur stellvertretend ist für eine Reihe weiterer Milos- und Kimolos- Lagerstätten ähnlichen genetischen Ursprungs.

Ausgehend von den auch nach einer Aktivierung mit CAG = 100 % und TAG = 100 % sehr niedrigen Viskositäten, Fließgrenzen und Filtratwerten der reinen Bentonit- Suspension, und im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Lagerstätten, steigen die verarbeitungstechnischen Parameter nach der Zementzugabe sprunghaft an. Dieses seit langem bekannte Phänomen konnte nach den vorliegenden Untersuchungen zur Aktivierung nun nicht mehr den rheologischen Eigenschaften des Bentonites zugeschrieben werden und die morphologischen Untersuchungen ließen eher den gegenteiligen Schluß zu. Die Ursachen waren daher zwingend im Bestand der Nebenminerale zu suchen, wobei sich aus der chemischen und mineralogischen Analyse zunächst zwei

Möglichkeiten abzeichneten:

1. „Asprovounalo“ enthält Gips, der durch die thermischen Bedingungen bei der Trocknung und Mahltrocknung mit Produkttemperaturen von ca. 85 ° C zu Halbhydrat umgewandelt werden kann. In der Suspension mit Zement kann es daher zu einer frühen Ettringit- Bildung kommen mit einer versteifenden Wirkung der Suspension.
2. Da die hohe Versteifung der Suspension ausschließlich an aktiviertem Bentonit (V3) gefunden wurde, siehe Abb.53, musste sie darauf zurückzuführen sein, dass die aus der Sodazugabe der Aktivierung stammenden und nur elektrostatisch gebundenen Na^+ - Ionen mit einem Nebenmineralbestandteil des Bentonites reagieren. Daraus vermutete KAUFHOLD (92), dass der gefundene hohe Anteil an reaktiver Kieselsäure zu CSAH- Phasen führen könnte. Nach HÜNGER (93) verursacht sechsfach koordiniertes Al, das im alkalischen Bereich in vierfach koordiniertes Al überführt wird, eine Alumosilicatbildung, wobei anschließend unter Verbrauch von OH^- - Ionen lösliche Aluminate gebildet und in die CSH- Phasen eingebaut werden. Daraufhin entstehen länger-kettige CSAH- Phasen die auf Grund der negativen Nettoladungen Alkalien fester binden.

Die lösliche Kieselsäure wurde durch Umsetzung von 0,02 – 0,1 g bei 105 °C getrockneten Bentonit mit 2 m% Soda in 50 ml Wasser bei 60 °C und 72 Std. schütteln mit anschließender Verdünnung von 2 ml dieser Lösung mit 18 ml Wasser und unter Zugabe von 200 µl HNO_3 bestimmt, durchgeführt durch die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Abb. 57.

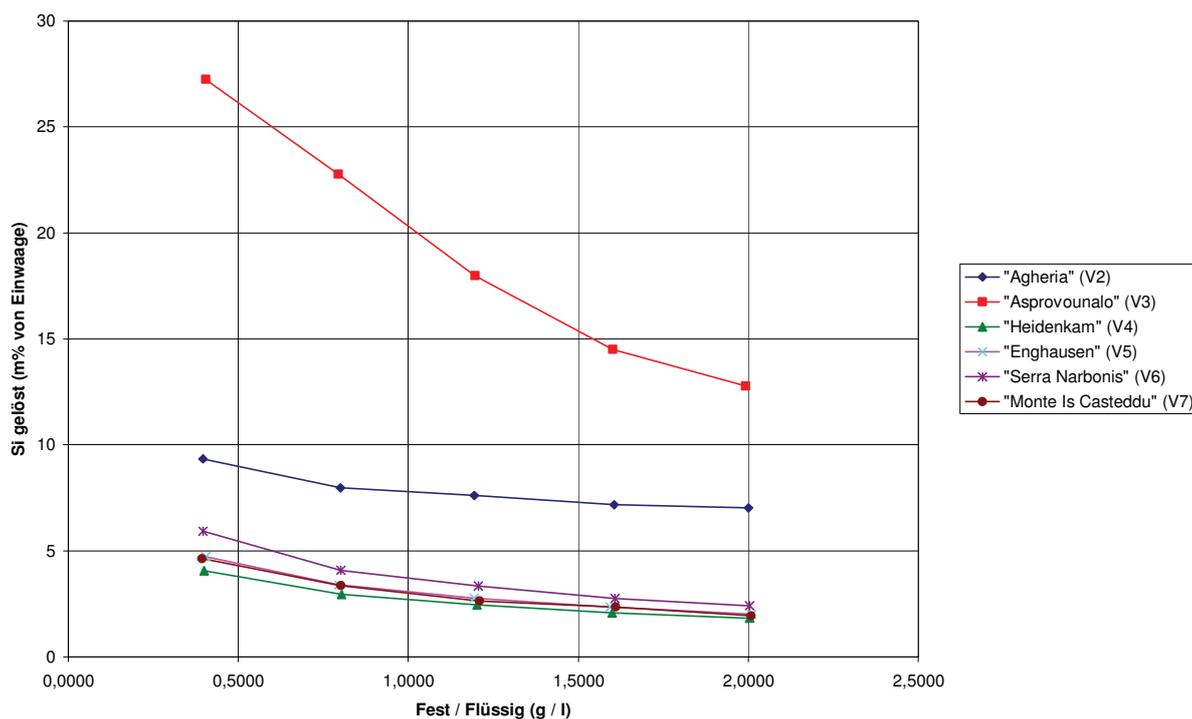


Abb. 57 Lösliche Kieselsäure bei (V2),(V3),(V4),(V5),(V6) und (V7)

9.4.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Mikrostruktur von Bentonit- Zement- Suspensionen wurde mit einem ultra hochauflösenden SEM abgebildet (Nova NanoSEM 230, FEI, Niederlande), wobei die Proben unmittelbar nach dem 10- minütigen Rühren auf den Probehälter aufgebracht, vakuumgetrocknet und mikroskopiert wurden.

Da die sehr hohe Versteifung der Suspension mit einer annähernden Verdoppelung der Auslaufviskosität nach Marsh spontan nach Zugabe des Zementes zur Bentonitsuspension auftritt, hätte man Neubildungen bereits zu diesem Zeitpunkt erkennen müssen. Der direkte Nachweis über Kristallneubildungen, denen man diese Versteifung zuschreiben könnte, gelang bisher jedoch nicht. Die NanoSEM- Untersuchungen konnten auch in Verbindung mit der geringen Menge des Gipsgehaltes keine Erklärung für den Anstieg der rheologischen Werte liefern. Die wenigen gefundenen Ettringit- Kristalle sind eher den Sulfatzusätzen zum Zement zuzurechnen, und konnten weder von ihrer Menge noch von ihrer Gestalt als Ursache angesehen werden.

9.4.3. Der Zusatz von Kieselsäure zu Bentoniten mit geringen rheologischen Eigenschaften

Es wurde nach der Möglichkeit eines indirekten Nachweises gesucht. Wird einem Bentonit mit ähnlichen morphologischen Merkmalen wie „Asprovounalo“ (V3), ähnlich geringen rheologischen Eigenschaften sowohl der reinen Bentonitsuspension als auch der Suspensionen von Bentonit und Zement die gleiche Menge an löslicher Kieselsäure, wie sie in (V3) enthalten ist zugesetzt, dann müsste es zu einer vergleichbaren Reaktion der Suspensionsversteifung kommen. Dazu eignete sich der bayerische Bentonit „Enghausen“ (V5) und der sardische Bentonit „Monte Is Casteddu“ (V7), bei denen kein Cristobalit oder Opal CT als Nebenmineralbestandteil nachgewiesen werden konnte, siehe auch Tab.22.

Die im Bentonit „Asprovounalo“ (V3) enthaltene Kieselsäure ist auf Grund ihrer Verwachsungen mit den weiteren Mineralbestandteilen des Bentonites, der Ähnlichkeiten physikalischer Kenngrößen wie Dichte und Partikelgröße, nicht ausreichend sauber aus dem Bentonit zu eliminieren und konnte daher für einen direkten Vergleich nicht herangezogen werden. Es erschien zudem für die Aufklärung des Phänomens weder möglich noch notwendig, die aus den chemischen und mineralogischen Untersuchungen ermittelten Anteile von 27 m% löslicher Kieselsäure aus einer Gesamtmenge von 19,9 m% Cristobalit und 12,5 m% Opal CT in Form einer synthetischen Mischung zu reproduzieren und dann den Bentoniten (V5) und (V7) zuzusetzen.

Die Versuche wurden daher mit Kieselsäuren unterschiedlicher Herstellungsart durchgeführt.

1. gefällte Kieselsäure „Vulkasil S“ (Fa. LANXESS)

spezifische Oberfläche (BET) nach ISO 5794/1 (Annex D):	170 m ² ·g ⁻¹
pH Wert nach ISO 787/9 (5m% in Wasser):	6,3
2. hydrophile, pyrogene Kieselsäure „Aerosil 90“ (Fa. EVONIK)

spezifische Oberfläche (BET)	81 m ² ·g ⁻¹
pH Wert (4m% in Wasser):	4,2
3. amorphes Kieselgel 60 unlöslich in Wasser, (Fa. ROTH)

spezifische Oberfläche	550 m ² ·g ⁻¹
pH Wert	~ 7
4. Nano- SiO₂ (Labor der Bauhausuniversität Weimar, Hersteller und Produktdaten unbekannt)

5. Natron- Wasserglas in flüssiger Form (Fa. ROTH)

SiO ₂ : Na ₂ O Molverhältnis:	3,4
Dichte:	1,34 ... 1,38 g·cm ⁻³
Wasser:	64,5 m%

Die Vorversuche wurden am F.A. Finger Institut für Baustoffkunde der Bauhausuniversität Weimar, die Messungen am Wilhelm Dyckerhoff Institut für Baustofftechnologie Wiesbaden, durchgeführt. Die Abweichungen im Dissolverdurchmesser (40 mm gegenüber 50 mm) zwischen den verschiedenen Labors wurden durch Erhöhung der Drehzahl kompensiert, um die den Bentonitaufschluß beeinflussenden Schergeschwindigkeiten mit $\sim 8,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ konstant zu halten.

Es erschien unter reaktionskinetischen Aspekten sinnvoll, den Bentonit und die Kieselsäure trocken vorzumischen und den Zement gemäß Abschn. 9.1. nach einer einstündigen Vorquellzeit einzurühren.

Die Vorversuche zeigten, dass die Löslichkeit der Kieselsäure ausschlaggebend ist für die erwartete Reaktion. Nur das Natron- Wasserglas, das Nano- SiO₂ und die hydrophile, pyrogene Kieselsäure „Aerosil 90“ erzeugten den Versteifungseffekt der Bentonit- Zement- Suspension sowohl bei „Enghausen“ (V5) als auch bei „Monte Is Casteddu“ (V7). Die nicht wasserlöslichen Kieselsäuren VULKASIL S und Kieselgel 60 zeigten keine Reaktion.

Die Messergebnisse mit dem am effektivsten wirkenden „Aerosil 90“ sind in Tab. 35 zusammengestellt.

		"Asprovounalo" Milos V3 - 3,1	"Enghausen" Bayern V5 - 4,7	"Monte Is Casteddu" Sardinien V7 - 5,0						
CAG	%	100	100	100						
TAG	%	100	100	100						
Zusatz "Aerosil 90"	m%	0	27	27						
Bentonit - Suspension										
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹	50	50	50						
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹	97,09	103,69	105,80						
Umfangsgeschwindigkeit Rührer	m·s ⁻¹	8,45 ... 8,50	8,48	8,48						
Rührzeit	min	10	10	10						
Quellzeit der Suspension	Std.	1	1	1						
Temperatur	°C	21,3	19,0	19,3						
		Marsh s	Kugel	Filtrat ml	Marsh s	Kugel	Filtrat ml	Marsh s	Kugel	Filtrat ml
1. Messung		35,0	3	n.b.	30,5	< 1	n.b.	31,0	< 1	n.b.
2. Messung		33,9			30,4			30,9		
3. Messung		34,3	N·m ⁻²		31,0	N·m ⁻²		30,5	N·m ⁻²	
x ⁻		34,4	12,5		30,6	< 5,8		30,8	< 5,8	
					setzt stark ab !			setzt stark ab !		
Bentonit - Zement - Suspension										
Wasser	g	2000	2000	2000						
netto - Einwaage Bentonit	g l ⁻¹	50	50	50						
auf 10% Feuchte korrigierte Einwaage Bentonit	g 2l ⁻¹	97,09	103,69	105,80						
Einwaage Zement	g 2l ⁻¹	400	400	400						
Umfangsgeschwindigkeit Rührer	m·s ⁻¹	8,25 ... 8,49	8,48	8,48						
Rührzeit	min	10	10	10						
Temperatur	°C	22,3	20,4	20,8						
Filtrat nach 7,5 min		Marsh s	Kugel	Filtrat ml	Marsh s	Kugel	Filtrat ml	Marsh s	Kugel	Filtrat ml
Kugel gemäß Kugelhärfengerät nach 1 min Beruhigungszeit		nicht mehr	> 10	29,2	37,8	6	46,9	36,1	5	53,0
		3. Messung	N·m ⁻²		37,6	N·m ⁻²		34,8	N·m ⁻²	
x ⁻		messbar	> 67,5		37,2	28,33		35,9	20,73	
					37,5			35,6		
Suspensionsdichte (Litergewicht)	g l ⁻¹	1160			1188			1190		

Wasserwert des Marshtrichters: 28 ± 0,5 s
Marsh- Trichter und Kugelhärfengerät des Wilhelm Dyckerhoff Instituts;

Tab. 35 Vergleich der Eigenschaften von Bentonit- Zement- Suspensionen mit Vorquellung und unter Zusatz einer reaktiven Kieselsäure (V3), (V5) und (V7)

Die Verbesserungen der Bentonit- Zement- Suspensionseigenschaften von (V5) und (V7) durch den Kieselsäurezusatz sind eindeutig, liegen aber am unteren Ende der Richtwerte gemäß Tab. 28 und erreichen das Niveau von „Asprovounalo“ (V3) nicht. Die Ursachen können darin gesehen werden, dass die Ausgangswerte reiner Bentonitsuspensionen von (V5) und (V7) deutlich unter denen der (V3) liegen und mit dem Zusatz einer reaktiven, aber nicht identischen Kieselsäure ein direkter Vergleich auch nicht gegeben ist.

9.4.4. Schlussfolgerungen

Mit den vorliegenden Untersuchungen ist die Aufklärung des Phänomens gelungen, dass die im Nebenmineralbestand nachgewiesene Kieselsäure als Ursache für die verarbeitungstechnisch relevanten Eigenschaften dieses natürlichen sauren Milos- Bentonites „Asprovounalo“ (V3), anzusehen ist.

Damit eröffnet sich einerseits die Möglichkeit, durch den Zusatz einer geeigneten, löslichen Kieselsäure zu einem aktivierten Bentonit die verarbeitungstechnische Kriterien der Frischsuspensionen von Bentonit und Zement zu steuern oder Bentonite mit geringen rheologischen Eigenschaften für diesen Anwendungszweck einzusetzen, wenn aus bestimmten Gründen die Bentonitmenge in der Suspension nicht erhöht werden soll.

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Bildungs- und Umbildungspfade der Tonminerale	3
Abb. 2	Schichtstruktur der 2:1 Tonminerale	5
Abb. 3	Verteilung der austauschfähigen Zwischenschichtkationen	7
Abb. 4	Zerfall der Kristalle	9
Abb. 5	Schematische Darstellung der typischen Stapelstruktur von Montmorillonit mit aufgefächerten Rändern	10
Abb. 6	Faksimile der Patente 613037 und 64315	19
Abb. 7	Industrietypische Sodazugabe in Abhängigkeit von der Methylenblau- Adsorption.....	22
Abb. 8	Verfahrensfließbild mit Grundinformationen einer Anlage zur Alkalischen Aktivierung	29
Abb. 9	Stoffbilanz der Herstellung eines typischen Gießereibentonites aus Rohbentonit (Milos)Anwendungsgebiete, Qualitätsstandards, Prüfverfahren	30
Abb. 10.1	Tagebau „Agheria“	37
Abb. 10.2	Bentonithorizonte in „Agheria“ mit verschiedenen Oxidationsstufen des Eisens	38
Abb. 10.3	Bentonitstruktur in „Agheria“ am Stoß: Brocken- Tuffe	38
Abb. 11.1	Tagebau „Asprovounalo“	39
Abb. 11.2	Typische Struktur in „Asprovounalo“	40
Abb. 11.3	Typische Struktur in „Asprovounalo“	40
Abb. 12.1	Tagebau „Heidenkam“	Abb. 12.2 Tagebau „Heidenkam“
	Abbau und Abtransport Struktur am Stoß.....	
Abb. 12.3	Tagebau „Rehbach“ bei Enghausen	42
Abb. 12.4	Tagebau „Rehbach“ bei Enghausen – Struktur am Stoß	42
Abb. 13.1	Tagebau „Serra Narbonis“	43
Abb. 13.2	Sedimentstruktur in „Serra Narbonis“	44
Abb. 13.3	Bentonit mit unterschiedlich oxidiertem Eisen in „Serra Narbonis“	44
Abb. 13.4	Typischer „Blauton“ in „Serra Narbonis“	45
Abb. 13.5	Tagebau „Monte Is Casteddu“ - Stoß	45
Abb. 13.6	Sedimentstruktur in „Monte Is Casteddu“	46
Abb. 14	Quellvolumen in Abhängigkeit von der Extrusion.....	49

Abb. 15.1	Seitenansicht und Frontansicht einer Knetmaschine mit Stempel und Austragsschnecke	50
Abb. 15.2	Stoffströme und Zone der autogenen Zerstörung der gewachsenen Sedimentstrukturen.....	50
Abb. 15.3	Knetschaufeln im Knetter ohne Austragsschnecke (Werksfoto Coperion GmbH)	51
Abb. 15.4	Knetschaufeln im Knetter mit Austragsschnecke (Werksfoto Coperion GmbH)	51
Abb. 16.	Struktur- und farbliche Differenzierung vor und nach der Aktivierung durch a) Extrusion und b) Kneten im geschlossenen Knetraum	55
Abb. 17.1	Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Tagebau „Asprovounalo“ (V3).....	57
Abb. 17.2	Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Tagebau „Monte Is Casteddu“ (V7)	57
Abb. 17.3	Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Mischung 1: 1 Tagebau „Agheria“ (V2) und „Asprovounalo“ (V3)	58
Abb. 17.4	Stereomikroskopische Aufnahme des TAG=100% , Mischung gleicher Anteile aus Tagebau „Agheria“ (V2), „Asprovounalo“ (V3), „Heidenkam“ (V4), „Enghausen“ (V5), „Serra Narbonis“ (V6) und „Monte Is Casteddu“ (V7).....	58
Abb. 18.1	Laborprotokoll der Aktivierung (V2)	59
Abb. 18.2	Laborprotokoll der Aktivierung (V3)	60
Abb. 18.3	Laborprotokoll der Aktivierung (V4)	61
Abb. 18.4	Laborprotokoll der Aktivierung (V5)	62
Abb. 18.5	Laborprotokoll der Aktivierung (V6)	63
Abb. 18.6	Laborprotokoll der Aktivierung (V7)	64
Abb. 19	RS 600 (Werksfoto Fa. Thermofisher, Karlsruhe).....	70
Abb. 20	Schematische Darstellung der Messeinrichtung des RS 600 (Fa. Thermofisher, Karlsruhe)	71
Abb. 21.1	und Abb. 21.2 Probeaufgabe RS 600 (am Lehrstuhl für Aufbereitung der MUL).....	74
Abb. 22.1	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V2), (CAG=100%)	75
Abb. 22.2	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V3), (CAG=100%)	76
Abb. 22.3	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V4)	76

Abb. 22.4	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V5), (CAG=100%)	77
Abb. 22.5	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V6), (CAG=100%)	787
Abb. 22.6	Abhängigkeit der Deformation γ von der Schubspannung τ (V7), (CAG=100%)	78
Abb. 23.1	Abhängigkeit γ von τ (V2) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=69%, 100%, 135%)	79
Abb. 23.2	Abhängigkeit γ von τ (V5) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=32%, 100%, 106%)	79
Abb. 23.3	Abhängigkeit γ von τ (V7) bei drei Aktivierungsgraden (CAG=50%, 100%, 120%)	80
Abb. 24.1	„Sägezahn- Kurve“ (V4)	81
Abb. 24.2	„Sägezahn- Kurve“ (V6)	82
Abb. 25.1	Abhängigkeit γ von τ (V4, CAG < 100%) bei unterschiedlichen Erstarrungszeiten.....	83
Abb. 25.2	Abhängigkeit γ von τ (V4, CAG=100%) bei unterschiedlichen Erstarrungszeiten.....	84
Abb. 26	Abhängigkeit γ von τ (V6), mit durch Rückverdünnung verringerten Suspensionskonzentrationen.....	85
Abb. 27.	Abhängigkeit der Fließgrenze von der Konzentration	86
Abb. 28.1.	Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (niedriger Thixotropiebereich)	87
Abb. 28.2.	Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (mittlerer Thixotropiebereich)	878
Abb. 28.3.	Bestimmung des Endpunktes des ersten Kurvenastes (hoher Thixotropiebereich)	88
Abb. 28.4	Bestimmung des Endpunktes zum zweiten Kurvenast bei niedrig thixotropen Bentonitsuspensionen.....	90
Abb. 29.1	Methodisches Vorgehen bei der Kurvenauswertung: Messwerte bis zum Abbruch der Messung.....	94
Abb. 29.2	Methodisches Vorgehen bei der Kurvenauswertung: Messwerte bis zum Kurvenabriss	95
Abb. 29.3	Methodisches Vorgehen bei der Kurvenauswertung: Berechnung der Fließgrenze aus den Schnittpunkten zweier Regressionsgeraden 956	
Abb. 30.1	Bestimmung des TAG= 100% mit (V2)	97
Abb. 30.2	Bestimmung des TAG= 100% mit (V3)	99

Abb. 30.3	Bestimmung des TAG= 100% mit einer Mischung aller Lagerstätten	100
Abb. 31.1	Bestimmung des CAG = 100% für „Agheria“ (V2)	108
Abb. 31.2	Bestimmung des CAG = 100% für „Asprovounalo“ (V3).....	108
Abb. 31.3	Bestimmung des CAG = 100% für „Heidenkam“ (V4)	109
Abb. 31.4	Bestimmung des CAG = 100% für „Enghausen“ (V5)	109
Abb. 31.5	Bestimmung des CAG = 100% für „Serra Narbonis“ (V6)	110
Abb. 31.6	Bestimmung des CAG = 100% für „Monte Is Casteddu“ (V7).....	110
Abb. 32.1	Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Agheria“ (V2)	118
Abb. 32.2	Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Enghausen“ (V5).....	119
	120
Abb. 32.3	Auswirkung von Unter- und Überaktivierungen auf das Maximum der Fließgrenze „Serra Narbonis“ (V6).....	120
Abb. 33.1	Partikelgrößenverteilung (V2) - Mahlgut	123
Abb. 33.2	Partikelgrößenverteilung (V5) - Mahlgut	124
Abb. 33.3	Partikelgrößenverteilung (V6) - Mahlgut	124
Abb. 34.1	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V2)	126
Abb. 34.2	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V3)	127
Abb. 34.3	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V4)	127
Abb. 34.4	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V5)	127
Abb. 34.5	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V6)	128
Abb. 34.6	Quellvolumen in Abhängigkeit vom CAG (V7)	129
Abb. 35.1	DTA Milos Bentonite (V2) und (V3)	133
Abb. 35.2	DTA bayerische Bentonite (V4) und (V5)	134
Abb. 35.3	DTA sardische Bentonite (V6) und (V7)	134
Abb. 36.1	Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V4).....	138
Abb. 36.2	Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V4).....	138
Abb. 36.3	Abhängigkeit der Viskosität und des Filtrates vom CAG (V6).....	139
Abb. 37.1	Viskositätskurve „Cloisite Na ⁺ “	141
Abb. 37.2	Viskositätskurven (V2) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad	142
Abb. 37.3	Viskositätskurven (V4) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad	142
Abb. 37.4	Viskositätskurven (V6) in Abhängigkeit vom Aktivierungsgrad	143
Abb. 38	Fließgrenze von Cloisite Na ⁺	143
Abb. 39.1	Fließkurve Cloisite Na ⁺	144
Abb. 39.2	Fließkurven (V2), (V4) und (V6) bei CAG=100%.....	144

Abb. 40.1	Fließkurve (V2) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 162%).....	145
Abb. 40.2	Fließkurve (V4) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 60%).....	146
Abb. 40.3	Fließkurve (V6) CAG=100% und OCMA- gerecht (CAG= 125%).....	146
Abb. 40.4	Fließkurvenvergleich der OCMA- gerechten Bentonite Cloisite Na ⁺ , (V2), (V4), (V6)	147
Abb. 41.1	Partikelgrößenverteilung, Bentonit (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)	158
Abb. 41.2	Partikelgrößenverteilung, Feinstfraktion (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7).....	158
Abb. 42	ESEM Rasterelektronenmikroskop XL 30 (Bauhausuniversität Weimar)	165
Abb. 43	Zustandsdiagramm.....	166
Abb. 44	Schematische Darstellung des GSE- Detektors	166
Abb. 45	Blick in die Probenkammer: Injektion von Wasser oder Lösung auf den Probenhalter mit einer von außen zu beschickenden Kanüle (Mikroinjektor)	167
Abb. 46.1	ESEM Aufnahme (V2) mit großen, verknäuelten Lamellen	168
Abb. 46.2	ESEM Aufnahme (V2) mit gut sichtbar verhakten Lamellen.....	168
Abb. 46.3	ESEM Aufnahme (V2) ausgefranste Lamellen ohne erkennbare Geometrie	169
Abb. 46.4	ESEM Aufnahme (V2) Schichtpaket.....	169
Abb. 46.5	ESEM Aufnahme (V2) gefaltete Einzellamellen	170
Abb. 46.6	ESEM Aufnahme (V2) extrem große Einzellamelle von 2300 nm	170
Abb. 46.7	ESEM Aufnahme (V2) Versuch einer Dickenbestimmung.....	171
Abb. 46.8	ESEM Aufnahme (V2) Einzellamelle	171
Abb. 47.1	ESEM Aufnahme (V4) große ineinander verhakte Einzellamellen	172
Abb. 47.2	ESEM Aufnahme (V4) Schichtpakete aus nur wenigen großen Einzellamellen.....	172
Abb. 47.3	ESEM Aufnahme (V4) große gefaltete Einzellamelle	173
Abb. 47.4	ESEM Aufnahme (V4) Versuch einer Dickenbestimmung.....	173
Abb. 48.1	ESEM Aufnahme (V6) aggregierte Lamellen, Versuch einer Dickenbestimmung	174
Abb. 48.2	ESEM Aufnahme (V6) sehr dünnes Schichtpaket aus großen Lamellen.. ..	174
Abb. 48.3	ESEM Aufnahme (V6) ineinander verhakte Lamellen	175
Abb. 48.4	ESEM Aufnahme (V6) große Einzellamelle.....	175
Abb. 49.1	ESEM Aufnahme (V3) aggregierte, sehr kleine Blättchen	176
Abb. 49.2	ESEM Aufnahme (V3) Aggregate aus sehr kleinen Schichtpaketen mit	

	angedeuteten Bänderstrukturen	176
Abb. 49.3	ESEM Aufnahme (V3) Schichtpakete aus sehr kleinen Lamellen	177
Abb. 49.4	ESEM Aufnahme (V3) Schichtpaket; geringe Delamellierung gut erkennbar, Versuch einer Dickenbestimmung	177
Abb. 50.1	ESEM Aufnahme (V5) Agglomerate	178
Abb. 50.2	ESEM Aufnahme (V5) Agglomerate aus kleinen Plättchen oder Schichtpaketen	178
Abb. 50.3	ESEM Aufnahme (V5) Flächenhaft aneinander gelagerte Lamellen oder dünne Schichtpakete	179
Abb. 51.1	ESEM Aufnahme (V7) schlecht delamellierte Schichtpakete	180
Abb. 51.2	ESEM Aufnahme (V7) Aggregate aus Schichtpaketen.....	180
Abb. 51.3	ESEM Aufnahme (V7) Versuch einer Größenbestimmung.....	181
Abb. 51.4	ESEM Aufnahme (V7) Agglomerate, Versuch einer Größenbestimmung	181
Abb. 52.1	TEM- Aufnahme (Cloisite Na ⁺).....	182
Abb. 52.2	TEM- Aufnahmen (V2) nach 10- facher Scherung in der Inline- Dispergiermaschine Z66 (Fa. Ystral GmbH).....	183
Abb. 53	Wertevergleich Marsh- Viskositäten von Bentonit- Zement- Suspensionen (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7).....	191
Abb. 54	Marsh- Viskosität in Abhängigkeit vom CAG von Bentonit- Zement- Suspensionen.....	192
Abb. 55	Lagerstabilität von Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V2), (V3), (V4) und (V6).....	197
Abb. 56	Viskositätsabfall in Abhängigkeit von der Zeit bei Fertigmischungen 200.....	
Abb. 57	Lösliche Kieselsäure bei (V2),(V3),(V4),(V5),(V6) und (V7)	202

Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Einteilung der Schichtsilikate.....	4
Tab. 2	Kationenaustauschvermögen von Smektiten	8
Tab. 3	Korngrößenverteilung	12
Tab. 4	Unterschiedliche Methylenblau- Adsorption vor und nach der Aktivierung	13
Tab. 5	Industrieübliche Konvertierung der Methylenblau- Adsorption in den Montmorillonitgehalt.....	15
Tab. 6	Industrielle Anwendung der Bentonite: Natürliche Na ⁺ - und alkalisch aktivierte Bentonite	32
Tab. 7	Orientierungsgrößen für die Dosierung von Bentoniten.....	33
Tab. 8	Ermittlung des Grenzwertes der Wassermenge im Rohbentonit für die Lösung der Soda	53
Tab. 9	Messzeiten für die Fließgrenzenbestimmungen	82
Tab. 10	Steigende Deformation γ bei konstanter Schubspannung τ	89
Tab. 11.1	Messwerte und Berechnung der Messung M01 (V6, CAG=100%).....	91
Tab. 11.2	Messwerte und Berechnung der Messung M02 (V6, CAG=100%).....	92
Tab. 11.3	Messwerte und Berechnung der Messung M03 (V6, CAG=100%).....	93
	Mittelwertbildung und Ergebnisvergleich mit M01 und M02.....	93
Tab. 12.1	Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit (V2)	97
Tab. 12.2	Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit (V3)	98
Tab. 12.3	Messwerte zur Bestimmung des TAG=100% mit einer Mischung aller Lagerstätten.....	100
Tab. 13.1	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Agheria“ (V2)	102
Tab. 13.2	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Asprovounalo“ (V3)	103
Tab. 13.3	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Heidenkam“ (V4) ...	104
Tab. 13.4	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Enghausen“ (V5) ...	105
Tab. 13.5	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Serra Narbonis“ (V6)	106
Tab. 13.6	Messwerte zur Bestimmung des CAG=100% für „Monte Is Casteddu“ (V7).....	107
Tab. 14.1	Statistische Auswertung Milos- Bentonite (V2) und (V3)	112
Tab. 14.2	Statistische Auswertung bayerische Bentonite (V4) und (V5)	113
Tab. 14.3	Statistische Auswertung sardische Bentonite (V6) und (V7)	114
Tab. 15	Übersicht der statistischen Auswertung.....	115
Tab. 16.1	Mischversuche (V2) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG	117

Tab. 16.2	Mischversuche (V5) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG	117
Tab. 16.3	Mischversuche (V6) aus Einzelkomponenten mit unterschiedlichem CAG	118
Tab. 17.1	Gießereitechnische Werte mit 5 m% Bentonit im Formsand	131
Tab. 17.2	Gießereitechnische Werte mit 8 m% Bentonit im Formsand	131
Tab. 18	Gießereitechnische Eigenschaften bei verkürzten Mischzeiten.....	133
Tab. 19.1	Bohrtechnische Werte (V2)	137
Tab. 19.2	Bohrtechnische Werte (V4)	138
Tab. 19.3	Bohrtechnische Werte (V6)	139
Tab. 20	Bohrtechnische Werte (V5) mit höherer Rührerdrehzahl.....	148
Tab. 21	Bohrtechnische Werte von Bentonitmischungen	149
Tab. 22	XRD und Smektitgehalte nach Rietveld.....	151
Tab. 23	Vergleich der spez. Fließgrenzen bezogen auf den Bentonit- und den Smektitgehalt	152
Tab. 24	Sodavergleichsanalyse.....	153
Tab. 25.	Chemische Analyse, Dichte und Partikelgrößenverteilung	157
Tab. 26.1.	Korrelationsanalyse 1 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Bentonit)	160
Tab. 26.2.	Korrelationsanalyse 2 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Smektit) .	161
Tab. 27.1.	Korrelationsanalyse 3 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Bentonit)	162
Tab. 27.2.	Korrelationsanalyse 4 (Spez. Fließgrenze bezogen auf den Smektit) .	163
Tab. 28	Anwendungstechnische Richtwerte für Bentonit- Zement- Suspensionen	188
Tab. 29	Bentonit- Zement- Suspension: Werte- Vergleich der Lagerstätten (V2), (V3), (V4), (V5), (V6) und (V7)	190
Tab. 30	Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V2).....	193
Tab. 31	Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V3).....	194
Tab. 32	Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V4).....	195
Tab. 33	Bentonit- Zement- Fertigmischungen (V6).....	196
Tab. 34	Vergleich von Bentonit- Zement- Fertigmischungen bei unterschiedlicher Scherung	198
Tab. 35	Vergleich der Eigenschaften von Bentonit- Zement- Suspensionen mit Vorquellung und unter Zusatz einer reaktiven Kieselsäure (V3), (V5) und (V7).....	205

Literaturverzeichnis

- (1) Güven, N. Elements 2009 (5), 2
International Magazine of Mineralogy,
Chemistry, and Petrology, Seite 91
- (2) Montmorillonit www.mineralienatlas.de
- (3) Geologisches Wörterbuch (2004), S.20
Verlag Elsevier
- (4) Schubert, H. Aufbereitung fester mineralischer
Rohstoffe, 1989, Bd.1, S.13
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie
Leipzig
- (5) Lagaly, G., Köster H.M. Tone und Tonminerale
K.Jasmund/G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993, Seite 1
- (6) Grim, R.E., Güven, N. Bentonites, Geology, Mineralogy, Properties
and Uses
Developments in Sedimentology 24, Elsevier,
Amsterdam-Oxford-New York 1978
- (7) Störr, M. Lagerstätten von Tonrohstoffen
K.Jasmund/G.Lagaly: Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993,
Seite 200-202
- (8) Ramdohr, P., Strunz, H. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie
F. Enke Verlag, Stuttgart, 1987, S. 384
und S. 741
- (9) Lagaly G., Köster, H.M. Tone und Tonminerale
K.Jasmund/G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993, Seite 3ff.
- (10) Köster, H.M., Schwertmann, U. Beschreibung einzelner Tonminerale
K.Jasmund, G.Lagaly: Tonminerale und
Tone Steinkopffverlag
Darmstadt 1993, S. 48

- (11) Jasmund,K., Lagaly,G. Tonminerale und Tone
Steinkopffverlag Darmstadt 1993, S. 449
- (12) Ramdohr,P., Strunz,H. Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie
F. Enke Verlag, Stuttgart, 1987, S. 384
und S. 741
- (13) Eisenhour, D.D., Reisch,F. J
Bentonite
Industrial Minerals and Rocks
(2006)7th.Ed.S.357
- (14) Knechtel, M.M., Patterson, S.H.
Bentonite Deposits of the Northern Black Hills
district (1962)
Wyoming, Montana and South Dakota.
Bulletin 1082-M.Reston, VA:USGS
- (15) Gildersleeve, B. Minerals and Structural Materials in Eastern
Tennessee
Rezitiert aus Eisenhour and Reisch:
Bentonite S.357
- (16) Lagaly, G. Characterisation of Clays by organic
compounds (1981)
Clay Minerals 16 , S.1
- (17) Vogt,K., Köster,H.M. Zur Mineralogie, Kristallchemie und
Geochemie einiger Montmorillonite aus
Bentoniten
Clay Minerals (1978) 13, Seite 25 ff
- (18) Iwasaki, T., Watanabe, T. Distribution of Ca and Na Ions in dioctahedral
Smectites
Clays and Clay Minerals (1988) 36, Seite 81
- (19) Mineralienatlas Lexikon
[www.mineralienatlas.de/Lexicon/index.php/
MineralData](http://www.mineralienatlas.de/Lexicon/index.php/MineralData)
- (20) Hofmann,U., Endell,Jo. Zitiert in:
Die Abhängigkeit des Kationenaustausches
und der Quellung bei Montmorillonit
von der Vorerhitzung (1939)
Beihefte der Zeitschrift des Vereins
Deutscher Chemiker Nr. 35, S. 1

- (21) Odom, W.J., Low, P. F. Relation between Swelling, Surface area and b-Dimension of Na- Montmorillonites
Clays and Clay Minerals (1978), 26, No.5,
S.345 – 351
- (22) Mering, J. On the Hydration of Montmorillonite
Trans. Farad. Soc. (1946), 42, Seite 206
- (23) Lagaly, G. Reaktionen der Tonminerale
K.Jasmund/G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993, S. 19 u.
S.110
- (24) Lagaly,G., Köster H.M. K.Jasmund/G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993, S. 13
- (25) Köster, H.M. Beschreibung einzelner Tonminerale
K.Jasmund/G.Lagaly:
Ton und Tonminerale
Steinkopff Verlag Darmstadt1993, Seite 49
- (26) Grim, RE, Güven, N: Bentonites,Geology, Mineralogy, Properties
and Uses
Devel Sedimentol 24, Elsevier, Amsterdam-
Oxford-New York 1978, S. 10 ff
- (27) Kerner, D. et all. Siliciumverbindungen
Winnacker-Küchler:
Chemische Technik (5.) 2005, S. 811
- (28) Köster,H.M., Schwertmann,U. Beschreibung einzelner Tonminerale
K.Jasmund/G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt 1993, S. 49ff
- (29) Vali, H., Köster, H. M. Expanding behaviour, structural
disorder,regular and random irregular
interstratification of 2 : 1 layer –silicates
Clay Minerals (1986), 21, Seite 857

- (30) Weiss, A. Der Kationenaustausch bei den Mineralen der Glimmer-, Vermikulit- und Montmorillonitgruppe (1958)
Zeitschrift für Anorganische Chemie, Heft 5-6, Seite 17
- (31) Rengasamy J.B. et.al. Particle Size of Wyoming Bentonite and its relation to the CEC and the Homogeneity of the Charge Density (1976)
Chemical Society / Faraday transactions S. 376 - 380
- (32) Lagaly, G. Anorganische Systeme
Tonmineralsuspensionen
Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen
Hüthig & Wepf Verlag Basel 1986, Seite 165
- (33) Lagaly, G. et.al. Die Korngrößenverteilung von Bentoniten und ihr Einfluß auf röntgenographische und rheologische Eigenschaften (1985)
Keram. Zeitschrift, (37) Nr. 2. S. 75 – 79
- (34) Kahr, G. Methoden zur Bestimmung des Smektitgehaltes in Bentoniten (1998)
Berichte der DTTG Bd.6, S.163 ff
- (35) Pham Thi Hang, Brindley, G.W. . Methylene blue adsorption by clay minerals (1970)
Clays and clay minerals (18), S. 208
- (36) Brindley, G.W., Thompson, T.D. Methylene blue absorption by Montmorillonites
Israel Journal of Chemistry (1970), 8, Seite 410
- (37) Kelly, W.J. Review of the Methylene blue Test
Ceram.Eng.Sci.Proc. (1984), 5 (11-12), S. 886- 894
- (38) Ammann, L. et.al. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited (2005)
Clay Minerals, 40, S. 441 – 453

- (39) Dohrmann, R. Kationenaustauschkapazität von Tonen
Bewertung bisheriger Analysenverfahren und
Vorstellung einer neuen und exakten Silber-
Thioharnstoff-Methode (1997)
Dissertation RWTH Aachen
- (40) Westfehling, R. Über den Ladungsnullpunkt von Tonmineralen
(1987) Dissertation Universität Kiel
- (41) Weiss, A. Der Kationenaustausch bei den Mineralen
der Glimmer-, Vermikulit- und
Montmorillonitgruppe (1958)
Zeitschrift für anorganische und allgemeine
Chemie, Bd. 297, (5-6), S. 281 - 284
- (42) Lagaly, G. Erkennung und Identifizierung von
Tonmineralen mit organischen Stoffen
Berichte der DTTG (1991) S. 86 ff.
- (43) Ufer, K. et.al. Description of X-ray powder pattern of
turbostratically disordered layer structures with
Rietveld compatible approach
Zeitschrift Kristallographie (2004), 219, S. 519-
527
- (44) Ufer, K. et.al. Quantitative phase analysis of Bentonites by
the Rietveld method
Clays and Clay Minerals (2008) 56(2), Seite
272-282
- (45) Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik
(1979) S. 332
- (46) Immel, W. Eintausch von Na- Ionen in Ca- und Ba-
Bentoniten
Dissertation (1960)
Uni Darmstadt
- (47) Hofmann, U. et.al. Die Kristallstruktur und die Quellung von
Montmorillonit (1933)
Zeitschrift Krist. 86 A , Seite 340 – 348
- (48) Wolters, F. et.al. Characterization and classification of smectites
DTTG – Berichte (2004), 10, Seite 102
- (49) Kraehenbuehl, F. et.al. Study of the Water-Bentonite System by
Vapor adsorption
Clay Minerals (1987), 22, Seite 3

- (50) Lagaly G., Fahn, R. Ton und Tonminerale
Ullmann Enzyklopädie der Technischen
Chemie (1983), Bd. 23, S.312
- (51) Alther, G. „Improvement“ Drilling Mud Properties of Low
Grade Bentonites by Simultaneous Activation
and Compaction Interceram (1982), 5, Seite
501-503
- (52) Specification for Drilling Fluid Materials
Spec. 13 A, Nov. 2006
American Petroleum Institute
- (53) Christidis, G.E., Huff, W.D.
Geological Aspects and Genesis of Bentonites
Elements (2009) 5, 2
International Magazine of Mineralogy,
Geochemistry, and Petrology, Seite 94
- (54) Christidis, G.E. Geochemical correlation of Bentonites from
Milos Island
Clay Minerals (2001), 36, Seite 295
- (55) Ballanti, D.D. Origin of the Bentonite and Barite Deposits on
Milos Island
Dissertation ETH Zürich, 1997
- (56) Decher, A. Bentonite der Insel Milos / Griechenland
Mineralogie, Geochemie und Entstehung
Dissertation RWTH Aachen, 1997
- (57) Kaufhold, S. Untersuchungen zur Eignung von natürlich
alterierten sowie mit Oxalsäure aktivierten
Bentoniten als Bleicherde für Pflanzenöle
Dissertation RWTH Aachen, 2001
- (58) Vogt, K. Bentonite Deposits in Lower Bavaria
Geol. Jahrbuch (1980), D 39, Seite 47 – 68
- (59) Fahn, R. Die Gewinnung von Bentoniten in Bayern
Erzmetall (1973), Bd. 26, Heft 9,
Seite 425 - 428
- (60) Unger, H.J., Niemeyer, A.. Die Bentonite in Ostniederbayern- Entstehung,
Lagerung, Verbreitung -
Geologisches Jahrbuch (1985), D 71, S. 3 - 58

- (61) Carcangiu, G. et.al. La Bentonite di Serra Narbonis
Politecnico di Torino, 1994
- (62) Marini, T. Modellazione Geologica dell 'area della Miniera
Serra Narbonis (Villanova Tulo)
persönliche Korrespondenz, (2009)
- (63) Piras, A. La Bentonite Sarda: Genesi, ubicazione e
struttura dei principali giacimenti ed il loro
inserimento nel mercato nazionale ed
internazionale
Industria Chimica C. Laviosa, Livorno
- (64) Batel Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik
(1973)
Autorenkollektiv
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,
Leipzig, Seite 171
- (65) Ingenieurbüro für Bentonit-Technologie
Dipl.Ing Ohrdorf, Wiesbaden
eigene Unterlagen
- (66) Fahn, R. et.al. Über die Thixotropie bei Tonen
Berichte der Deutschen Keramischen
Gesellschaft e.V. (1953)
Bd. 30, Heft 2, Seite 21 – 42
- (67) Weiß, A. Neuere Untersuchungen über die Struktur
thixotroper Gele Rheologica Acta (1962), Bd.2,
Heft 4, Seite 292 - 304
- (68) Donner, G. Sol – Gel – Übergänge in
Tonmineraldispersionen
Dissertation Kiel (2004)
- (69) Schramm, G. Einführung in die Rheometrie
Gebr. Haake, Karlsruhe (1995), Abschnitt 8.2.
- (70) Lagaly, G. Fließverhalten von Tonmineraldispersionen
K.Jasmund / G.Lagaly:
Tonminerale und Tone
Steinkopff Verlag Darmstadt (1993), S.89 ff
ebenda, Seite 365
- (71) Lagaly, G.

- (72) Weiß, A. U.Hofmann
Oberflächenladung und Rheologie der
Tonminerale
Ber. Deutsche Keramische Gesellschaft
(1964), 41, Heft 12, Seite 684
- (73) Lagaly, G. Principles of Flow of Kaolin and Bentonite
Dispersions Applied Clay Science (1989), 4,
Seite 121/122
- (74) Fischer,A. Bestimmung von Fließgrenzen am
Beispielkosmetischer Produkte
Thermofisher Scientific, Application Note V-224
- (75) DIN Fachbericht 143 "Moderne rheologische
Prüfverfahren", Teil 1, Abschnitt 4.3.:
Bestimmung der Fließgrenze v. April 2005
- (76) DE 102005022075 A1: Schnell zerfallende
Bentonitgranulate (2006)
- (77) Verein Deutscher Gießereifachleute, VDG-
Merkblätter P31, P32, P35, P37 (alle vom April
1997), P38 (Mai 1997) und P69 (Oktober 1999)
- (78) Oberschelp,P. IfG Düsseldorf, persönliche Mitteilung (2009)
- (79) Firmenprospekt der Süd Chemie AG
- (80) Untersuchungen des Ingenieurbüros für
Bentonit-Technologie Dipl.Ing.Ohrdorf
eigene Unterlagen
- (81) „Einfluß der Bentonitsorte und des
Aktivierungsgrades auf formtechnologische
Eigenschaften bei Neuformmischungen“
Bericht IfG gGmbH, (2009), unveröffentlicht
- (82) Schramm, G. Einführung in die Rheologie und Rheometrie
Gebr. Haake GmbH, Karlsruhe (1995),
Seite 23
- (83) Billeriss, J. Thermofisher Scientific, Karlsruhe
persönliche Korrespondenz (2009)
- (84) Dohrmann,R. KAK- Methodik: Über den Einfluß sehr geringer
Ca- Karbonat- Gehalte auf die Bestimmung
des austauschbaren Kalziums
Berichte der DTTG (1998), 6, Seite 123 – 136

- (85) API RP 13 B Standard Procedure for Testing Drilling Fluids (1980), Seite 23
- (86) Meier, L.P., Kahr, G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of Copper (II) ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine
Clays and Clay minerals (1999), 47, Seite 386 – 388
- (87) DIN V 4126 – 100 (4.96): Schlitzwände
- (88) DIN V 4126 – 100, Zif. 6.1.2. und Anhang B
- (89) DIN 4127, Zif. 6.4 und DIN V 4126 – 100, Zif. 6.5
- (90) Arbeitsvorschrift Dyckerhoff AG , unveröffentlicht
- (91) DIN EN 197 – 1
- (92) Kaufhold, S. persönliche Korrespondenz (2009)
- (93) Hüniger, K.-J. Zur Verträglichkeit der Betonausgangsstoffe
Betonforum 2008
www.cemex.de