



Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von
mineralischen Pigmenten
aus Abraum des Braunkohlentagebaus
und aus den oberflächennahen Tonvorkommen
in dem nordböhmischen und Lausitzer Braunkohlenbecken

Abschlußbericht an die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Bearbeitet von:

Dr.-Ing. S. Buntenbach

Dr.-Ing. V. Golyk

Dr.-Ing. H. Leonhardt

Dr.-Ing. J. Botula

Dr.-Ing. P. Rucky

**August 2009,
Hirschau**



Inhalt

| | | |
|--------------|---|-----------|
| 1 | Konsortium..... | 6 |
| 2 | Zusammenfassung und Bewertung | 7 |
| 3 | Ausgangssituation und Problemstellung | 13 |
| 3.1 | Geschichtlicher Rückblick..... | 13 |
| 3.2 | Pigmentvorkommen | 15 |
| 3.3 | Stand der Technik..... | 16 |
| 3.4 | Mineralische Rohstoffe und Pigmentfarben allgemein | 16 |
| 4 | Geologische Untersuchungen..... | 19 |
| 4.1 | Geologie der Lagerstätte Hořenec | 19 |
| 4.1.1 | Ergebnisse der geologischen Untersuchungen | 21 |
| 5 | Mineralogische und Aufbereitungstechnische Untersuchungen..... | 30 |
| 5.1 | Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Rohstoffe..... | 30 |
| 5.1.1 | Zusammenstellung mineralogischer, chemischer Kennwerte von natürlichen Farbpigmenten | 31 |
| 5.1.2 | Vergleich der chemischen Zusammensetzung mit anderen natürlichen Farbpigmenten..... | 33 |
| 5.1.3 | Untersuchung der Schürfproben | 34 |
| 5.2 | Aufbereitungstechnische Voruntersuchungen in Ostrava | 38 |
| 5.3 | Vorversuch bei AKW A+V | 42 |
| 5.3.1 | Probenmaterial..... | 43 |
| 5.3.2 | Kornverteilung | 43 |
| 5.3.3 | Läuterung und Siebung | 44 |
| 5.3.4 | Zyklonversuch mit RWS 105..... | 44 |



| | | |
|--------------|---|-----------|
| 5.4 | Weiterführende Untersuchung zur grundsätzlichen Aufbereitbarkeit | 50 |
| 5.4.1 | Klassiersversuche mit dem Cyclosizer | 51 |
| 5.4.2 | Weiterführende Untersuchungen zur Sortierbarkeit der Pigmente | 53 |
| 5.5 | Verbesserung der Klassierung durch Entwicklung eines neuen Hydrozyklons | 56 |
| 5.5.1 | Hydrozyklonentwicklung und –optimierung durch den Einsatz von Strömungssimulationssoftware..... | 56 |
| 5.5.2 | AKAVORTEX RWS 75 – eine Entwicklung von der Software bis zum anwendungsoptimierten Apparat für die Feinstklassierung | 57 |
| 5.5.3 | Der RWS 75 im praktischen Einsatz..... | 59 |
| 5.6 | Erkenntnisse für die Versuche im Pilotmaßstab..... | 62 |
| 6 | Versuche in der Pilotanlage zur Absicherung des entwickelten Aufbereitungsverfahrens | 63 |
| 6.1 | Aufbereitungstechnische Versuche mit Bolus | 63 |
| 6.1.1 | Rohstoffliche Charakterisierung der Bolus Probe..... | 63 |
| 6.2 | Waschtrommelversuch (WLT = Wasch- und Läutertrommel)..... | 65 |
| 6.2.1 | Vorversuche Waschen- und Läutern | 66 |
| 6.3 | Versuche in der Pilotanlage..... | 68 |
| 6.3.1 | Waschtrommel Pilotanlage..... | 69 |
| 6.3.2 | Zyklonversuche | 70 |
| 6.3.3 | Aufbereitungstechnische Versuche mit Ocker | 70 |
| 6.4 | Fließbild der Semimobilen Aufbereitung für Pigmente | 71 |
| 7 | Chemische, mineralogische und physikalisch-technische Kennwerte der anorganischen Pigmente und deren Bestimmung..... | 72 |
| 7.1 | Allgemeine Rohstoffeigenschaften der natürlich vorkommenden Farbpigmente | 72 |



| | | |
|---------|---|-----|
| 7.1.1 | Rohstoffanforderungen an die natürlichen mineralischen Pigmenten | 74 |
| 8 | Verwendung der natürlichen mineralischen Pigmente | 78 |
| 8.1 | Versuche zur Herstellung von Anstrichfarben..... | 78 |
| 8.1.1 | Die Probenvorbereitung der Anstrichstoffe für die Versuche und die Bewertungsmethodik gemäß den DIN EN ISO Normen | 79 |
| 8.1.2 | Untersuchungsergebnisse mit Bolus | 80 |
| 8.1.2.1 | Bewertung | 83 |
| 8.1.3 | Untersuchungsergebnisse mit Ocker | 84 |
| 8.1.3.1 | Bewertung | 85 |
| 8.2 | Untersuchungen zur Eignung der aufbereiteten Pigmente für wasserlösliche Farbsysteme | 86 |
| 8.2.1 | Auf Basis Bolus | 86 |
| 8.2.1.1 | Bewertung | 86 |
| 8.2.2 | Auf Basis Ocker | 87 |
| 8.2.2.1 | Bewertung | 88 |
| 8.3 | Versuche zum Einfärben von Baustoffprodukten..... | 89 |
| 8.3.1 | Einfärben von Beton und Zementmörtel mit Bolus und Ocker Pulver..... | 90 |
| 8.3.1.1 | Bewertung | 101 |
| 8.3.2 | Einfärben von Beton und Zementmörtel mit Bolus-Pasten | 102 |
| 8.3.2.1 | Bewertung | 104 |
| 8.4 | Versuche zum Einfärben von Kunststoffen..... | 105 |
| 8.4.1 | Durchgeführte Verwendbarkeitsversuche..... | 105 |
| 8.4.1.1 | Bewertung | 108 |
| 9 | Wirtschaftliche Aspekte zur Nutzung der untersuchten Farbpigmentvorkommen..... | 109 |



| | | |
|-------------|---|------------|
| 10 | Literatur-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis..... | 112 |
| 10.1 | Literaturverzeichnis..... | 112 |



1 Konsortium

Antragsteller, Konstrukteur und Anlagenbauer

AKW Apparate + Verfahren GmbH
Dienhof 26
92242 Hirschau

Ansprechpartner : Dr.-Ing. Stephan Buntenbach
Tel.: 09622 – 70 39 419
E-Mail: sbuntenbach@akwauv.com

Konsortiumskoordination und Projektmanagement

Dr.-Ing. Hana Leonhardt
Sonnleitenstrasse 10 A
Tel: 08042-509746
E-Mail: Dr.Leonhardt@t-online.de

Wissenschaftliche Begleitung und Industriepartner

Technische Universität Ostrava VSB
Fakultät für Bergbau und Geologie
Institut für Aufbereitung
Str. 17 listopadu 15
70833 Ostrava –Poruba
Tschechische Republik

Ansprechpartner : Dozent Dr.-Ing. Jiri Botula
Tel.: +420 – 596 993 570
E-Mail: jiri.botula@vsb.cz

VUHU Braunkohlenforschungsinstitut A.G. Most
Abt. Innovationen, Aufbereitungs-und Energietechnikanlagen
Budovatelu str. 2830
43437 Most

Ansprechpartner: Dr.-Ing. Pavel Rucky
Tel.: +420 – 476 208 631
E-Mail: rucky@vuhu.cz



2 Zusammenfassung und Bewertung

Gegenstand des Forschungsvorhabens „Aufbereitungsverfahren zur Gewinnung von mineralischen Pigmenten aus Abraum des Braunkohlentagebaus und aus den oberflächennahen Tonvorkommen in den nordböhmischen Braunkohlenbecken“ war die Entwicklung eines grundsätzlich geeigneten aufbereitungstechnischen Verfahrens zur Verwertung von farbpigmentführenden Ton- und Abraumschichten, sowie die weiterführenden Untersuchungen zur Eignung der aufbereiteten Farberden als Ersatz für synthetisch hergestellte Pigmente in verschiedenen Anwendungen.

Untersucht wurden oberflächennahe Farberdenvorkommen mit großen Vorräten die durch den Braunkohleabbau teilweise schon aufgeschlossen sind, sowie zum Teil aus dem Abraum der Braunkohletagebaue stammen. Die Gewinnungskosten liegen aus diesen Gründen geringer als bei den wenigen, derzeit noch genutzten Lagerstätten für natürliche Farberden.

In Anbetracht der heute vorrangigen Nutzung der synthetischen Pigmente, ist nicht nur die Pigmentqualität der natürlichen, aufbereiteten Farberden für die verschiedenen Einsatzbereiche, sondern auch die Frage der Wirtschaftlichkeit ein wesentlicher Bestandteil der Untersuchungen. Die synthetischen Pigmente haben in vielen Industriebereichen die natürlichen mineralischen Pigmente bzw. Farberden auf Grund der chemischen Reinheit, gleichbleibender Qualität und wegen günstigerer Preisgestaltung weitgehend vom Markt verdrängt.

Die Untersuchungen gliederten sich dabei wie folgt:

- Geologische Untersuchungen - TU Ostrava
- Lagerstättenbegehung und Probenahme - TU Ostrava, AKW A+V
- Mineralogische Untersuchungen - TU Ostrava
- Aufbereitungstechnische Vorversuche - TU Ostrava, AKW A+V
- Entwicklung des Gesamtsystems AKW A+V
- Aufbau und Test einer Pilotanlage - AKW A+V
- Untersuchung der Verwendbarkeit der aufbereiteten Farberden - TU Ostrava
- Bewertung der Wirtschaftlichkeit AKW A+V

Alle Untersuchungen wurden von Frau Dr. Leonhardt koordiniert und zum großen Teil begleitet.



Ergebnisse der geologischen, mineralogischen und rohstofflichen Untersuchungen

Durch teilweise auch schon im Vorfeld des Forschungsvorhabens durchgeführte geologische Prospektionsarbeiten wurden die oberflächennahen Vorkommen an natürlichen mineralischen Bolus- und Ockerpigmenten in den Bereichen des Nordböhmischen- und des Sokolov-Braunkohlenbeckens erfasst und deren Vorräte ermittelt.

Im Zusammenhang mit den dort umgehenden Tagebauaktivitäten wurden in den Überlagerungsschichten große „Vorräte“ an Abraum abgetragen beziehungsweise zum Teil mehrere Meter mächtige Tonvorkommen mit Schichten zerreibbarer, durch Metalloxide oder Mineralstoffe gefärbter Lockermassen, sogenannte Farberden, freigelegt. Diese können nach den Ergebnissen der durchgeführten und in diesem Bericht dargestellten Untersuchungen, als Einsatzmaterial

- bei der Farbpigmentherstellung,
- in der keramischen Industrie und
- als Füllstoffe

genutzt werden.

Die Ergebnisse der geologischen Prospektion ergaben, dass die Lagerstätte **Hořenec** ein bedeutendes Bolus- und Pigmentvorkommen in der Tschechischen Republik darstellt. Auf der Basis der durchgeführten Bohruntersuchungen sind die Vorratsmengen an Bolus auf ca. 2,4 – 2,8 Mt und Ocker auf ca. 10 – 14 Mt ermittelt worden.

Die, für die Untersuchungen ausgesuchten Lagerstättenbereiche, befinden sich im östlichen Teil des Gesamtvorkommens bei der Ortschaft Hořenec. Durch Schürfarbeiten und Bohrungen wurden verschiedene Proben aus den Bolus – und Ockerschichten genommen. Zuerst wurden mineralogische und chemische Analysen durchgeführt.

Die mineralogischen Untersuchungen ergaben, dass bei den Bolusproben der Hämatit (Fe_2O_3) mit ca. 11 – 37 Gew. % für die Farbe Rot und bei den Ockerproben der Goethit (FeOOH) mit 26 – 56 Gew. % für die Farbe Gelb entscheidend ist. Die Anatasgehalte TiO_2 bewegen sich bei beiden Pigmentrohstoffen zwischen 5 – 18 Gew. %.

Es hat sich gezeigt, dass diese Mineralphase in allen Kornklassen mehr oder weniger gleichmäßig vertreten ist und somit eine separate Abtrennung des Anatas wenig Erfolg verspricht. Das Vorhandensein dieser Mineralphase wirkt sich bei den verschiedenen Weiterverwendungen der Pigmente nicht nachteilig aus, bei den Anstrichfarben oder auch für die Kosmetikherstellung ist der Anatas wegen seiner UV-Schutz Eigenschaft sogar von Vorteil.

Der hohe Kaolinitanteil bis zu 70 Gew. % kann durch geeignete Aufbereitungsverfahren verringert und bei bestimmten Verarbeitungen als Füllmaterial genutzt werden.



Der Quarzanteil liegt im Durchschnitt bei 2–45 Gew. %.

Niedrige Quarzgehalte sind insbesondere bei der Farben- und Lackherstellung sowie beim Einfärben von Kunststoff vom Vorteil. Silikatreiche Sorten haben mitunter ein hartes Korn, was sich störend bei der Herstellung von Farben bemerkbar machen kann. Die Abtrennung der überwiegend in mittleren Kornfraktionen vorliegenden Quarzpartikel ist durch eine geeignete Verfahrenskombination möglich.

Neben der mineralischen Zusammensetzung ist die Korngröße eine wichtige Kennzahl für die praktischen Eigenschaften des Pigmentes. Häufig sind die Verarbeitbarkeit und der Farbton von der Korngröße abhängig. Auch dies lässt sich durch die gewählte Verfahrenskombination optimieren.

Aufbereitungstechnische Versuche

In zahlreichen Vorversuchen wurde im stetigen Austausch mit der mineralogischen und chemischen Bewertung der Zwischenprodukte ein geeignetes Verfahren zur Aufbereitung der natürlichen Pigmenterden der untersuchten Lagerstätten entwickelt.

Es hat sich gezeigt dass der möglichst vollständigen Auflösung der tonigen Komponenten eine wesentliche Bedeutung beikommt. Als bewährtes Aggregat dient hierfür in der entworfenen Anlage eine Wasch- und Läutertrommel.

Durch Absiebung der Sandfraktion der geläuterten Farberde und einer weitergehenden Klassierung in zweistufiger Hydrozyklonanlage, kann aus den beiden unterschiedlichen Farberden eine geeignete Farbpigmentfraktion gewonnen werden. Die Korngrößenverteilung der Pigmente sollte dabei den Anforderungen der angestrebten industriellen Nutzer entsprechen. Zu diesem Zweck, wurde eine neuer Hydrozyklontyp entwickelt und getestet, der einen, gegenüber dem derzeit in der Kaolinindustrie genutzten 50mm Hydrozyklon RWS105, deutlich geringeren Trennschnitt d_{50} aufweist.

Die abschließend projektierte Semi-Mobile Anlage zur Aufbereitung der Farberden besteht aus

- Kastenbeschicker mit Rost,
- Waschtrommel,
- Klassiersieb,
- Erste Hydrozyklonstufe,
- Zweite Hydrozyklonstufe,
- Entwässerungssiebe,
- Eindicker,
- Filter,
- Stahlbau, Elektro- und Steuertechnik, Rohrleitungen.



Die Investitionen für eine derartige Anlage inklusive Einrichtung der Baustelle, Geländevorbereitung liegen bei rund 650.000,-- Euro.

Die wirtschaftliche Bewertung der Anlage ergab trotz zu Grunde gelegter kurzer Abschreibung von drei Jahren einen ökonomischen Betrieb.

Qualitätsbewertung der aufbereiteten Produkte

Die hohen rohstofflichen Anforderungen der Farb-, Lack-, Bau- und Kunststoffindustrie erfordern bei der Verwendung von natürlichen mineralischen Pigmenten gezielte Qualitätsprüfungen um die geforderten Richtwerte und Kenndaten zu ermitteln. In den durchgeführten Untersuchungen wurden die aufbereiteten Farberden immer im Vergleich mit synthetischen Pigmenten bewertet.

Ergebnisse der Versuche zur Herstellung von Anstrichfarben

Bei der Verwendung von natürlichen mineralischen Pigmenten zur Herstellung von Anstrichfarben und Lacken sind neben der chemischen Zusammensetzung auch die physikalischen Eigenschaften von Bedeutung.

Die Untersuchungen mit dem aufbereiteten Bolus – und Ockerpigment und die anschließenden Qualitätsprüfungen gemäß den geltenden EN Normen haben die allgemeine Eignung beider Pigmentphasen – Bolus und Ocker – bestätigt.

Der Qualitätsvergleich der Bolus-Proben mit dem synthetischen Referenzprodukt Fepren TD 202 hat ergeben, dass diese vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Die mit Bolusmaterial hergestellte antikorrosive Anstrichmasse zeigte im Vergleich zu der mit Fepren TD 202 hergestellten, geringfügige Unterschiede in den physikalischen und optischen Daten. Die von einem zugelassenen, zertifizierten Labor durchgeführten Qualitätsprüfungen haben bestätigt, dass die grundlegenden lakierspezifischen und technologischen Eigenschaften der Anstrichfarbe nicht negativ beeinflusst werden.

Auch die Überprüfung der Verwendbarkeit des Boluspigments bei Anstrichstoffen für metallische Oberflächen ergab seine Eignung.

Die Qualitätsprüfungen der mit Ockerpigment hergestellten antikorrosiven Anstrichfarbe wurden im Vergleich mit dem synthetischen Pigment Bayferrox 943 durchgeführt. Genau wie bei den Untersuchungen mit Boluspigment waren gewisse Unterschiede festzustellen, die lakierspezifischen und technologischen Eigenschaften werden jedoch dadurch nicht negativ beeinflusst.

Auch die Untersuchungen für die Eignung als Anstrichgrundfarben für Stahl – und Metalloberflächen waren positiv. Gegenüber den synthetischen Pigmenten weisen die natürlichen mineralischen ein deutlich langsames Sedimentationsverhalten und auch bessere Dispergierbarkeit aus, was auf die geringere Dichte zurückzuführen ist. Dies ist für die Herstellung von Anstrichfarben vorteilhaft.

Die untersuchten Bolus – und Ockerpigmente eignen sich auch für die Herstellung von Pulverfarben. Sie sind in wässrigen wie öligen Bindemitteln beständig, unlösbar, ungiftig und allergiefrei. Die natürlichen mineralischen Pigmente eignen sich wegen ihrer chemischen Stabilität und Allergiefreiheit grundsätzlich auch für die Verwendung in



einer Reihe von kosmetischen Produkten. Sie sind gegen Licht, Wärme, Feuchtigkeit und Chemikalien weitgehend unempfindlich, sind alkali- und säurefest, besitzen ein gutes Farbvermögen und gute Deckfähigkeit.

Die Untersuchungsergebnisse der Bolus- und Ockerproben aus der Lagerstätte Hořenec zeigen, dass sich die aufbereiteten Pigmente auch wegen ihrer niedrigen Quartzgehalte für die Farbenherstellung eignen. Die Pigmente mit relativ geringen Eisenoxidgehalten, wie die hier untersuchten eignen sich wegen der höheren Anteile an Begleitmineralen wie Kaolinit und Anatas auf Grund der besseren Deckfähigkeit sowie Lichtbeständigkeit für die Herstellung von anorganischen Pulverfarben.

Versuche zum Einfärben von Baustoffprodukten

Anorganische Pigmente zum Einfärben von Baustoffen werden in Flüssig-, Pulver-, Granulat- und Pastenform angeboten und verwendet. Für Baustoffe sind nicht nur die farbtechnischen Charakteristika, sondern auch der Einfluss der Pigmentzusätze auf die bautechnischen Eigenschaften von Bedeutung.

Die Qualitätsprüfungen für die mit Bolus und Ocker eingefärbten Produkte wurden in Zusammenarbeit mit

- dem Forschungsinstitut für Baustoffe in Brno,
- der Technische Hochschule Pardubice SYNPO a.s.,
- AB Steinservice s.r.o,
- Technical and Test Institute for Constructions Ostrava,
- der TU Ostrava

durchgeführt.

Die bautechnische Testversuche von mit Bolus und Ocker gefärbte Beton – und Zementproben wurden an Testkörpern durchgeführt, die gemäß den DIN EN Normen hergestellt wurden.

Für die Betontestversuche wurden drei Sätze mit je drei Probewürfeln mit Kantenlänge von 150 mm aus Beton der Klasse C25/30XC4, Konsistenz S2 und Wasserkoeffizient $w/c = 0,50$ gefertigt. Die Probewürfel wurden mit 5 und 8 Gew. % Bolus und Ocker, bezogen auf das Zementgesamtgewicht im Beton, gefärbt. Bei dem Beton Probewürfel wurde die Farbe und Farbintensität, die Dichte des Frisch- und Festbetons sowie die Wassereindringtiefe ermittelt.

Bei den Testversuchen zum Einfärben von Beton mit Bolus ist der Farbton kräftig, die unterschiedliche Pigmentzugabe von 5 und 8 Gew. % weisen nur einen geringen Unterschied in der Farbintensität auf. Der aufgeschnittene Probekörper zeigt eine gleichmäßige Färbung über die gesamte Schnittfläche.

Die Testversuche zum Einfärben von Beton mit Ocker ergaben eine deutlich schwächere Farbtönung, dies wurde auf die Verwendung von Grauzement und dunklen



Steingemischen zurückgeführt. Bei der Verwendung von Weißzement und helleren, gewaschen Steingemischen bei denen die Kornfraktion unter 0,01 mm entfernt und die Kornfraktion bis 1mm auf 20% begrenzt wird, kann erst die intensive Gelbfärbung des Ockers zur Geltung kommen. Die Verwendung von Weißzement führt jedoch zwangsläufig zu höheren Kosten und wurde daher nicht untersucht.

Die Testversuche zum Einfärben von Zementmörtel wurden auf Probepismen mit den Maßen von 40 x 40 x 160 mm durchgeführt. Für die Prüfungen wurden drei Sätze mit je drei Probepismen hergestellt. Der erste Satz wurde mit 5 Gew. % Bolus, der zweite Satz mit 8 Gew. % Bolus und der dritter Satz mit 10 Gew. % Ocker gefärbt. Diese Probekörper wurden auf die Farbe und Farbintensität, die Biegezugfestigkeit und die Druckfestigkeit geprüft.

Die umfangreichen Qualitätsprüfungen gemäß den vorgeschriebenen Normen für Baustoffe haben bestätigt, dass die Bolus – und Ockerzusätze keinen schädlichen Einfluss auf die Baustoffeigenschaften haben.

Für das Einfärben von Baustoffen mit den aufbereiteten Farberden genügen in der Regel geringe Pigmentzugaben von ca. 3 – 10 Gew. %. Der Gehalt der wasserlöslichen Salze lag bei den untersuchten Bolus – und Ockerproben unterhalb der Grenzwerte.

Eine grundsätzliche Eignung konnte nachgewiesen werden.

Versuche zum Einfärben von Kunststoffen

Die Versuche zum Einfärben von Kunststoffprodukten mit Bolus - und Ockerpigmenten wurden in Zusammenarbeit mit der Firma „REGRA PLAST s.r.o.“ in Obora u Loun am Beispiel von Dachziegeln durchgeführt.

Für die Versuche wurde das üblicherweise verwendete Färbemittel zum Einfärben von Polopropylenkonzentrat durch Bolus und Ocker ersetzt. Die Versuchsergebnisse zeigen, dass bereits mit geringen Zusätzen von 2 bis 4 Gew. % an Bolus oder Ocker sehr gute Produktfarben erzielt wurden. Bestimmte Eigenschaften der aufbereiteten natürlichen Pigmente bewirken eine im Vergleich zu den synthetischen Pigmenten bessere Verteilung in der Kunststoffmatrix und eine damit einhergehende bessere Verarbeitbarkeit.

In Anbetracht der heutigen Preise für synthetische Eisenoxidpigmente und der guten Eigenschaften während der Verarbeitung wird die zukünftige Verwendung der aufbereiteten Pigmente in diesem Anwendungsgebiet als wahrscheinlich eingestuft.



3 Ausgangssituation und Problemstellung

Die heutige Zeit ist durch die rasante technologische Entwicklung und den immer größer werdenden Rohstoffverbrauch einhergehend mit einer Rohstoffverknappung bzw. einem Preisanstieg für Rohstoffe, sowie den zunehmenden Einflüssen menschlichen Handelns auf unsere Umwelt charakterisiert.

Vor diesem Hintergrund ist auch das Interesse an der Verwendung natürlicher mineralischer Pigmente, die in der Vergangenheit durch die synthetischen Pigmente verdrängt wurden, in verschiedenen Industriezweigen erheblich angestiegen. Die natürlichen mineralische Pigmente sind ökologisch problemlos zu verarbeiten und im Allgemeinen gesundheitlich verträglich. Da es sich in diesem konkreten Fall um sekundäre Abfallstoffe aus dem Braunkohlenabbau handelt, sind ökologisch positive Sekundäreffekte zu erwarten, da derzeit ungenutzte Wertstoffe einer Verwendung zugeführt werden.

Die positiven Eigenschaften der natürlichen Farbpigmente, wie Lichtbeständigkeit der Farben, hoher UV- Schutz und Abdeckqualitäten sind schon sehr lang bekannt. Die durch aktuelle geologische Prospektion bestätigten großen Vorratsmengen sind die Grundlage für weitere Untersuchungen über den möglichen industriellen Nutzen dieser Sekundärrohstoffe.

Das vorliegende Forschungsvorhaben hatte sich die Zielsetzung gesetzt:

- zunächst die tatsächlichen geologischen Vorräte an den verschiedenen Erd- und Farbpigmente im Nordböhmischen Braunkohlebecken zu ermitteln;
- die mineralogischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften zu untersuchen;
- die Verwendungsmöglichkeiten bei der Farben- und Lackherstellung, in der Kunststoffproduktion wie auch bei der Beton- und Pflastersteinherstellung zu prüfen.

Die Hauptaufmerksamkeit liegt dabei zunächst auf den Lagerstätten mit rotem Eisenoxid/Bolus und gelbem Ockerpigment bei Hořenec und Chomutov.

Mit den geschätzten Vorräten von 2,4 – 2,9 Mt gehören diese Lagerstätten zu denen der mittleren Kategorie, aber in der CR ist diese Lagerstätte unter den derzeit bekannten zweifelsfrei die größte. Eine weitere größere Lagerstätte an gelben Ocker ist die in der Nähe von Roudniček. Weitere kleinere Lagerstätten mit grünem Seladonit bei Kadan sind noch nicht weiter untersucht worden.

3.1 Geschichtlicher Rückblick

Die Verwendung natürliche mineralische Pigmente zur Herstellung von Farben ist bereits seit prähistorischer Zeit bekannt. Die spanischen und südfranzösischen Höhlenmalereien sind die ältesten Zeugnisse menschlichen Darstellungen mit Farbe.



Sie sind mehr als 15.000 Jahre alt. Mit Schieferschwarz, Umbra- und Ockererde, Rötel und Knochenschwarz wurden Jagdszenen und rituelle Motive dargestellt.

In der Zeit um 3000 v. Chr. wurde häufige Verwendung von Farben in immer größere Anzahl angegeben, sowohl in Ägypten wie auch in Babylonien. Neben den natürlichen Erdtönen wurden auch aus verschiedenen Minerale z.B. die blaue Farbe aus Lapislazuli hergestellt. Die Mal-, Emaillier-, Glas- und Färbetechniken erreichten ihre ersten Höhepunkte.

In der römischen Epoche kamen wiederum neue Pigmente hinzu, sowie Farbstoffe pflanzlicher und tierischer Herkunft. Die immer größer werdende Farbpalette führte zur Entwicklung eines neuen wichtigen Handels- und Wirtschaftszweiges. Im 12. Jahrhundert n. Chr. entwickelte sich Venedig als neuer Umschlagplatz für Farben. Auch nach der römischen Zeit, in der Renaissance bis zum 18. Jahrhundert, begegnet man der Freskomalerei, wobei sich die Maltechnik bis in unsere Zeit nicht wesentlich verändert hat. Während jedoch in der Antike und im Mittelalter vorwiegend natürlich vorkommende Erdfarben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung benutzt werden, begann ab dem ausgehenden 18. Jahrhundert durch die Entdeckung der Pigmente Berliner Blau 1704, Scheeles Grün 1778 und Zinkoxid Weiß um 1800, welches schon im Mittelalter als Abfallprodukt der Messingherstellung bekannt war, die eigentliche Pigmentindustrie. Bereits um 1900 betrug der Anteil der synthetisch hergestellten Pigmente an den gesamten Malmitteln schon 50%.

Die Herstellung weitere synthetische Pigmente hatte zu Folge, dass heutzutage der Marktanteil an natürlichen Pigmenten verschwindend klein ist. Die Umweltbelastung durch die Herstellung synthetischer Pigmente, wie auch deren Verwendung ist jedoch gravierend. Zahlreiche dieser Stoffe gelten als stark giftig. Bei der Herstellung von Titanoxid (TiO_2) nach dem Sulfatverfahren fällt Dünnsäure an, die bis 1990 auf hoher See verkappt wurde. Heute muss die Säure recycelt werden.

Farberden mit hohem Tongehalt werden generell als Farbtöne bezeichnet. Bei entsprechend hohem Gehalt an Eisengehalt sind die Farberden den Eisenerzen zuzuordnen. Je nach Färbung heißen sie Rötel/Bolus oder Ocker.

Der Begriff Rötel leitet sich von „Rot“ ab. Rote Farberden sind Gemenge von feinverteiltem Hämatit mit Ton. Seit der Antike wird Rötel als Mal- und Anstreichfarbe benutzt. Ende des 15. Jahrhunderts wird der Rötel in Stiffform verwendet.

Unter der Bezeichnung Ocker sind gelben bis braunen Ockerfarben, die mineralogisch vor allem aus Goethit bestehen, bekannt. Am häufigsten sind in Deutschland die sehr hellen Ockersorten wie Goldocker oder Gelber Ocker im Handel. Weiter Varietäten sind Olivocker und Orangenocker oder sog. Französische Ocker. Bei allen Ockersorten handelt es sich um halbdeckende bis gut deckende Pigmente, welche durchgehend völlig lichtecht und mit allen Bindemitteln verträglich sind. Ocker dient schon seit ältesten Zeiten als Malfarbe; so sind z.B. die Höhlenzeichnungen von Altamira mit Ocker gemalt.



Die natürlichen mineralischen Pigmente wie Grünerde, rote oder gelber Ocker oder Titanoxid gewinnt man ohne chemische Behandlung aus den Erden durch Mahlen, Läutern, Schlämmen, Klassieren und Sortieren. Mineralische Pigmente sind in Wasser sowie in den Löse- und Bindemitteln unlöslich. Sie sind ungiftig und im Sinne der GefStoV (Gefahrstoffverordnung) keine Gefahrstoffe. Als Mineralfarben bezeichnet man Mal-, Anstrich- oder Druckfarben, die feinstvermahlene mineralische Pigmente enthalten. Je kleiner die Pigmentkristalle sind, umso höher ist die Farbstärke des Pigments.

Heute werden natürliche Farbpigmente nicht nur wieder in der Farbenherstellung sondern auch bevorzugt in der kosmetischen Industrie und bei Parfümherstellung eingesetzt, da sie frei von Allergie auslösenden und toxischen Stoffen sind.

Durch die günstigen Preise der synthetischen Pigmente, die seit dem 19. Jahrhundert z.T. aus den Abfallprodukten der chemischen Industrie hergestellt wurden, sind die natürlichen mineralischen Pigmente weitgehend von dem Markt verdrängt worden. Hinzu kam, dass viele der historischen Fundorte für die industrielle Farbpigmentherstellung zu klein oder die Lagerstätten bereits ausgebeutet waren.

Heute, mit steigendem Umweltbewusstsein und auch aufgrund der chemischen und thermischen Stabilität wie auch der großen Lichtbeständigkeit ist das Interesse an diesen Rohstoffen wieder geweckt worden

3.2 Pigmentvorkommen

Unter der Bezeichnung „Ocker“ ist Vielzahl von natürlich vorkommenden Erdpigmenten bekannt. Sie sind natürliche Verwitterungsprodukte von Eisenerzen in Gemenge mit Feldspat oder Kalk. Am häufigsten vertreten sind die wasserhaltigen Eisenoxide wie Goethit, Limonit, oder Eisenoxide wie Hämatit und Magnetit. Am häufigsten sind die hellgelblichen Ockersorten, aber auch dunklere, rötliche bis braunstichig sind bekannt. Der sog. „Französische Ocker“ zählt zu den qualitativ hochwertigen Sorten. Weitere Ockersorten kommen aus Italien, England und vereinzelt auch aus Deutschland (Amberger Gelb). Die unterschiedlichen Farbnuancen sind auf den unterschiedlichen chemischen Aufbau zurückzuführen. Neben dem Eisenoxidhydrat mit unterschiedlichem Wassergehalt enthalten die Ocker als nicht farbgebende Bestandteile zahlreiche Aluminiumverbindungen, wie Silikate, Oxide und Hydroxide (Ton-erde). Je höher der Anteil an Eisenverbindungen, um so schöner der Farbton. Geringwertige Ockersorten enthalten Beimengungen an Kalk und Sand. Durch Mangan verfärben Ocker grünlich bis bräunlich.



3.3 Stand der Technik

Da in dem letzten Jahrhundert die Gewinnung und Aufbereitung natürlicher mineralischer Pigmente fast aufgegeben wurden und wenig Erfahrung in der industriellen Verwendung bestehen, andererseits heute andere Qualitätsanforderungen an die Produkte, an die Verfahrenstechnik und an die Umweltverträglichkeit von beiden gestellt werden, ist die Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Trennung der Pigmentphasen erforderlich.

Bei den Pigmentlagerstätten handelt es sich meist um lockere sedimentäre Ablagerungen von verwitterten Eisenerzen, deren mengenmäßige Anteil die Sedimentfarbe bestimmt. Die ockerhaltigen Sedimente wurden frühe sowohl im Tagebau als auch im Stollen abgebaut. Die Aufbereitung erfolgte früher durch aufschlämmen, filtrieren und trocknen in der Sonne. Anschließend wurde das getrocknete Material in sog. Pigmentmühlen, welche man noch heute in Frankreich z.B. bei Roussillon besichtigen kann. Durch nachträgliches Brennen erhielt man durch unterschiedliche Brenntemperaturen unterschiedliche Farbtöne. Auch in Deutschland z.B. in Allgäu ist noch eine alte Wassermühle in Betrieb.

Im Gegensatz zu früheren Aufbereitungsmethoden kann man heute mit neuen, effektiveren Trenn-, Filtrier- und Sortiermethoden die einzelnen Minerale und auch deren Kornphasen genau voneinander trennen sowie die Produktqualität durch die Wahl der erforderlichen Verfahrensschritte beeinflussen.

3.4 Mineralische Rohstoffe und Pigmentfarben allgemein

Als Folge des nationalen wie internationalen Umdenkens und Umweltbewusstseins, wird auch in Farbindustrie darauf geachtet, dass die verwendeten Produkte keine Spätkontamination durch die Emission von Schwermetalle oder toxischen organischen Stoffen verursachen.

Durch den Einsatz von natürlichen mineralischen Pigmentstoffen und auch anderen mineralischen Rohstoffen, deren natürliche Umweltstabilität bei gleichzeitiger Produktqualität die den industriellen Ansprüchen genügt, wird die Umwelt durch heute auch noch nicht bekannten Spätfolgen belastet werden.

Das breite Spektrum der Verwendung verschiedener mineralischer Rohstoffe in unterschiedlichsten Industriebereichen ist durch die erforderlichen Umweltschutzmaßnahmen gewachsen, da bei deren Verwendung keine zusätzlichen Spätkontaminationen der Umgebung zu erwarten sind.

Bei der Herstellung von Farbpigmenten ist nicht nur die chemische und mineralogische Zusammensetzung, sondern auch die Korngröße und Korngrößenverteilung für die Produktqualität von großer Bedeutung. Häufig sind die Verarbeitbarkeit und der Farbton von der Korngröße abhängig. Man unterscheidet drei verschiedene Arten von Korngrößen. Die Korngröße der Primärteilchen, das ist die Größe der durchschnittlichen einheitlichen Kristalle. Die Korngröße der verwachsenen Teilchen, das ist die



„praktische“ kleinste Partikelgröße. Die Größe der Agglomerate, das ist die scheinbar im Sieb oder bei einer einfachen Korngrößen-Bestimmung erhaltene Größe.

Für transparente Malschichten soll das Primärkorn möglichst grobkörnig sein, Verwachsungen machen die Farbe opak. Auch die Haltbarkeit im Fresko wird um so besser, je größer die Primärteilchen sind, möglichst größer als 10 μ sein, für Ölfarben spielen die Verwachsungen keine Rolle, aber die Korngröße der Primärteilchen/Verwachsungen soll möglichst unter 10 μ sein. Die Farbverarbeitung geht umso leichter, je weniger Agglomerate vorhanden sind. Die Vermarktung der Farbpigmente erfolgt nach einer festgelegten Buchstaben - und Nummernkennung aus denen man die genaue Qualität und Farbtonung herauslesen kann.

Zum Einsatz kommen u.a. Kalkspat, Titandioxid, Kaolin, Syenit, Wollastonit, Talk, Schwerspat, Glimmer, Anatas und Rutil.

Die aus natürlichen Erden gewonnenen Pigmente enthalten je nach Farbe vorrangig Eisenoxide. Zu diesen Erdpigmenten gehören Rotbolus und Gelbocker.

Die natürlichen mineralischen Pigmente werden nach der Gewinnung durch einfache Aufbereitungsverfahren ohne chemische Eingriffe zu Produkten verarbeitet und sind direkt einsetzbar. Thermische Vorbehandlung der Pigmente bei unterschiedlichen Temperaturen kann für die Erzeugung von unterschiedlichen Farbnuancen genutzt werden.

Die chemische Zusammensetzung und die physikalisch – chemische Eigenschaften der Pigmente sind abhängig von der Genese der Lagerstätte und sehr unterschiedlich. Allgemein werden die Eigenschaften und Qualität der mineralischen Pigmente durch mikroskopische Untersuchungen und chemische Analysen bestimmt. Die Mikroskopie ist die am häufigsten verwendete Identifikationsmethode, die auf den charakteristischen optischen Unterscheidungsmerkmalen basiert. Unter einem Polarisationsmikroskop werden die morphologischen Oberflächeneigenschaften (Homogenität, Größe und Form der Pigmentkörner, Oberflächencharakter der Körner, Spaltbarkeit, Aggregatbildung, Kristallform und Kristallsystem) und die optischen Eigenschaften (Isotropie und Anisotropie, Lichtdurchlässigkeitsfaktor, Farbe und Pleochroismus, Brechungsindex und Doppelbrechungsindex, Intefferenzfarben) bestimmt. Parallel zur den mikroskopischen Untersuchungen werden röntgenographische und chemische Analysen durchgeführt.

Die Qualität der Pigmente wird weitgehend von deren physikalisch – optischen (Deckfähigkeit, Farbenspektrum), physikalischen (Struktur, Kristall- und Kornform etc.), chemischen (Zusammensetzung, Reinheit, Reaktivität) und technologischen Eigenschaften (Größe und Art der Körner, Korngrößenverteilung, Dispergierungsfähigkeit) bestimmt.

Die Lichtechtheit beschreibt die Farbtonbeständigkeit nur gegenüber dem Einfluss von Licht resp. UV – Strahlung im Innenbereich, also ohne Einfluss von Feuchtigkeit, Temperatur etc. Die Skala der Lichtechtheit reicht von 1–8 (8-hervorragend, 1- sehr gering). Anorganische Pigmente sind ausgezeichnet licht- und wetterecht.



Eine der wichtigen Funktionen des Anstriches bzw. der Farbschicht ist deren Deckungsfähigkeit und die ästhetische Aufbereitung der Oberfläche des Objektes. Der Anstrich wirkt auf das menschliche Auge durch das reflektierte Licht. Die Farbe des reflektierten Lichtes wird durch die Spektralzusammensetzung des einfallenden Lichtes und dem Reflexionsvermögen des Anstrichs. Die Farbe der Stoffe wird durch die Adsorption und Reflexion des Lichtes in der für Menschen zu wahrnehmendem Teil des Lichtspektrums.

Die Deckfähigkeit der Pigmente ist die Fähigkeit den Durchgang des Lichtes zu verhindern. Die Fähigkeiten der Lichtadsorption und Lichtdispersion sind die optischen Grundeigenschaften der Pigmente und bestimmen die Deckfähigkeit

Die Pigmente und Füllstoffe sind zusammen mit den Bindemitteln die Hauptbestandteile der Anstrichstoffe. Für die Qualitätsbewertung der Pigmente und für die Erstellung von Farbtonrezepturen müssen die Lichteckheitstabellen, die Pigmentierbarkeit der Anstrichstoffsysteme und Pigmentfarbpasten, sowie die wichtigsten Mischregeln bekannt sein.

Für die Pigmentbewertung muss zuerst folgenden Parameter, wie Korngröße und Korngrößenverteilung, Spezifische Oberfläche, Dichte, Bindemittelbedarf(Oelzahl), Lichteckheit, Deckfähigkeit und Pigmentgehalt ermittelt werden. Durch thermische Pigmentbehandlung bei unterschiedlichen Brenntemperaturen können neue Farbtöne hergestellt werden.

Für die Bewertung der Verwendbarkeit von natürlichen mineralischen Pigmenten aus den nordböhmischen Lagerstätten werden zuerst die mineralische, physikalische und chemische Eigenschaften ermittelt und bewertet. Anschließend werden diese Pigmente auf ihre Anwendbarkeit in der Farb- und Baustoffindustrie, sowie in der Kunststoff- und Kosmetikindustrie getestet.



4 Geologische Untersuchungen

Die im Vorfeld des Forschungsvorhabens durchgeführten geologischen Untersuchungen und die Auswertung der bereits bekannten Bohruntersuchungen haben bestätigt, dass sich hier in dem nordböhmischen Braunkohlenbecken sehr ergiebige Bolus – und Ockervorkommen befinden.

Einige Literaturquellen belegen, dass in diesen Bereichen bereits im Mittelalter Erdpigmente abgebaut und verwertet wurden. Viel versprechend erscheint die Gewinnung und Verarbeitung von Eisenocker, braun – braunroten Bolus. Zahlreiche Pigmentvorkommen befinden sich bei Chomutov, im Zentralbereich des Braunkohlenbeckens (Mostecko, Bilinsko) und auch im Braunkohlenbecken bei Sokolov. Für die Gewinnung und Vermarktung scheinen gemäß den Ergebnissen der bisherigen geologischen Untersuchungen die Eisenoxid – und Eisenhydroxid Lagerstätten im Bereich der vulkanischen Serie des „Střesov- Rücken“ ökologisch und ökonomisch geeignet zu sein.

In diesen Gebieten wurden im Rahmen des Vorhabens von den tschechischen Partnern eigene geologische Untersuchungen mit der Zielsetzung der Feststellung des Lagerstättenverlaufes, Schichtmächtigkeit der Pigmentlagerungen, Zusammensetzung der Begleitgesteine durchgeführt.

4.1 Geologie der Lagerstätte Hořenec

Die Ergebnisse der geologischen Untersuchungen ergaben, dass das Vorkommen bei Hořenec einer der bedeutenden Lagerstätten für die Herstellung von roten und gelben Farbpigmenten in der Tschechischen Republik ist. Die Schichtenabfolge der roten und rotbraunen Tone, an die das eigentliche anorganische Pigment gebunden ist, kann in dem gesamten Gebiet des Střezovsky Hřbet (Střesovsky Bergrücken) nachgewiesen werden, siehe geologische Karte (Abb.1). Die von uns untersuchte Lagerstätte Hořenec liegt im östlichen Teil des Střezovsky Hřbet und stellt nur einen kleineren Teil an Pigmentmengen, die sich für die Produktion für Anstrichmaterialien, Farbzusätze für verschiedene Baumaterialien sowie auch für Füllmittel bei Kunststoffherstellung eignen. In der oberflächennahe, ca. 5 ha großen Lagerstätte werden die Vorräte an rotem Bolus (geeignet für Farbpigmentherstellung) auf ca. 1,3 -1,5 Mt geschätzt und die Vorräte an Bolusqualität für keramische Verarbeitung auf 2,4 – 2,9 Mt sowie Reserven für die Herstellung von Ockerpigmenten auf ca. 10-14 kt.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden 18 Bohrungen bis ca. 4m Tiefe durchgeführt. Die Festlegung des Bohrschemas stützte sich auf die Angaben der Bohrarbeiten aus dem Jahr 1973. Damals wurden diese Rohstoffe für Herstellung von Farben für Pflastersteine genutzt. Das Probenmaterial wurde durch Bohrungen sowie durch oberflächennahe Schürfe gewonnen. Die mineralogische, chemische und aufbereitungstechnische Untersuchungen wurde mit der Zielsetzung durchgeführt, die erforderlichen Qualitätsanforderungen für die Weiterverwendung in der Farb-, Kunststoff- und Bauindustrie zu erzielen.

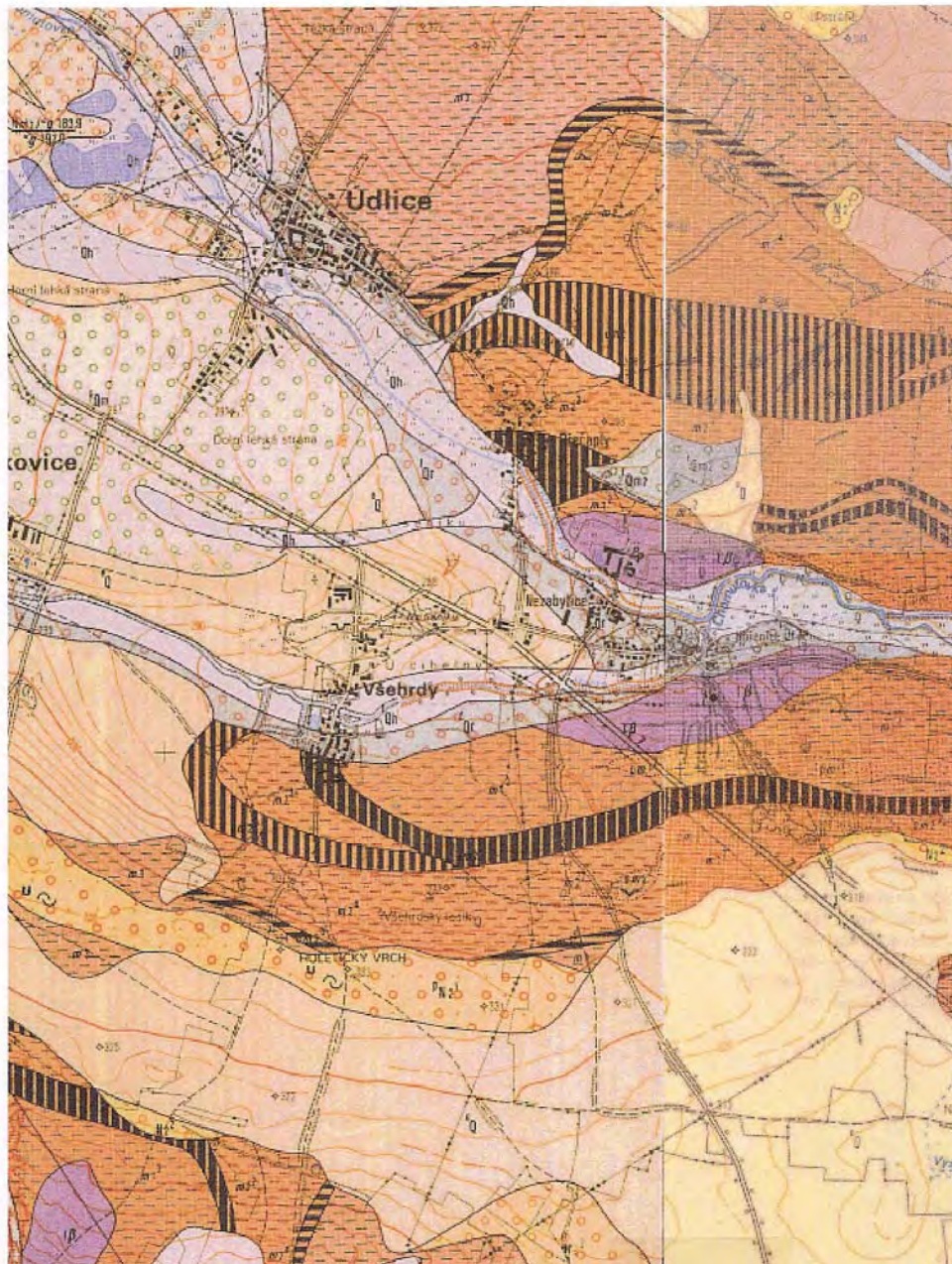


Abbildung 4-1 Geologische Karte des Střezovský Berggrücken

Die roten und gelben Tone (Okr, Bolus) vulkanischen Ursprungs gehören zum geologischen Komplex des Střezovský Rücken in dem Nordböhmischem Braunkohlebecken. Hier handelt es sich um bedeutende tektonische Erhebungen gebildet aus tertiären vulkanischen und vulkanisch-dendritischen Gesteinen die aus en Doupovský-Bergen in SO Richtung zum Ort Střezov verlaufen und hier unter das Becken aus Miozänsedimente untertauchen. Am östlichen Rand der Erhebung beißen die vulkanischen Gesteinsschichten ähnlich wie bei Hořenec so auch bei Střezov und Denetic auf die Oberfläche aus, siehe geologische Karte. Sie sind die stratigrafisch



(Schichtenfolgen) älteste Einheit, die hier auf die Oberfläche im Umkreis Nezabylice-Hořenec auftritt. Diese Gesteinsfolgen, die im Band entlang des Střezovsky Sattel NO – SW Richtung auftreten, bestehen aus bunten Tuffen, Tuffiten, Tonen und grobkörnigen Breccien, im unteren Teil mit Lagen aus tonartigen Sedimenten oder aus Basaltüberlagerungen bestehen. Dieser Gesteinskomplex vulkanischer Serie verläuft im Norden grob parallel zum Fluss Chomutovka, hinter dieser Störung kam es zum Absinken der nördlichen Überlagerung.

Vorkommen von Bunterden und –tone sind im Umkreis von Hořenec festzustellen. Zum Beispiel ist die Bohrung etwa 1,5 km westlich von der Lagerstätte Hořenec charakterisiert durch vulkanische Serie aus rotbraunen Tonen in Tiefe zwischen 89,8 – 103,8 m. Bei der ca. 2 km SW von Hořenec durchgeführten Bohrung in der Tiefe von 97,0 – 111,0m, und weiter westlich durchgeführten fünf Bohrungen wurde ein Schichtenmächtigkeit bis ca. 40m festgestellt.

In östliche Richtung tauchen die vulkanischen Gesteinsfolgen wieder unter. Bei den in diesem Gebiet durchgeführten Bohrungen wurden ähnliche Schichtenfolgen bunter Tone in der Tiefe zwischen 13,0 - 25,0m, und ca. 1km weiter östlich in einer Tiefe von 23,10 – 35,0 m entdeckt.

Auf der Basis dieser Profile kann die Schichtenfolge der bunte Tone und Ocker von dem Oberflächenausbiss bei Hořenec bis nach Droužkovice und Střezov verfolgt werden. Das Vorhanden sein der Schichtenfolgen von Okr, oder roten und rotbraunen Tonen, bzw. sedimentäre Facie vulkanischer Serie, an die das eigentliche Pigment gebunden ist, kann durch die im Rahmen dieses Projektes durchgeführten, wie auch älteren Bohrarbeiten bestätigt werden. Für den roten Ton sind Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung und den Eigenschaften typisch. Zu erwähnen sind gelbliche Schmauchspuren (Mächtigkeit zwischen wenigen mm und mehrere dm), die stellenweise vollkommen fehlen, einzeln jedoch die erdene Farbe verdrängen und eigene Schichtenlagen bilden. Die durchschnittliche Mächtigkeit der Bunttone liegt bei 10 m.

4.1.1 Ergebnisse der geologischen Untersuchungen

Die in den Untersuchungen einbezogene Region ist in der geologischen Karte (Abb.1) eingezeichnet. Das Vorkommen befindet sich östlich von Hořenec. Die Untersuchungen stützten sich zum Teil auf an die bereits in den Jahren 1964 und 1972 durchgeführten Bohrungen und bestätigen, dass auch außerhalb dieser Region noch weitere abbauwürdige Vorkommen an diesen Rohstoffen vorhanden sind. Durch Prospektionsarbeiten wurde auch die nördliche Grenzen der rotgefärbten Tufftone bestimmt. An der östlichen, westlichen und südlichen Flanke verfolgen die Sedimentschichten die Geländeneigung unter den Über-lagerungsschichten. Durch Schürfungen wurden die nördlichen Grenzen der rot gefärbten tuffitischen Töne ermittelt und sind in den geologischen Karten (Abb. 4-1 und Abb. 4-2) dargestellt.

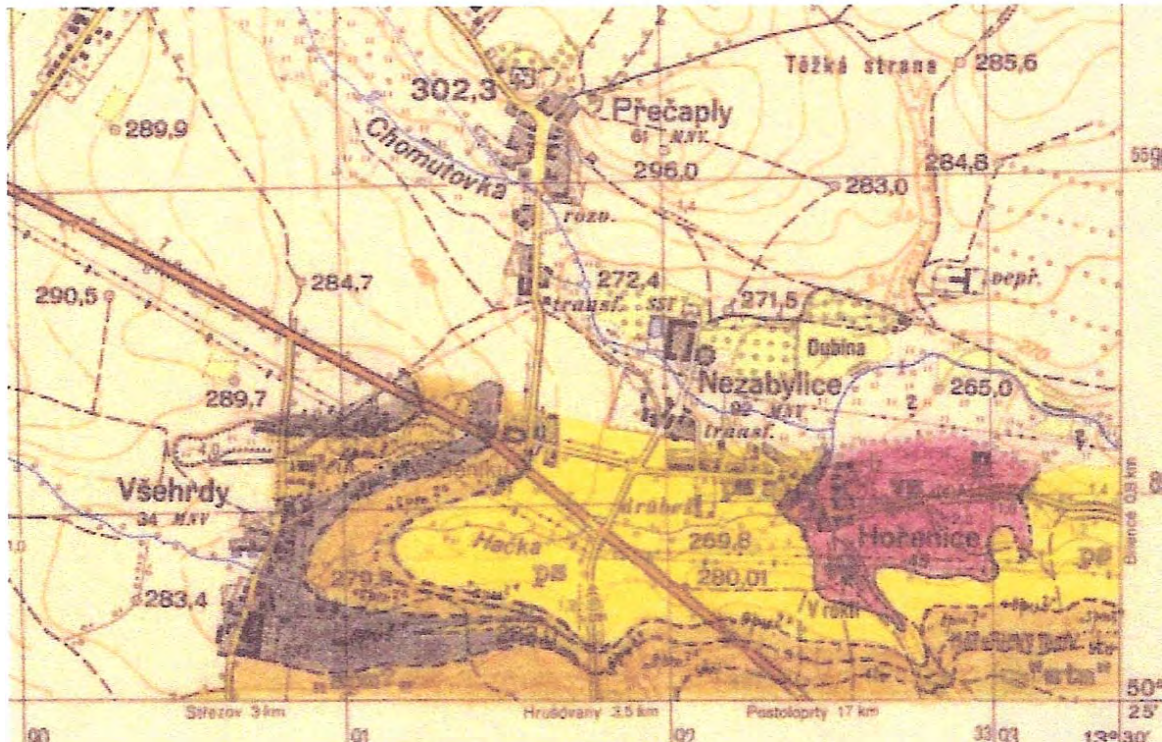


Abbildung 4-2 Geologische Karte der tuffitischen Tonausbrüche

Die ältesten Schichtenfolgen hier sind Basalte deren Abgrenzung zu den Tonschichten scharf verläuft. Die Basaltgesteine im ursprünglichen Zustand können den olivin-nephelinischen Gesteinen zugeordnet werden, mit Gehalten von 30% Nephelin, 10% Olivin, 40% Pyroxen und ca. 15% Titanmagnetit-Ilmenit.

Akzessorisch beigemischt sind auch Glimmer, Zeolith und Ca-, Fe- und Mg- Karbonate. In der Überlagerung der nicht verwitterten Basaltschichten sind zwei vulkanische Gesteinsserien zu finden. Die obere Vulkanfacie ist aus überwiegend tonigen Basaltbreccien und verwitterten Tonbasalten (Nephelinite) aufgebaut, die untere geht in dunklere bis schwarze Basalte über. Die Gesteine der unteren Lagerung beinhalten nicht oxidierte Erzminerale wie Magnetit und Titanmagnetit/Ilmenit. Auffällig ist der niedrige Gehalt an Feldspat und der erhöhte Gehalt an zwei bis dreiwertigem Eisen. Es wurde auch festgestellt, dass die Gesteinsformationen postgenetisch durch mehrere unterschiedliche Stufen der Karbonisation und vereinzelt Pyritisierung charakterisiert sind. In dem oberen Teil der Vulkanserie (Schichtenfolge) kommen Einlagerungen von bunten Tonen und Tongesteinen vor.

Die Farben der Tone und tonartige Gesteine sind überwiegend rost-gelb, grün und rost-braun, weiter sind hier auch grau- blaue Tone breccienartigen Charakters mit scharfkantigen Einschlüssen von Nephelinite vorhanden.

Die sedimentäre Facie der vulkanischen Serie in den oberen Überlagerungsschichten wird aus Bunttonen und tonartigen Gesteinen gebildet, die örtlich durch farbige



Schmauchspuren oder Punkte (Oolithe, Ooide) und unterschiedlicher Farbschattierungen von braun- rot-gelb bis weiß charakterisiert sind.

Allgemein werden diese Gesteine als kaolinitischer Ton, eisenhaltiger-Sand- und Ton bis kaolinitischer eisenhaltiger-Sand-Ton bezeichnet.

Aus den Korngrößenuntersuchungen geht hervor, dass in die Tiefe der Sandanteil abnimmt. Die mineralogische Zusammensetzung dieser Facie weist neben dem Hauptanteil an vulkanischen Gesteinen Nephelinite oder deren pyroklastisches Material, auch kleinere Anteile terrigenes Material bestehend aus kristallinen Schiefer und Gneis, oder sein pyroklastisches – nach spez. Gew. sowie Korngrößen klassiertes Material, bestehend aus kristallinen Schiefer und Glimmerschiefer und im oberen Bereich des Schichtenprofils dieser Facie Anteile an Feldspat, Quarz, Glimmer und Turmalin (mit wechselnder Zusammensetzung) auf.

Diese Sedimentgesteine zeigen keine Andeutung einer Schichtung und sind mehr oder weniger verfestigt. Die Tonfolgen (- 0,004mm) bestehen überwiegend aus Kaolinit. Bei dem Gelboker ist die Pigmentierung durch Goethit mit Anatas, bei den rot gefärbten Tonen/Lehmen ist das Pigmentierungsmaterial Hämatit/Goethit. Die bedeutende Gemengenanteile sind hier bei beiden Quarz, Siderit (FeCO_3) und Goyazit und vereinzelt Muskovit (Kaliglimmer $\text{KAl}_2(\text{OH},\text{F})_2/\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$).

Auf diese Facie ist die eigentliche Pigmentlagerstätte gebunden. Die Mächtigkeit der Schichten im Zentralbereich liegt bei 3 – 4 m, im östlichen und westlichen Teil der Lagerstätte liegt die Mächtigkeit zwischen 10 und 15 m. Die Mächtigkeitsunterschiede sind aus dem Profil der Bohrerergebnisse deutlich zu sehen.

Der Anteil an Fe_2O_3 , welche die satt rot bis rötlich-braune Färbung bedingt, liegt im östlichen Lagerstättbereich bei bis zu 37 Gew.-%. Der Gehalt an Anatas (TiO_2) schwankt zwischen 6 – 19% .Der Anteil an löslichen Salzen liegt unter 1%. Der obere Grundwasserhorizont konnte bei keiner der Bohrungen festgestellt werden. Das bedeutet, dass sich das Vorkommen oberhalb des Grundwasserhorizontes befindet.

Genetisch handelt es sich um Gesteine, die aus den ursprünglichen Tuffen bzw. Tuffiten, d.h. aus vulkanischen Gesteinen des Doupov-Stratovulkan durch Verwitterung, Zerfall und Überflutungen unter warmen, humiden klimatischen Bedingungen entstanden sind. Auf dieser Art sind die bunten gelben bis roten Tone entstanden. Ein Teil des Ursprungsmaterials waren ohne Zweifel auch metamorphe Gesteine der Umgebung (Kristalliner Schiefer und Glimmer-gneise). Relikte dieser Gesteine sind scharfkantige und gut ausgeprägte Kristalle der Feldspäte und Staurolithe, was auf kurze Transportwege deutet.



Abbildung 4-3 **Oberflächenausbiss tuffitischer Tone bei Hořenec**



Abbildung 4-4 **Roter Bolus bei Hořenec**



Aus den Olivin-Nepheliniten, die eine Reihe an Mineralen mit hohen Anteilen Fe^2 und Fe^3 führen, sind durch Hydratations- und Oxidationsprozesse Goethit und Hämatit entstanden. In den gelben Ockertonen dominiert Goethit, in den roten Hämatit und/oder auch metakolloidale limonitische Anreicherungen.

Höhere TiO_2 – Gehalte haben ihren Ursprung im Titanmagnetit – Ilmenit (auch für Fe) und im kristallinen Biotit (Kristallisation submikroskopischen autigenen Anatas).

Tektonische Vorgänge konnten durch die nicht besonderen tiefen Bohrungen beobachtet werden. Durch eine Absenkung im mittleren Teil der Lagerstätte ist das Fehlen eines Teils der roten tuffitischen Tone im oberen Bereich sowie auch deren Überlagerung aus gelben Ockertonen festgestellt worden. Diese Gesteinsschichten sind dagegen in ihrer vollen Mächtigkeit im westlichen Teil in der Nähe von Hořenec vorhanden. Die geologische Situation ist in der geologischen Karte (Abb. 4-1 und 4-2) und im geologischen Profil (Abb. 4-5) dargestellt.

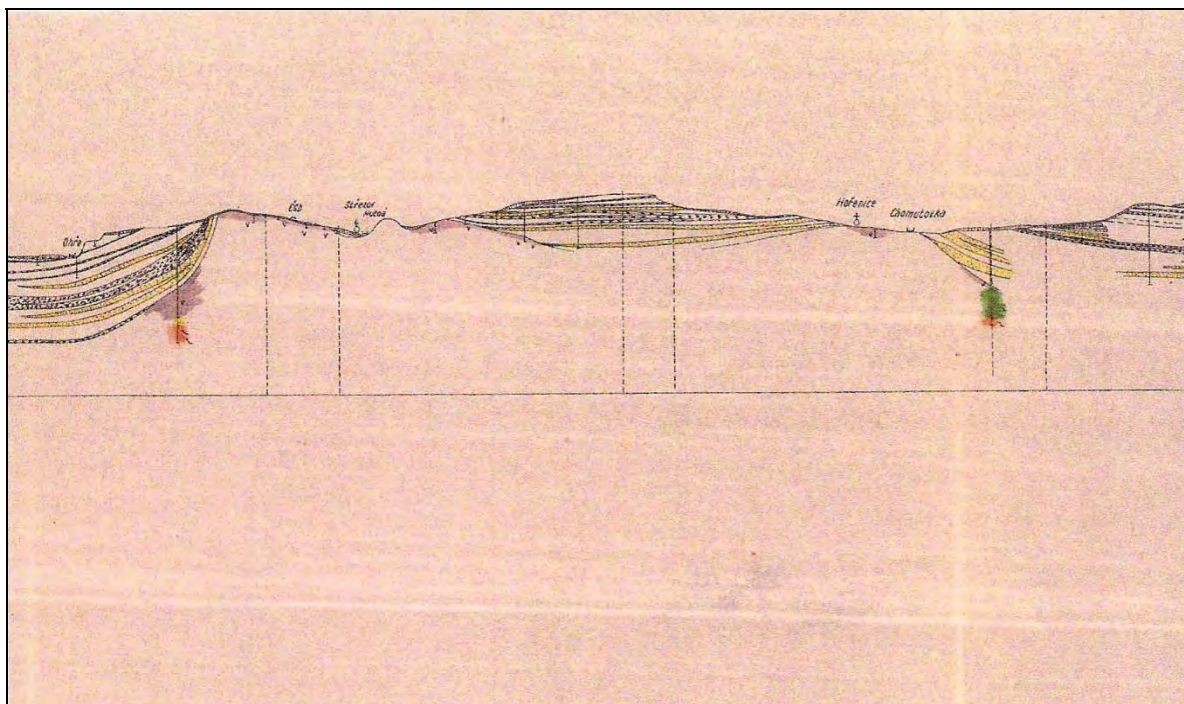


Abbildung 4-5 Geologisches Profil des Střezovsky Berggraben

Mit 54 oberflächennahen Sondierungen bis 0,3 -0,5 m Tiefe wurde die Vermessung der tuffitischen Ton-Vorkommen der Tongesteine in der sedimentären Fazie der vulkanogenen Serie die, die Ausgangsbasis der Entstehung der Pigmenterz Bolus und Ocker bedeutet, durchgeführt. Später wurden weitere tiefere Sondierungsarbeiten bis zu 3-4 m durchgeführt um ein genaueres Bild über die Ausdehnung und Mächtigkeit der tuffitischen Tone zu erhalten. Es ist sicher, dass die Schichtmächtigkeiten die die bis jetzt durchgeführte Sondierungstiefen übersteigen.



Abbildung 4-6 Sondierungsarbeiten durch Bohrungen bei Hořenec

Durch den Braunkohleabbau wurden teilweise die verschiedenen Bolus – und Ockerüberlagerungen abgetragen und deponiert. Diese lockeren Pigmentablagerungen können mit einem relativ geringeren Aufwand gewonnen werden. In der Abbildung 4-7 ist eine Ockerablagerung zu sehen.



Abbildung 4-7 Ockerablagerungen aus dem Braunkohlentagebau



In der folgenden Abbildung 4-8 sind die Vorbereitungen für Bohrarbeiten dargestellt.

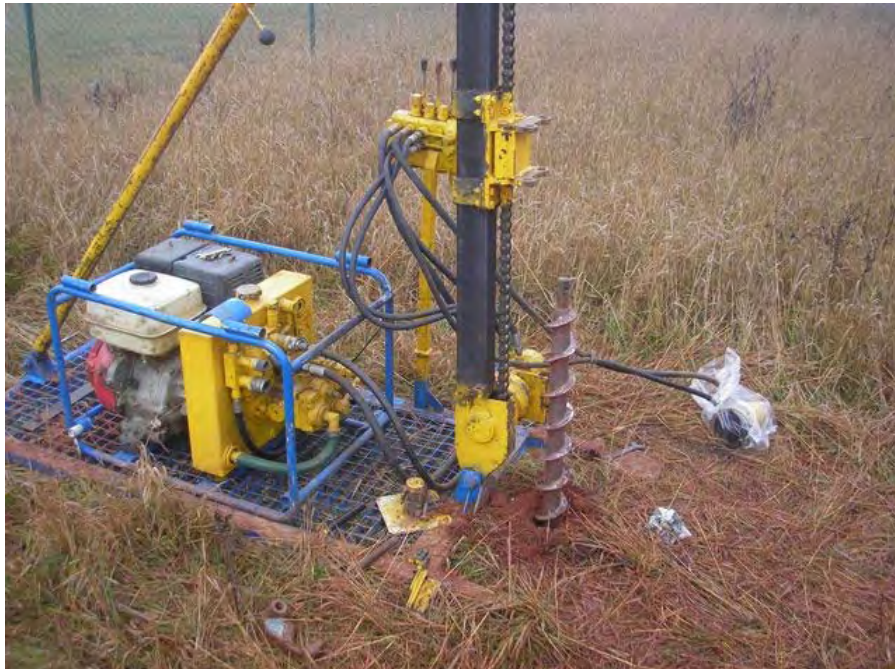


Abbildung 4-8 Vorbereitungen für Probenahme durch Bohrungen in anstehenden Bolusschichten



Abbildung 4-9 Bohrloch bei den Bohrkernprobenahmen

Im Rahmen der begleitenden geologischen Untersuchungen wurden für die mineralogische und chemische Untersuchungen sowie die aufbereitungstechnische



Versuche zwei verschiedene Lagerstättenbereiche, in denen die Bolus – und Ockerpigmentproben genommen wurden, ausgewählt.



Abbildung 4-10 Bolusprobenahme aus Schürfgärten

Durch Schürfarbeiten und Bohrungen in der Hořenec – Lagerstätte wurde das erforderliche Probematerial (Bolus, Ocker) für die Voruntersuchungen gewonnen und aufbereitet.



Abbildung 4-11 Schürfgarten in Bolusschichten dargestellt.



Abbildung 4-12 Schürfgaben in Ockerschichten



5 Mineralogische und Aufbereitungstechnische Untersuchungen

Die mineralogischen und aufbereitungstechnischen Untersuchungen erfolgten in aufeinander abgestimmten Abschnitten.

Zunächst wurden Teilproben der entnommenen Bodenproben (Pigmentproben) mineralogisch und chemisch analysiert um die Rohstoffeigenschaften zu charakterisieren und eine Ausgangsbasis für die Bewertung des Aufbereitungserfolges zu haben.

Im Anschluß an die rohstoffliche Charakterisierung folgten Vorversuche im Technikum der AKW A+V, um die einzelnen Verfahrensschritte hinsichtlich ihrer Eignung zu prüfen und ein vorläufiges Verfahrensbild zu entwickeln.

Die jeweiligen gewonnenen Produkte wurden erneut analysiert. Zusätzlich wurden die einzelnen Produkte auf ihre grundsätzliche Eignung als Farb-Pigment für unterschiedliche Anwendungen untersucht.

Die nachfolgenden Kapitel geben nicht den tatsächlichen Ablauf der einzelnen Untersuchungsschritte wieder, sondern es werden die Ergebnisse der mineralogischen und chemischen Untersuchungen sowie die aufbereitungs-technischen Untersuchungen in getrennten Kapiteln wiedergegeben

5.1 Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Rohstoffe

Zielsetzung der Voruntersuchungen war zunächst die Untersuchung und Bewertung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Bolus- und Ockerfarberden als Rohmaterial, sowie als aufbereitetes Produkt, um die grundlegenden Eigenschaften des Rohstoffes zur Herstellung von Pigmentprodukten mit der erforderlichen Marktqualität zu ermitteln und zu bewerten.

Die wesentlichen Bestandteile der natürlichen Farberden sind definierte mineralogische Verbindungen aus Eisenoxiden und Eisenhydroxiden deren Anteile auch für die Farbe und die Farbstärke maßgebend sind. Die Farbgebung rot bei Bolus wird hauptsächlich durch Hämatit (Fe_2O_3) und die Farbgebung gelb bei Ocker durch Goethit ($\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) bzw. Limonit ($\alpha\text{-FeOOH}$) bedingt.

Der farbgebende Eisenoxidgehalt von derzeit verwendeten mineralischen Pigmenten liegt zwischen 20 – 95%. Neben den mineralischen Bestandteilen ist die Korngröße eine wichtige Kennzahl für die praktischen Eigenschaften des Pigmentes. Häufig ist die Produktqualität und auch der Farbton von der Korngrößenverteilung abhängig. Silikatreiche Farberden haben mitunter ein hartes Korn, was sich störend bei der Herstellung von Farben bemerkbar machen kann. Die von uns untersuchten Pigmentvorkommen weisen, wie aus den nachfolgenden Untersuchungsergebnissen hervorgeht, einen relativ niedrigen Quarzanteil auf.



5.1.1 Zusammenstellung mineralogischer, chemischer Kennwerte von natürlichen Farbpigmenten

Die Farbe, Farbstärke und das kristalline Gefüge sind je nach Lagerstätte und mineralogischer Zusammensetzung unterschiedlich. Die Farbeinteilung der natürlichen Farberden reicht von rot, gelb, braun bis grau und schwarz.

Natürliches Rot wie Spanischrot und Persischrot oder Rötel sowie die gebrannten Sienen bilden mit etwa 50% die wichtigste Gruppe. Die Farbe und Farbstärke wird durch Hämatit Fe_2O_3 und den steigenden Gehalt bestimmt. Bei dem Rötelvorkommen in Bayern in der Umgebung des Ortes Troschenreuth handelt es sich um eine ca. 2,5m mächtige Rötelschicht, die bereits seit mehr als 300 Jahren abgebaut wird.

Bolus ist ein Montmorillonit oder Kaolinit reicher Ton, der durch Eisenoxid- und Eisenhydroxidverbindungen rotbraun bis rötlich gefärbt ist. Auch Titandioxid ist hier relativ gleichmäßig vertreten. Bei Bolusvorkommen Höfenec handelt es sich durchweg um ziemlich weiche Pigmente, welche problemlos weiter verwendbar sind.



Abbildung 5-1 Lagerstättenbegehung Bolusaufschluß

Gelb ist bei **Ocker** durch Goethit $\alpha\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Lepidokrokit $\gamma\text{-FeOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und Limonit $\alpha\text{-FeOOH}$ gegeben. Hier handelt es sich um leicht zerbrechliche, lockere Masse von gelb bis rötlich. Es ist ein Gemenge von Eisenhydroxiden, Ton, Karbonaten und



Quarz. Gelbe Ocker sind i.a. chemisch stabil und weisen einen hellen Farbton auf. Durch Brennen und daraus folgendem durch Wasserverlust wird Ocker rot. Sehr bekannt ist die Ockersorte **Terra di Siena**, mit 50 – 80 Gew. % Fe mit sehr hellen Gelbtönen, die für Ölmalerei und Pastellstifte benutzt werden. Die Hauptvorkommen liegen in der Toskana.



Abbildung 5-2 Lagerstättenbegehung Ockeraufschluß

Echte Umbra ist eine Mischung aus Goethit und Manganoxiden mit Tonen, die Farbe schwankt je nach Mangangehalt zwischen rotbraun und dunkelbraun. Kalziniert ergeben sich tief rotbraune Farbtöne. Türkische und zyprische Umbra ist extrem feinkörnig.

Schwarz und **Grau**, Farbgebung durch Magnetit Fe_3O_4 , Eisenglimmer und Schiefergestein.

Zum Vergleich mit den untersuchten Bolus (Abb.: 5/1) – und Ockervorkommen (Abb.: 5/2) in Nordböhmen sind in den Tabellen 5/1 und 5/2 die chemische Zusammensetzung der Farberden aus verschiedenen bekannten Lagerstätten zusammengestellt. Die ungefähre chemische Zusammensetzung einiger wichtiger Farberden ist in der folgenden Tabelle 5/1 dargestellt.



Tabelle 5-1 Ungefähre chemische Zusammensetzung (Gew.%) wichtiger natürlich vorkommender Farberden

| | Rot/Bolus | Ocker | Siena | Umbrä | Eisenglimmer |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|
| Fe₂O₃ | 50 - 80 | 20 – 50 | 40 – 50 | 45 – 70 | 90 |
| SiO₂ | 5 | bis 30 | bis 30 | bis 15 | 5 |
| Al₂O₃ | 5 | 5 | bis 15 | bis 10 | 1 |
| MnO₂ | - | - | 5 | 5 – 20 | - |
| FeO | - | - | - | - | 2 |

Die chemische Zusammensetzung von Farberden aus Lagerstätten in Deutschland, Frankreich, Zypern, Türkei und Iran ist in der Tabelle 5/2 zu finden.

Tabelle 5-2 Chemische Zusammensetzung (Gew.%) verschiedener Farberden (Strett 1984, Gögöz&Demirel 2000, Jolly&Collins 1980)

| | Rötel/Bayern Troschenreuth | Gelb.Ocker Roussillon/F | Umbrä Zypern | Bolus Türkei | Persischrot Hormuz/Iran |
|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------|
| Fe₂O₃ | 16,98 | 0,39- 4,89 | 44,17 | 54,25 | 76,95 |
| SiO₂ | 53,10 | 84,60-97,11 | - | 23,85 | 14,78 |
| Al₂O₃ | 18,40 | 0,42- 4,04 | 8,31 | 10,30 | 1,14 |
| MnO | - | - | 12,78 | - | - |
| TiO₂ | 0,14 | 0,11- 0,36 | 0,17 | 1,30 | - |

5.1.2 Vergleich der chemischen Zusammensetzung mit anderen natürlichen Farbpigmenten

In der Tabelle 5/3 ist die chemische Zusammensetzung der Farberden Bolus und Ocker aus der Lagerstätte Hořenec anderen wichtigen, bekannten Farberden gegenübergestellt. Die natürlichen Farberden werden auch heute noch in verschiedenen Bereichen als Farbstoff verwendet, jedoch in bedeutend geringeren Anteile gegenüber dem synthetisch hergestellten Pigmente.

Der Vergleich der natürliche mineralische Pigmente bzw. Farberden mit den synthetischen Pigmenten wird im Kapitel 7 ausführlich behandelt. Die in der Tabelle 5/3 dargestellten Farberden im Vergleich zu den aus der Lagerstätte Hořenec zeigen ein deutlichen Unterschied in der mineralogischen Zusammensetzung in Bezug auf Quarz- und Kaolinitgehalte. Die nordböhmisches Pigmentvorkommen zeichnen sich im Vergleich zu anderen Farberdenvorkommen durch sehr niedrige Quarzgehalte und



relativ hohe Kaolinitgehalte aus. Der niedrige Quartzanteil bringt gewisse Vorteile insbesondere bei der Herstellung von Anstrichfarben.

Tabelle 5-3 Ungefähre chemische Zusammensetzung natürlich vor-kommender Farberden

| | Bolus Hořenec | Ocker Hořenec | Rötcl Troschenreuth Deutschland | Ocker Zypern | hämatische Farberde Türkei | Spanischrot Granada | Persischrot Insel Hormuz |
|--|------------------|------------------|---------------------------------------|-----------------|----------------------------------|------------------------|--------------------------------|
| Hämatit Fe₂O₃ | 20,58 | 12,90 | 16,98 | - | 54,25 | 81,50 | 76,95 |
| Goethit FeOOH | - | 24,60 | - | 68,05 | - | - | - |
| Anatas TiO₂ | 14,11 | 16,32 | 0,14 | 0,08 | 1,30 | - | - |
| Kaolinit Al₂O₃ 2SiO₂ 2H₂O | 44,40 | 43,40 | 18,40 | 6,80 | 10,30 | 1,80 | 1,14 |
| Quartz SiO₂ | 2,85 | 1,72 | 53,10 | - | 23,85 | 4,00 | 14,78 |

5.1.3 Untersuchung der Schürfproben

Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen am Probematerial für die Voruntersuchungen aus den Schürfproben der Hořenec-Lagerstätte sind in der Tabelle 5/4 aufgeführt. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen haben bestätigt, dass der Rohstoff sich aus den Hauptbestandteilen wie Eisenoxiden, Kaolinit / Tonsilikaten und Titandioxid zusammensetzt. Die anderen Verbindungen sind nur Begleitelemente in geringen Mengen.

Die Auswertung und Identifizierung der Verbindungen wurde mit Hilfe von „Sandmann Programm“ für anorganisch Standardverbindungen durchgeführt.



Tabelle 5-4 Ergebnisse der Röntgenspektralanalyse
(Spalte 1 und 3: Verbinduna. Spalte 2 und 4: Gew.%)

| Prvek | Obsah (% hmotn.) | Prvek | Obsah (% hmotn.) |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| MgO | 0,47 | MnO | 0,02 |
| Al ₂ O ₃ | 24,0 | Fe ₂ O ₃ | 29,3 |
| SiO ₂ | 29,8 | CoO | 0,01 |
| P ₂ O ₅ | 0,66 | CuO | 0,01 |
| SO ₃ | 0,07 | ZnO | 0,05 |
| K ₂ O | 0,25 | SrO | 0,07 |
| CaO | 0,30 | ZrO ₂ | 0,16 |
| TiO ₂ | 14,2 | Nb ₂ O ₅ | 0,06 |
| V ₂ O ₅ | 0,23 | BaO | 0,11 |
| CrO ₃ | 0,05 | | |

Im Anschluss an die mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurden weitere aufbereitungstechnische Voruntersuchungen um die Korngrößen – und Korngrößenverteilung sowie auch das Sedimentationsverhalten der Pigmentfraktionen zu ermitteln, durchgeführt

Aus den Kornverteilungskurven ist die Korngrößenverteilung ersichtlich. Durch begleitenden mineralogisch – mikroskopische Untersuchungen konnte ermittelt werden, dass die Pigmentreiche Fraktion etwa zu zwei Dritteln in der Kornklasse 0,4 – 0,5 µm zu finden ist. Der Rest besteht aus der gröberen Kornfraktion 2–3 µm.

Die Untersuchungsergebnisse der aufbereitungstechnischen Vor-, Haupt – und Pilotversuche sind im **Kapitel 6** zusammengefasst. Die Eignung der Bolus – und Ockerpigmente für Herstellung der Anstrichfarben und Lacke sowie für die Einfärbung von Baustoffen und Kunststoffen wurde in verschiedenen Versuchen und Untersuchungen getestet. Die Prüfungen der Produktqualität nach DIN Norm dienen der Bestätigung der industriellen Verwendungsmöglichkeiten dieser Rohstoffe. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im **Kapitel 7** und **8** dargestellt.

Die ausgewählte Lagerstätte Hořenec wurde durch zahlreiche Bohrungen sowie Schürfgräben geologisch untersucht und beprobt. Für die detaillierten Untersuchungen der optimalen Pigmentaufbereitung wurde der nördliche Teil der Lagerstätte gewählt. Zuerst wurden die Ocker- und Bolusproben auf ihre mineralogische und chemische Zusammensetzung und deren Unterschiede untersucht.

Anschließend an diese Voruntersuchungen in den Labors der Universität Ostrava wurden diese Pigmentproben auf ihre grundsätzliche Eignung als Farbpigmente für die Farb-, Bau – und Kunststoffindustrie getestet.

Die Ergebnisse der Röntgenanalysen zeigen bei Bolusproben Gehalte von Siderit FeCO₃ oder Goethit FeOOH mit ca.9 – 17%. Die Gehalte an wasserlöslichen Bestandteilen liegen mit unter 1 Gew.-% im Normbereich.

**Tabelle 5-5 Chemische Zusammensetzung des Rohmaterials Hořenec**

| Metall | Ocker [Gew.-%] | Bolus [Gew.-%] |
|---------------|---------------------------|---------------------------|
| Fe | 36,578 | 32,601 |
| Zn | 0,00667 | 0,00507 |
| Cd | 0,0002 | 0,0008 |
| Pb | 0,002 | 0,004 |
| Ti | 5,8 | 5,526 |
| Ni | 0,0051 | 0,0042 |
| Cu | 0,0085 | 0,0085 |
| Sr | 0,0204 | 0,053 |
| Ba | 0,0391 | 0,0864 |
| Cr | 0,0548 | 0,0165 |
| Mn | 0,0447 | 0,0548 |
| Na | - | - |
| K | - | 0,195 |

Die chemischen Analysen in der Tabelle 5/5 bestätigen, dass die Gehalte an unerwünschten Metallen, wie z.B. Blei und Cadmium in Bereichen liegen, die die uneingeschränkte Verwendung der Pigmente in der Farb-, Baustoff- und Kunststoffindustrie ermöglichen.

Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen an den Proben für die Hydrozyklonversuche bei AKW GmbH in Hirschau aus der Hořenec Lagerstätte sind in den nachfolgenden Tabellen 5/5 und 5/6 aufgelistet. Der relativ hohe Anteil an Anatas, d.h. Titandioxid in Bolus – wie auch Ockerohstoff, führte zuerst zu der Annahme, das eine Trennung des Titandioxid von den Eisenoxiden möglich wäre. Da jedoch diese Mineral in allen Kornklassen, wie bereits die Kornverteilungsanalysen bei Voruntersuchungen zeigten, gleichmäßig vorhanden ist, erübrigt sich vorerst eine Abtrennung. Für die technologischen Eigenschaften hat das Vorhandensein des Titandioxids durchaus positive Vorteile.

**Tabelle 5-6 Mineralogische Zusammensetzung der Schürfprobe Bolus**

| Mineral | [Gew.-%] |
|--|--------------|
| Anatas TiO_2 | 14,11 ± 1,17 |
| Hämatit Fe_2O_3 | 20,58 ± 1,41 |
| Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | 44,40 ± 5,70 |
| Muskovit $KAl_2(OH,F)_2 / AlSi_3O_{10}$ | 2,96 ± 1,65 |
| Quarz SiO_2 | 2,85 ± 0,42 |
| Siderit $FeCO_3$ | 13,55 ± 0,93 |
| Goyazit $SrAl_3 / (OH)_5 / (PO_4)_2 / H_2O$ | 1,48 ± 0,60 |

Tabelle 5-7 Mineralogische Zusammensetzung der Schürfprobe Ocker

| Mineral | [Gew.-%] |
|--|--------------|
| Anatas TiO_2 | 16,32 ± 1,32 |
| Hämatit Fe_2O_3 | 12,99 ± 1,89 |
| Goethit $FeOOH$ | 24,60 ± 3,30 |
| Ankerit $Ca(Fe,Mg,Mn)C_2O_6$ | 0,90 ± 0,45 |
| Quarz SiO_2 | 1,72 ± 0,36 |
| Kaolinit $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ | 43,40 ± 5,10 |

Die Verwendung der natürlichen Farberden ist von deren Qualität, d.h.

- die Art der Verunreinigungen durch wasserlösliche Salze,
- die Korngrößenverteilung, welche für Farbton und Farbstärke entscheidend ist
- abhängig.

Neben der Korngröße ist auch die Kornform für optische Eigenschaften verantwortlich. Auch das Deckvermögen ist in bestimmten Kornbereichen unterschiedlich, unterhalb einer Partikelgröße von etwa $0,01\mu m$ verschwindet das Streuvermögen völlig, diese Eisenoxidpigmente ergeben dann transparente Einfärbung. Das maximale Streuvermögen erreichen Eisenoxidpigmente bei Partikelgrößen von $0,2\mu m$.

Natürliche Farberden haben in ihren Eigenschaften größere Toleranzen gegenüber den synthetischen. Die geringere Reinheit und die breitere Verteilung der Partikelgrößen sind der Hauptgrund für ihre unterschiedliche Farbstärke und Farbeinheit. Dagegen zeichnen sich die natürlichen mineralischen Erdfarben durch eine höhere Dauerhaftigkeit und Wetterfestigkeit sowie Umweltverträglichkeit aus.



Im Vordergrund der nachfolgend dargestellten aufbereitungstechnischen Voruntersuchungen stehen die Trennung der einzelnen Mineralphasen in unterschiedliche pigmentreichen Kornklassen und deren Anreicherung.

Im Anschluss an die Auswertung der mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurde die gezielte Probenahme von größeren Rohstoffmengen gemeinsam vorbereitet und durchgeführt. Für die aufbereitungstechnischen Großversuche wurden an verschiedenen Lagerstättenbereiche sowohl Bolus – als auch Ockerproben ausgebaggert und nach Hirschau zur AKW + Apparate GmbH transportiert.

5.2 Aufbereitungstechnische Voruntersuchungen in Ostrava

Für die ersten Untersuchungen wurde der Rohstoff im Labor getrocknet, in einem Backenbrecher zerkleinert und anschließend in einer Kugelmühle auf unter 1 µm aufgemahlen. Die Mahluntersuchungen dienen der Optimierung des Mahlprozesses. Die Mahldauer zwischen 0,5 – 7,5 Stunden wurde im Einstundentakt untersucht und optimiert (d.h. Zeit, Zahl und Größe der Mahlkugeln). Als optimal wurde die Mahldauer von 2,5 Stunden ermittelt. Der gemahlene Rohstoff wurde aufgeschlämmt und in einer Sortierrinne aufbereitet um eine Kornklasse unter 35 µm zu erhalten.

Nach der Sedimentation der Suspension wurde das Wasser abgetrennt und der Feststoff bei ca. 110°C bis auf eine Feuchte von 1% getrocknet. Das getrocknete Material wurde nochmals in einer Kugelmühle gemahlen und anschließend auf mineralogische und chemische Zusammensetzung, Korngrößen und Korngrößenverteilung, Farbqualität und Farbebeständigkeit untersucht.

Die Pigmentproben aus der Rinnenaufbereitung weisen Pigmentfraktion sehr guter Qualität in der Kornfraktion unter -35µm. Pigmentverluste in die Sandfraktion lagen bei 20%, um die Verluste zu verringern sind weitere Trennschritte erforderlich.

Im Anschluß an die geologischen, mineralogischen und chemischen Untersuchungen wurden in den Laboratorien der TU Ostrava die aufbereitungstechnischen Vorversuche durchgeführt. Die bereits durch die Sedimentationsuntersuchungen ermittelten Korngrößenverteilungen der Pigmentfraktionen waren Ausgangsbasis für weitere Hydrozyklonversuche im Labormaßstab. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen 5-8 und 5-9 zusammengefasst.

**Tabelle 5-8 Hydrozyklonversuche mit Bolusmaterial**

| Produkt | Austrag [%] | Kornanteil (-10 μm) [%] | Kornausbringen (- 10 μm) [%] |
|-------------|-------------|-------------------------------------|--|
| Grobprodukt | 15,5 | 12,18 | 2,71 |
| Feinprodukt | 84,5 | 80,41 | 97,29 |

Tabelle 5-9 Hydrozyklonversuche mit Ockermaterial

| Produkt | Austrag [%] | Kornanteil (-10 μm) [%] | Kornausbringen (-10 μm) [%] |
|-------------|-------------|-------------------------------------|---|
| Grobprodukt | 23,5 | 8,29 | 0,92 |
| Feinprodukt | 76,5 | 84,61 | 99,08 |

Um die optimale Pigmentabtrennung und Anreicherung zu ermitteln, wurden mit einem Hydrozyklon Reihenuntersuchungen durchgeführt.

Die Überlauf – und Unterlaufdüsendurchmesser wurden bei konstant bleibendem Druck und Feststoffgehalt (150 g/l) der Suspension variiert.

Das Massenausbringen der gewünschten Kornklassen des Produktes d.h. Pigment lag bei 97% bei Trennkornklasse 11 – 22 μm mit ca. 10% Fehlkornaustrag.

Für die Bestimmung der Trennkorngröße und der entsprechenden Fehlkornausträge wurde die sog. „Steinmetzer Methode“ verwendet. Die optimalen Einstellkombinationen der Hydrozyklondüsen bei denen die besten Trennergebnisse erreicht wurden sind in den folgenden Abbildungen 5-3, 5-4, 5-5 und 5-6 dargestellt.

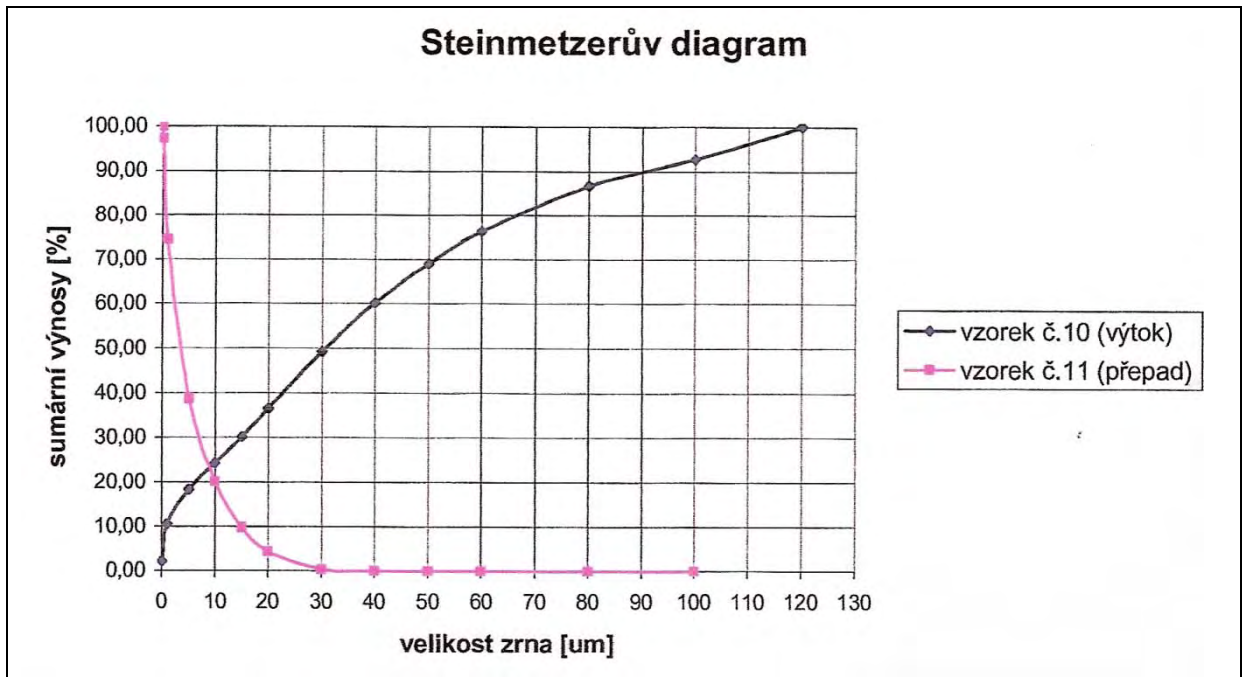


Abbildung 5-3 Steinmetz Diagramm für Bolus (Probe 10 Unterlauf/ 11 Überlauf)

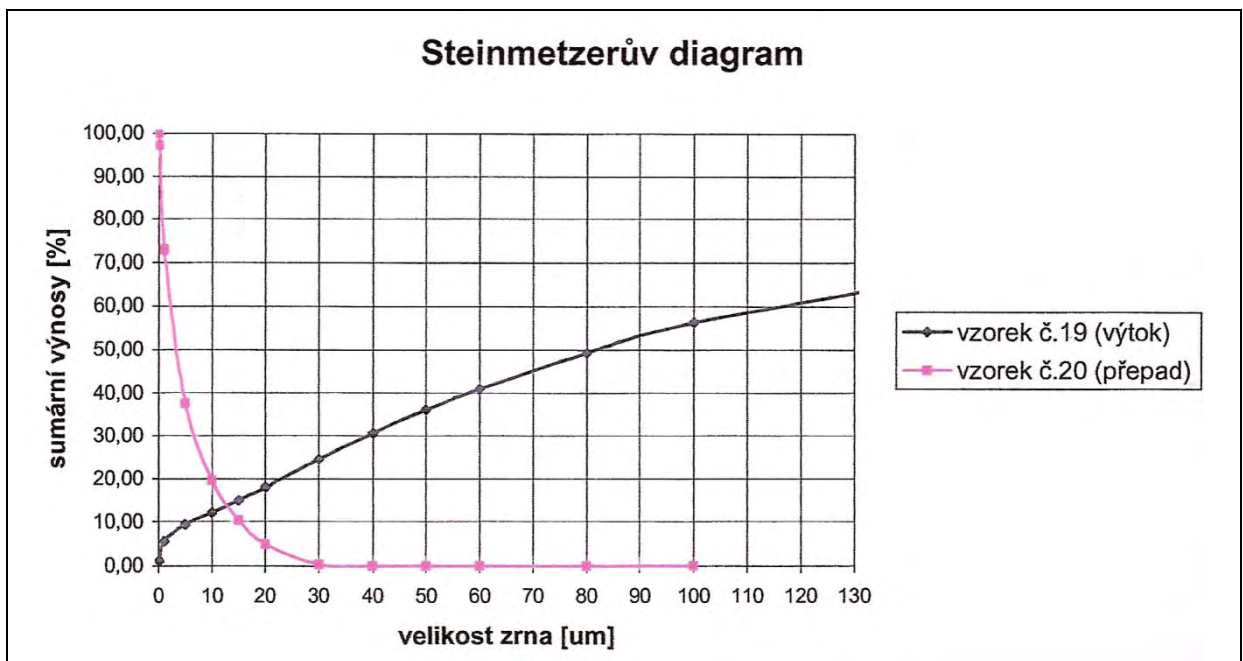
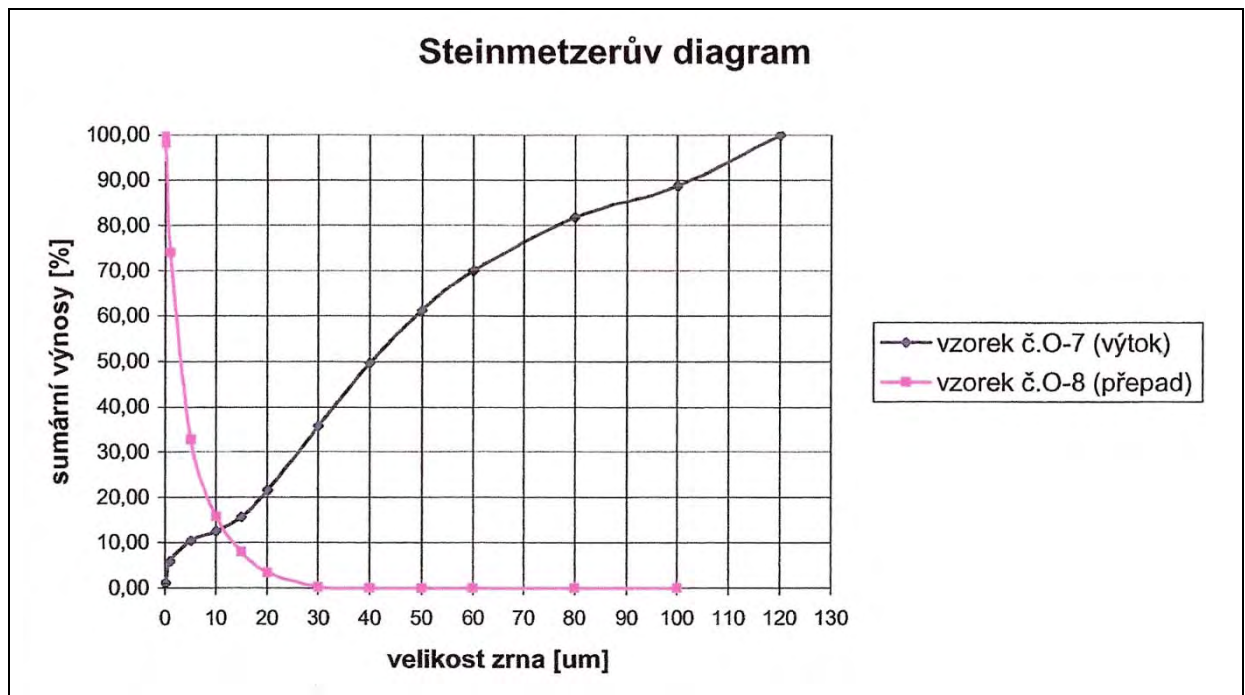


Abbildung 5-4 Steinmetz Diagramm für Bolus (Probe 19 Unterlauf / 20 Überlauf)



**Abbildung 5-5 Steinmetzer Diagramm Ocker
(Probe 0 -7 Unterlauf / 0 – 8 Überlauf)**

Die nach Mahlung durchgeführten Hydrozyklonversuche und die anschließenden Bewertung der Produkte, zeigen, dass für die Nutzung der Farbpigmente eine möglichst geringe Trennkorngröße anzustreben ist.

Dies wird u.a. dadurch erklärt, dass die Quarzpartikel einen geringeren Zerkleinerungsgrad erfahren als die Pigmente.

Für die weiterführenden Untersuchungen wurde entschieden, die Mahlung als energie- und kostenaufwendigen Verfahrensschritt zu vermeiden und die selektive Zerkleinerung der Partikel durch eine Kombination von Wasch- und Läuterprozeß mit gegebenenfalls anschließender Attrition zu erzielen.



5.3 Vorversuch bei AKW A+V

Aufbauend auf den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde im Technikum der AKW Apparate+Verfahren GmbH eine ergänzende Versuchsreihe durchgeführt um einige aufbereitungstechnische Prozesse auf ihre prinzipielle Anwendbarkeit zu überprüfen.

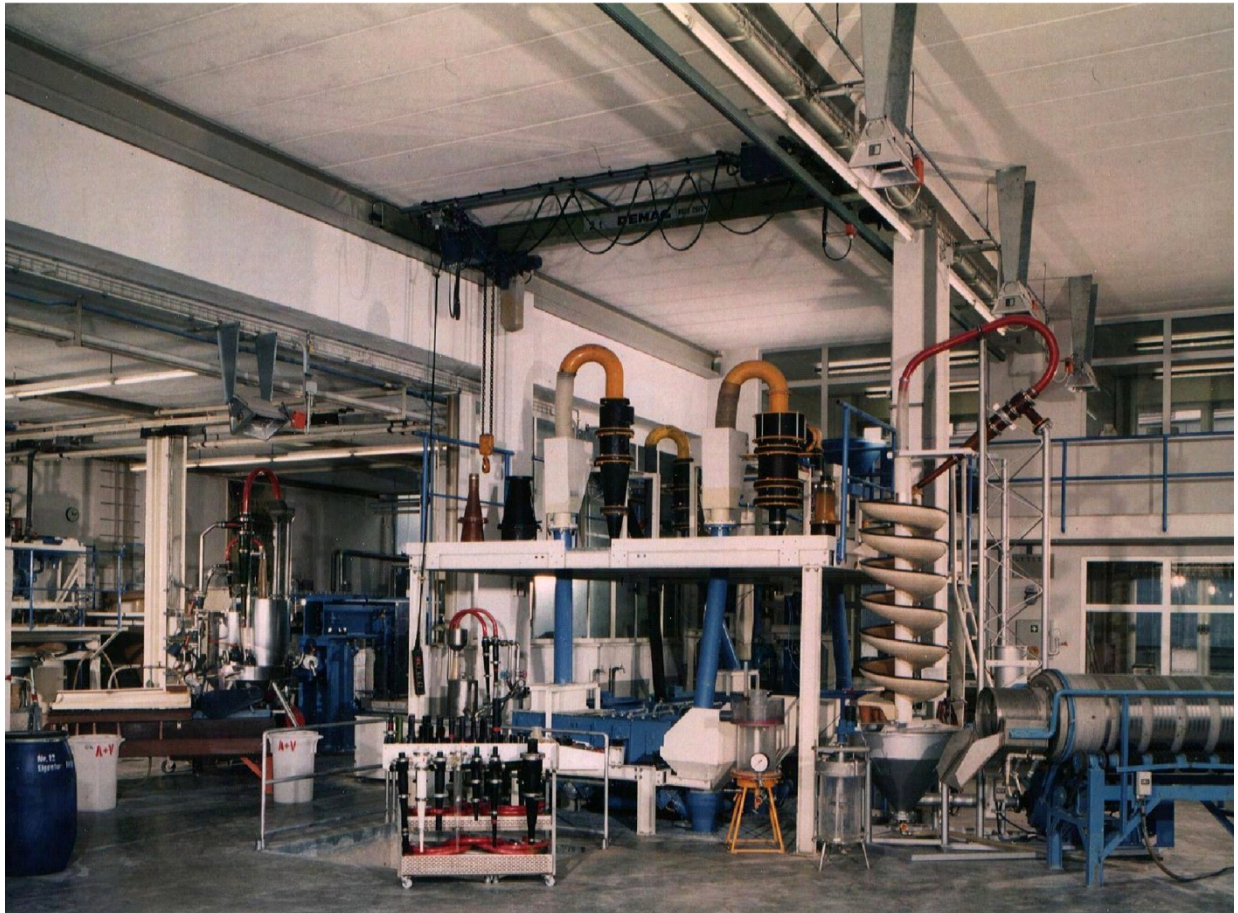


Abbildung 5-6 Technikum der AKW A+V

Die im Rahmen der Voruntersuchungen durchgeführten Arbeiten waren im wesentlichen:

- Bestimmung der Korngrößenverteilung
- Läutern mit Rührwerk 10 min bei Feststoffgehalt von 700 g/l
- Absieben bei 125 µm
- Absieben bei 45 µm (als Simulation eines 100mm Hydrozyklons)
- Zyklonierung des Feinanteils (= Überlauf des simulierten 100 mm Hydrozyklons) mit RWS 105 IV bei 3 bar Zulaufdruck



5.3.1 Probenmaterial

Angeliefert wurde 1 t Pigmentsand (in Plastiktüten auf 5 Paletten) aus einem Lagerstättenbereich. Es wurden hiervon repräsentative Teilproben von ca. 10 kg zusammengemischt.

Die Feuchtebestimmung ergab 11,2 % H₂O.

5.3.2 Kornverteilung

Die Probe für die Siebanalyse wurde unter stetigem Rühren ca. 30 min aufgeschlämmt. Die Beanspruchung des Rührwerks wurde so gewählt, dass von einer nahezu vollständigen Auflösung von Agglomeraten ausgegangen werden kann. Durch die Durchführung der Naßsiegung unter Zugabe von reichlich Spülwasser und langen Siebzeiten, wird die nachfolgend dargestellte Korngrößenverteilung als Referenzwert für spätere Wasch- und Läuterveruche genommen, um eine Aussage über die minimal notwendige Läuterzeit zu erhalten.

Tabelle 5-10 Korngrößenverteilung des Rohstoffes

| Fraktion (µm) | Anteil % | Summe % |
|----------------|----------|---------|
| > 2000 | 5,6 | 5,6 |
| > 1000 | 4,4 | 10,0 |
| > 710 | 3,3 | 13,3 |
| > 500 | 2,3 | 15,6 |
| > 125 | 7,4 | 23,0 |
| > 100 | 1,2 | 24,2 |
| > 63 | 1,3 | 25,5 |
| > 45 | 0,9 | 26,4 |
| > 25 | 1,1 | 27,5 |
| > 20 | 4,0 | 31,5 |
| > 12 | 11,1 | 42,6 |
| > 5 | 14,6 | 57,2 |
| > 4 | 4,1 | 61,3 |
| > 2 | 11,2 | 72,5 |
| > 1 | 10,9 | 83,4 |
| > 0,5 | 8,6 | 92,0 |
| > 0,1 | 6,5 | 98,5 |
| < 0,1 | 1,5 | 100,0 |

Die Fraktionen < 25 µm wurden mit dem Cilas Lasergranulometer gemessen.



5.3.3 Läuterung und Siebung

- Einwaage: 10,1 kg feucht = 8,97 kg trocken
- Durch Zugabe von 10 l H₂O wurde die Trübedichte auf 690 g/l eingestellt.
 - Läuterzeit: 10 min unter Rühren im Plastikfass

Absieben in erster Stufe bei 125 µm

Anteil > 125 µm 1740,3g = 19,4 %

Absieben in 2. Stufe bei 45 µm

Anteil 45 – 125 µm 448,0g = 5,0 %

700 g vom Überkorn > 125 µm wurden nochmals 10 min im Becherglas geläutert. Dabei wurde ein Anteil von 12,6 % < 45 µm freigesetzt. Das entspricht 2,3 % des Gesamteinsatzes.

Tabelle 5-11 Siebanalyse der geläuterten Farberde

| Korn [µm] | Probebezeichnung VSB-TU | Anteil [%] |
|-----------|----------------------------|------------|
| ≥ 2000 | N3 | 5,6 |
| ≥1000 | N4 | 4,4 |
| ≥710 | N5 | 3,3 |
| ≥500 | N6 | 2,3 |
| ≥125 | N7 | 7,4 |
| ≥100 | N8 | 1,2 |
| ≥63 | N9 | 1,3 |
| ≥45 | N10 | 0,9 |
| ≥25 | N11 | 1,1 |
| ≤ 25 | N12 | 72,5 |

Mit dem Material <45µm wurde anschließend ein Hydrozyklonversuch durchgeführt.

5.3.4 Zyklonversuch mit RWS 105

Hydrozyklone dienen im Wesentlichen zum Abscheiden und Klassieren von Feststoffen aus bzw. in Suspensionen. Dabei wird die Suspension mit einem bestimmten Druck tangential dem Hydrozyklon zugeführt und so im Zyklon eine rotierende Wirbelströmung (Primärwirbel) erzeugt. Durch die dabei auftretenden Zentrifugalkräfte werden die größeren Feststoffpartikel gegen die Innenwandung des Zyklons geschleudert und mit dem Primärwirbel zum Konusende des Zyklons transportiert. Die so abgeschiedenen Feststoffpartikel werden mit einer kleinen Menge an Begleitflüssigkeit im Unterlauf ausgetragen. Der größte Teil der Flüssigkeitsmenge wird zusammen mit den darin enthaltenen feineren Feststoffpartikeln durch die Querschnittsverringering kurz vor dem Konusende zur Richtungsänderung gezwungen. Die Partikel werden mit dem gleichsinnig rotierenden, jedoch nach oben steigenden (Sekundär-) Wirbel im Überlauf des Zyklons ausgetragen.

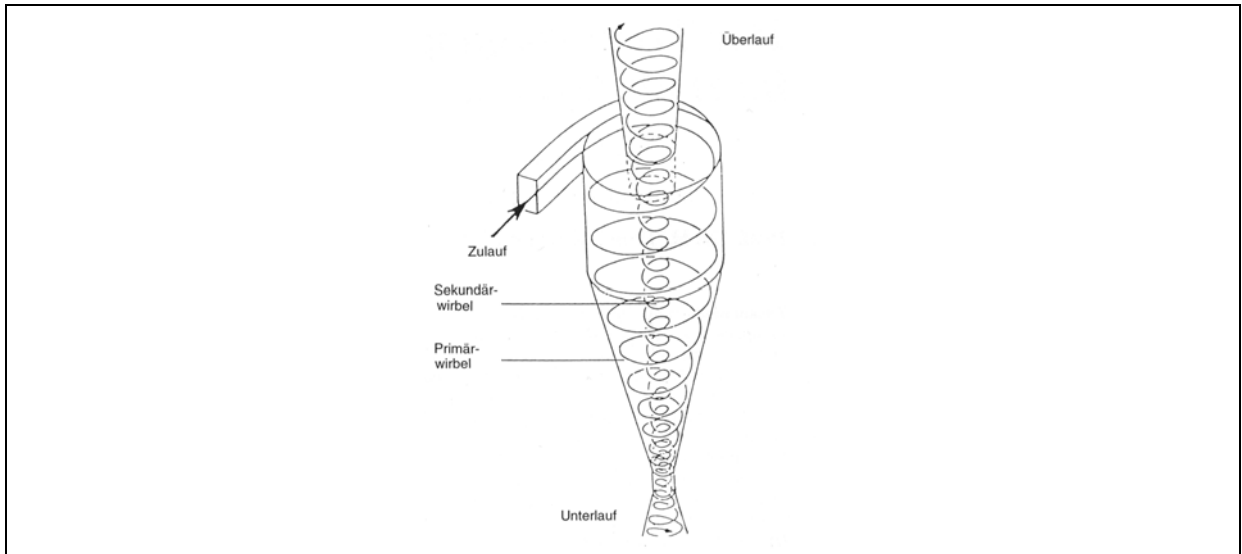


Abbildung 5-7 Strömungsverlauf Hydrozyklon

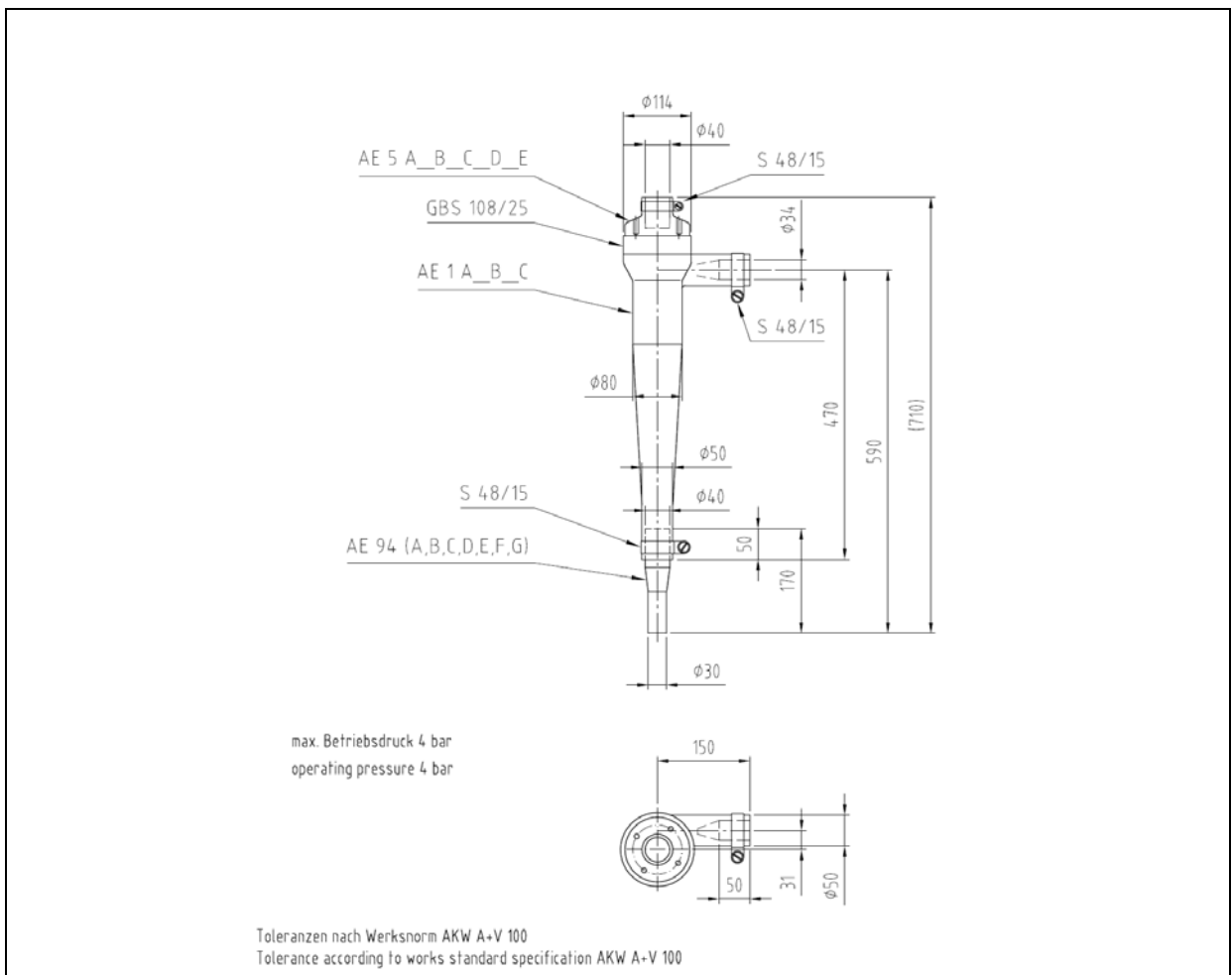


Abbildung 5-8 Einbauzeichnung RWS 105

Technische Daten:

| | |
|--------------------|--|
| Bauart: | Akavortex |
| Werkstoff: | Polyurethan |
| Nenndurchmesser: | 50 mm |
| Durchsatzleistung: | 1,85 – 8,9 m ³ /h |
| bei Druckverlust: | 1 - 4 bar (in Abhängigkeit der Modifikation) |

Eingesetzt wurde das Material < 45 µm.

Bedingungen: Modifikation IV, Apex 10 mm, Druck 3,0 bar

| | | |
|-----------|---------------|--------|
| Ergebnis: | Abscheidegrad | 26,8 % |
| | Volumensplit | 85,9 % |

Tabelle 5-12 Kornverteilung der Produkte

| Körnung (µm) | Unterlauf (N1) | | Überlauf (N2) | |
|-----------------|----------------|---------|---------------|---------|
| | Anteil % | Summe % | Anteil % | Summe % |
| > 50 | 0,1 | 0,1 | | |
| > 40 | 0,8 | 0,9 | | |
| > 32 | 3,3 | 4,2 | | |
| > 20 | 14,9 | 19,1 | | |
| > 12 | 19,1 | 38,2 | 3,8 | 3,8 |
| > 5 | 21,8 | 60,0 | 16,9 | 20,7 |
| > 4 | 4,3 | 64,3 | 6,0 | 26,7 |
| > 2 | 10,8 | 75,1 | 18,6 | 45,3 |
| > 1 | 10,2 | 85,3 | 20,1 | 65,4 |
| > 0,5 | 7,8 | 93,1 | 16,7 | 82,1 |
| > 0,1 | 5,6 | 98,7 | 14,4 | 96,5 |
| < 0,1 | 1,3 | 100,0 | 3,5 | 100,0 |

In den nachfolgenden Tabellen ist die chemische Zusammensetzung der abgesiebten Produkte des Wasch- und Läuterversuches als auch der Produkte des anschließenden Hydrozyklonversuches wiedergegeben.

Es schließen sich Tabellen der mineralogischen Untersuchungen an.

**Tabelle 5-13 Chemische Zusammensetzung N1 – N6**

| Element | Einheit | N1 | N2 | N3 | N4 | N5 | N6 |
|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na | Gew.-%. | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Mg | Gew.-%. | 0,45 | 0,69 | 0,91 | 1,4 | 1,09 | 0,63 |
| Al | Gew.-%. | 16,2 | 16,1 | 8,5 | 6,6 | 7,3 | 6,0 |
| Si | Gew.-%. | 16,4 | 15,7 | 8,5 | 6,4 | 6,9 | 5,7 |
| K | Gew.-%. | 0,19 | 0,13 | 0,098 | 0,061 | 0,062 | 0,076 |
| Ca | Gew.-%. | 0,23 | 0,24 | 0,13 | 0,23 | 0,21 | 0,16 |
| Ti | Gew.-%. | 4,7 | 7,0 | 3,6 | 2,3 | 2,5 | 2,5 |
| Fe | Gew.-%. | 13,2 | 14,5 | 36,4 | 42,9 | 41,0 | 35,8 |
| V | mg/kg | 400 | 550 | 660 | 650 | 700 | 450 |
| Cr | mg/kg | 190 | 100 | 280 | 100 | 98 | 120 |
| Mn | mg/kg | 430 | 180 | 77 | 96 | 83 | 51 |
| Ni | mg/kg | 62 | 52 | 95 | 84 | 74 | 94 |
| Cu | mg/kg | 53 | 54 | 200 | 400 | 400 | 280 |
| Zn | mg/kg | 51 | 44 | 150 | 210 | 180 | 160 |
| As | mg/kg | 7,6 | 8,1 | 12 | < 0,5 | < 0,5 | 7,9 |
| Cd | mg/kg | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Sn | mg/kg | 8,0 | 9,5 | 4,3 | 4,5 | 3,3 | 3,8 |
| Sb | mg/kg | 1,2 | 1,5 | 1,9 | 2,0 | 1,4 | 1,6 |
| Ba | mg/kg | 1180 | 1690 | 370 | 390 | 470 | 530 |
| Hg | mg/kg | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Pb | mg/kg | 23 | 31 | < 10 | < 10 | < 10 | 11 |

Tabelle 5-14 Hydrozyklonversuch AKW

| N1- Unterlauf | | N2-Überlauf | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|
| Mineral | Anteil | Mineral | Anteil |
| | % | | % |
| Anatas | 9.90+-1.11 | Anatas | 13.06+-1.08 |
| Hämatit | 15.86+-1.44 | Hämatit | 17.36+-1.29 |
| Kaolinit | 70.24+-2.07 | Kaolinit | 66.96+-1.74 |
| Quarz | 2.15+-0.63 | Quarz | 0.08+-0.25 |
| Siderite | 0.33+-0.51 | Siderite | 0.39+-0.75 |
| Goyazite | 1.52+-0.57 | Goyazite | 2.41+-0.60 |

**Tabelle 5-15 Grobprodukte der Wasch- und Läuterversuche****N3**

| Mineral | Anteil [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 9.92+-1.20 |
| Hämatit | 19.06+-2.52 |
| Goethit | 29.10+-4.50 |
| Kaolinit | 40.40+-5.40 |
| Quarz | 1.56+-0.75 |

N4

| Mineral | Anteil [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 6.18+-1.08 |
| Hämatit | 17.03+-2.46 |
| Goethit | 50.80+-4.50 |
| Kaolinit | 22.50+-4.80 |
| Quarz | 1.47+-0.57 |

N5

| Mineral | Anteil [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 6.29+-1.11 |
| Hämatit | 20.69+-2.97 |
| Goethit | 48.70+-4.80 |
| Kaolinit | 21.90+-5.10 |
| Quartz | 2.35+-0.60 |

N6

| Mineral | Anteil [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 5.32+-1.05 |
| Hämatit | 19.44+-2.49 |
| Goethit | 38.60+-5.10 |
| Kaolinit | 29.50+-6.00 |
| Quartz | 4.82+-0.75 |

Tabelle 5-16 Chemische Zusammensetzung N7 – N12

| Element | Einheit | N7 | N8 | N9 | N10 | N11 | N12 |
|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na | Gew.-%. | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Mg | Gew.-%. | 0,33 | 0,46 | 0,47 | < 0,4 | 0,43 | 0,64 |
| Al | Gew.-%. | 8,0 | 2,6 | 1,9 | 4,2 | 13,3 | 16,4 |
| Si | Gew.-%. | 14,3 | 9,2 | 5,9 | 13,2 | 21,9 | 16,8 |
| K | Gew.-%. | 0,16 | 0,12 | 0,12 | 0,23 | 0,41 | 0,22 |
| Ca | Gew.-%. | 0,20 | 0,12 | 0,12 | 0,19 | 0,33 | 0,23 |
| Ti | Gew.-%. | 2,4 | 1,2 | 1,0 | 1,5 | 2,5 | 6,1 |
| Fe | Gew.-%. | 19,8 | 10,1 | 9,6 | 11,3 | 9,4 | 13,7 |
| V | mg/kg | 310 | 160 | 100 | 150 | 220 | 490 |
| Cr | mg/kg | 100 | 70 | 80 | 86 | 140 | 110 |
| Mn | mg/kg | 530 | 310 | 360 | 940 | 2070 | 260 |
| Ni | mg/kg | 55 | 45 | 47 | 69 | 71 | 61 |
| Cu | mg/kg | 110 | 42 | 46 | 60 | 52 | 52 |
| Zn | mg/kg | 84 | 75 | 66 | 86 | 92 | 52 |
| As | mg/kg | 5,5 | ,7 | 3,8 | 11,1 | 10,0 | 8,2 |
| Cd | mg/kg | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Sn | mg/kg | 4,2 | 7,5 | 11,4 | 11,3 | 19,4 | 9,8 |
| Sb | mg/kg | 1,6 | < 1 | < 1 | 1,0 | 1,3 | 1,5 |
| Ba | mg/kg | 570 | 360 | 380 | 410 | 670 | 1530 |
| Hg | mg/kg | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 | < 0,5 |
| Pb | mg/kg | 15 | 21 | 19 | 42 | 49 | 31 |

**Tabelle 5-17 Feinprodukte der Wasch- und Läuterversuche**

| N7 | | N8 | |
|----------|-------------|----------|-------------|
| Mineral | Anteil [%] | Mineral | Anteil [%] |
| Anatas | 4.36+-0.72 | Anatas | 2.28+-0.42 |
| Hämatit | 13.84+-2.97 | Hämatit | 7.38+-1.11 |
| Goethit | 19.40+-5.70 | - | - |
| Kaolinit | 31.50+-5.40 | Kaolinit | 21.50+-3.60 |
| Quartz | 30.91+-2.34 | Quartz | 68.30+-3.00 |

| N9 | | N10 | |
|--------------|-------------|-----------|-------------|
| Mineral | Anteil [%] | Mineral | Anteil [%] |
| Anatas | 2.03+-0.45 | Anatas | 2.04+-0.72 |
| Hämatit | 7.59+-1.23 | Hämatit | 8.09+-1.29 |
| Kaolinit | 31.40+-4.80 | Kaolinit | 34.30+-3.60 |
| Muskovite 1M | 0.00+-0.00 | Muskovite | 3.17+-1.77 |
| Muscovite2M1 | 3.32+-1.89 | - | - |
| Quartz | 55.00+-3.30 | Quartz | 43.57+-2.79 |
| Goyazite | 0.18+-0.24 | Goyazite | 0.69+-0.75 |

Tabelle 5-18 Feinstprodukte der Wasch- und Läuterversuche

| N11 | | N12 | |
|-----------|-------------|----------|-------------|
| Mineral | Anteil [%] | Mineral | Anteil [%] |
| Anatas | 2.42+-0.54 | Anatas | 10.84+-1.05 |
| Hämatit | 9.06+-1.20 | Hämatit | 16.86+-1.44 |
| Kaolinit | 53.75+-2.79 | Kaolinit | 67.90+-2.01 |
| Muskovite | 4.69+-1.41 | Quartz | 1.95+-0.60 |
| Quartz | 29.27+-1.68 | Siderite | 0.64+-0.51 |
| Goyazite | 0.81+-0.51 | Goyazite | 1.79+-0.57 |

Hinsichtlich des Masseausbringens stellen die Feinstfraktionen mit über 73 Gew.-% den bedeutendsten Anteil dar.

Auffällig ist die Anreicherung des Quartz in der Fraktion 500 – 100 µm. Der wasch- und Läuterprozeß kann durch geeignete Parameterauswahl eine selektive Zerkleinerung der Farbpigmente erzielen, die allerdings mit einer Anreicherung des Kaolinit einhergeht.

Eine Abtrennung der Feinst-Fraktion erscheint vorteilhaft für die spätere Verwendung der Pigmente.

Bei den Versuchen konnte eine Zunahme der rötlichen Färbung hin zu feineren Körnungen festgestellt werden.

In der nachfolgenden Abbildung ist das Verfahrensschema wie in den Vorversuchen durchgeführt dargestellt.

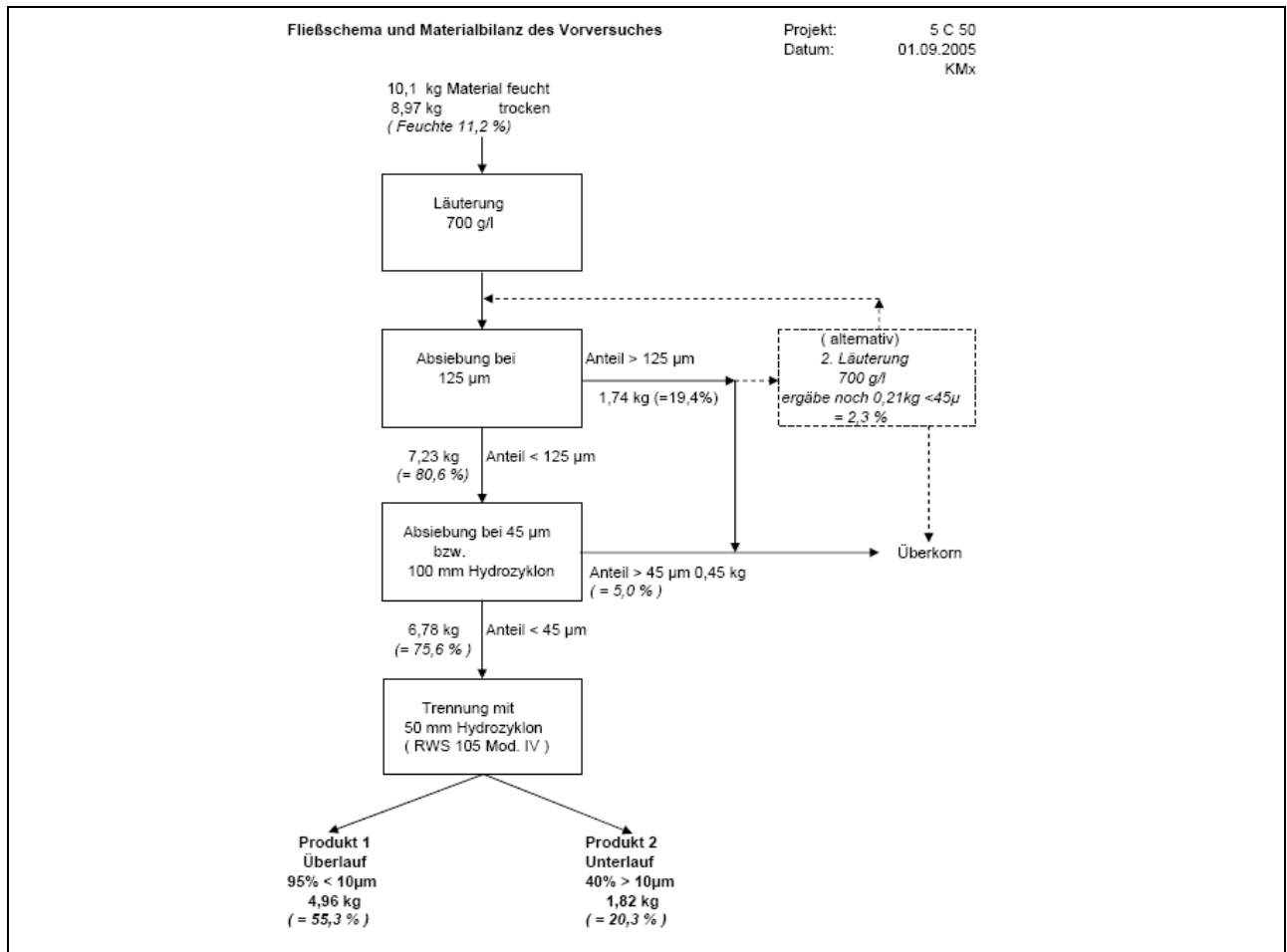


Abbildung 5-9 Vorläufiges Verfahrensfliessbild (Voruntersuchung)

5.4 Weiterführende Untersuchung zur grundsätzlichen Aufbereitbarkeit

Mit dem gewaschenen und geläuterten Material wurden nach einer Absiebung bei $25 \mu\text{m}$ weiterführende Cyclosizer Versuche am Lehrstuhl für Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen durchgeführt um diese Beobachtung zu überprüfen. Eine weitere Zielsetzung der Untersuchungen am AMR lag in der grundsätzlichen Untersuchung zur Magnet- oder Elektromagnetischen Sortierung der feinkörnigen Mineralgemengen (Überlauf Cyclosizer bzw. Überlauf Hydrozyklon).

Insbesondere wurden die Unterschiede in der magnetische Suszeptibilität der unterschiedlichen Mineralphasen untersucht um die Sortierbarkeit der verschiedenen Mineralphasen durch Magnetscheidung zu ermitteln. Ein Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei in der Abtrennung von Titanoxid, für die Herstellung vom sog. Titanweiß.

5.4.1 Klassiersversuche mit dem Cyclosizer

Der Cyclosizer ist ein Korngrößenanalysegerät für Suspensionen. Im Unterschied zur Siebanalyse werden die Partikel nach der Gleichfälligkeit getrennt. Das Klassierprinzip entspricht dem Hydrozyklon. In dem Cyclosizer sind fünf Glaszyklone in Serie geschaltet und es werden Trennschnitten von etwa 10 bis 45 µm realisiert



Abbildung 5-10 Cyclosizer

Die Probe wird dem Vorlagebehälter (links oben) aufgegeben und wird je nach Ventilstellung durch das Prozeßwasser eingezogen. Die in 5 in Reihe geschalteten Glaszyklone klassieren die Probe in 6 Gleichfälligkeitsklassen.

Eine Veränderung der Farbe hin zu den feineren Körnungen konnte beobachtet werden.

Tabelle 5-19 Probenbezeichnung der Cyclosizer Produkte

| Probe Nr. | Beschreibung, Herkunft |
|---------------|------------------------|
| 5C50-8494-051 | Cyclon1 – Cyclosizer |
| 5C50-8494-052 | Cyclon2 – Cyclosizer |
| 5C50-8494-053 | Cyclon3 – Cyclosizer |
| 5C50-8494-054 | Cyclon4 – Cyclosizer |
| 5C50-8494-055 | Cyclon5 – Cyclosizer |
| 5C50-8494-056 | Überlauf Cyclosizer |



Tabelle 5-20 Probe Nr. 5C50-8494-051 cyclon1

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|--------------|
| Anatas | 13.28 ± 1.47 |
| Dickit | 26.70±6.60 |
| Goethit | 15.90 ± 3.30 |
| Kaolinit | 40.60±9.30 |
| Quartz | 3.57±0.69 |

Tabelle 5-21 Probe Nr. 5C50-8494-052 cyclon2

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|--------------|
| Anatas | 14.35±1.29 |
| Dickit | 34.10±8.70 |
| Goethit | 10.80 ± 2.97 |
| Kaolinit | 38.10±9.60 |
| Quartz | 2.75±0.72 |

Tabelle 5-22 Probe Nr. 5C50-8494-053 cyclon3

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 12.99±1.35 |
| Dickit | 36.70±11.10 |
| Goethit | 6.04 ± 1.92 |
| Kaolinit | 36.50±11.70 |
| Quartz | 7.73±0.81 |

Tabelle 5-23 Probe Nr. 5C50-8494-054 cyclon4

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|--------------|
| Anatas | 12.97±1.32 |
| Dickit | 40.80±9.00 |
| Goethit | 11.04 ± 2.82 |
| Kaolinit | 30.10±10.80 |
| Quartz | 5.04±0.69 |

Tabelle 5-24 Probe Nr. 5C50-8494-055 cyclon5

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 10.83±0.96 |
| Dickit | 25.70±6.60 |
| Goethit | 6.94 ± 1.89 |
| Kaolinit | 52.40±7.50 |
| Quartz | 4.11±0.54 |

**Tabelle 5-25 Probe Nr. 5C50-8494-056 Cyclosizer- Überlauf**

| Mineral | Gew. [%] |
|----------|-------------|
| Anatas | 16.82±1.68 |
| Dickit | 43.00±8.40 |
| Goethit | 14.50 ±3.30 |
| Kaolinit | 25.60±8.10 |
| Quartz | 0.17±0.25 |

Tabelle 5-26 Aufbereitungsprodukte der Cyclosizertrennung

| Probe | Gewicht [g] | Ausbringen [%] | Goethit [%] | Kaolinit + Dickit [%] | Quartz [%] |
|---------------|-------------|----------------|-------------|-----------------------|------------|
| 5C50-8494-051 | 7.43 | 14.96 | 15.90 | 67.3 | 3.57 |
| 5C50-8494-052 | 4.89 | 9.85 | 10.80 | 72.2 | 2.75 |
| 5C50-8494-053 | 4.24 | 8.54 | 6.04 | 73.2 | 7.73 |
| 5C50-8494-054 | 4.82 | 9.71 | 11.04 | 70.9 | 5.04 |
| 5C50-8494-055 | 3.73 | 7.51 | 6.94 | 78.1 | 4.11 |
| 5C50-8494-056 | 24.55 | 49.43 | 14.50 | 68.6 | 0.17 |
| Aufgabe | 49.66 | 100.00 | 12.72 | 70.09 | 2.35 |

Deutlich ist die Abreicherung des Quarzgehaltes im Cyclosizer-Überlauf zu erkennen. Im Vergleich zu dem Quarzgehalt der Aufgabe sinkt der Anteil von 2,35 Gew.-% auf 0,17 Gew.-%. Da der Quartz bei den meisten Anwendungen störend ist, und der Korngrößenbereich der industriell genutzten Farbpigmente unter 10µm liegt, wird in den weiteren Untersuchungen die Verwendbarkeit von abgetrenntem Feingut mit in der Praxis verwendeten Zyklonen mit geringem Trennschnitt untersucht.

Dargestellt sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit Ocker. Für Bolus gilt jedoch entsprechendes.

5.4.2 Weiterführende Untersuchungen zur Sortierbarkeit der Pigmente

Im Auftrag der AKW Apparate+Verfahren wurden am AMR weiterführende grundsätzliche Untersuchungen zur Aufbereitbarkeit (Sortierbarkeit) der Pigmente durchgeführt.

Zur Überprüfung der magnetischen Suzeptibilität als Trennmerkmal der Sortierung wurden im einzelnen Versuche mit

- dem Frantz Isodymic Magnetic Separator
- der Davis Tube

durchgeführt.

Als Bewertungskriterium für den Sortiererfolg wurden zunächst ein Farbvergleich der beiden Produkte



- Magnetisch
 - Unmagnetisch
- vorgenommen.

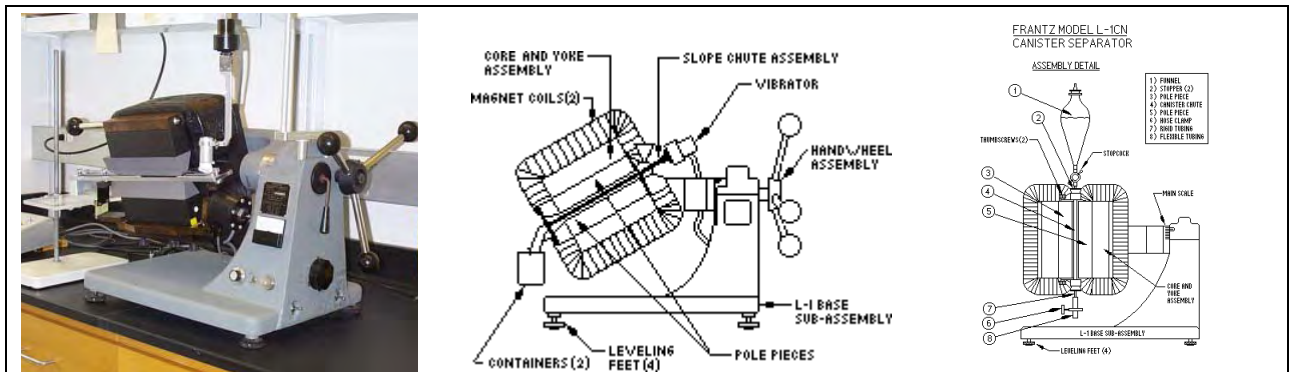


Abbildung 5-11 Frantz Isodynamic Separator

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Versuche mit dem Frantz Isodynamic Separator dargestellt.

Zur Bewertung der Farbintensität (FI) wurde ein Vergleich mit dem Ausgangsmaterial getätigt und als Urteil folgende Festlegung getroffen:

- Deutlich höhere FI ++
- Höhere FI +
- Gleiche FI 0
- Geringere FI -
- Deutlich geringere FI --

Tabelle 5-27 Trennung der Cyclosizer Produkte auf dem Frantz Isodynamic Separator

| Probe | Magnetisch [%] | FI | Unmagnetisch [%] | FI |
|---------------|----------------|----|------------------|----|
| 5C50-8494-051 | 21,5 | + | 78,5 | -- |
| 5C50-8494-052 | 16,2 | + | 83,8 | -- |
| 5C50-8494-053 | 28,6 | + | 71,4 | -- |
| 5C50-8494-054 | 35,4 | + | 64,6 | - |
| 5C50-8494-055 | 38,3 | 0 | 61,7 | - |
| 5C50-8494-056 | 42,6 | + | 57,4 | - |

Die Zunahme der Farbintensität in den magnetischen Produkten ist zwar zu erkennen jedoch ist das Ausbringen für einen wirtschaftlichen Prozeß als gering einzustufen.

Die Ergebnisse auf dem trocken arbeitenden Frantz Isodynamic Separator wurden mit Hilfe des naß arbeitenden Davis Tube überprüft.



Hierzu wurde die Probe 5C50-8494-056 (Überlauf Cyclosizer) genutzt.

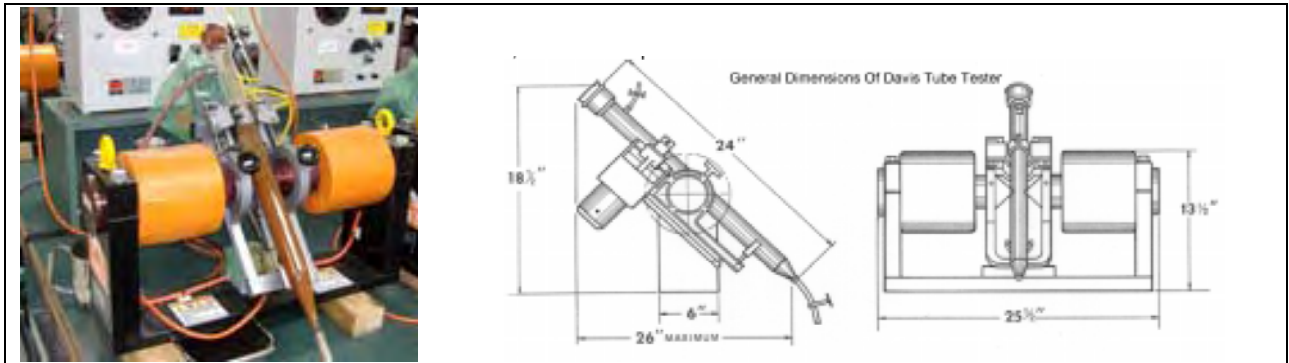


Abbildung 5-12 Davis Tube

In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Magnetischen Trennung dargestellt.

Tabelle 5-28 Trennung der Cyclosizer Überlauf auf der Davis Tube

| Probe | Magnetisch [%] | FI | Unmagnetisch [%] | FI |
|---------------|----------------|----|------------------|----|
| 5C50-8494-056 | 32,7 | ++ | 67,3 | - |

Nachfolgend ist die mineralogische Zusammensetzung des magnetischen Produktes dargestellt.

Tabelle 5-29 Zusammensetzung des magnetischen Produktes – Davis Tube

| Mineral | Gew. [%] | |
|----------|----------|-------|
| Anatas | 3.46 | ±1.35 |
| Dickit | 13.50 | ±6.20 |
| Goethit | 34.70 | ±4.60 |
| Kaolinit | 15.10 | ±5.20 |
| Quartz | 0.1 | ±0.25 |

Durch die nasse Magnetscheidung konnte die Farbintensität deutlich erhöht werden, jedoch ging das Ausbringen weiter zurück.

In den nachfolgenden Großversuchen wurde deshalb auf eine Magnetscheidung verzichtet.



5.5 Verbesserung der Klassierung durch Entwicklung eines neuen Hydrozyklons

Um die Klassierung zu verbessern wurde bei der AKW Apparate+Verfahren GmbH ein neuer Hydrozyklontyp entwickelt.

5.5.1 Hydrozyklonentwicklung durch Strömungssimulation

Die grundlegenden Zusammenhänge, die für Hydrozyklone im Allgemeinen und deren Anwendung im Speziellen gelten sind allgemein bekannt. Neben den betriebsmäßigen Randbedingungen wie z.B. Korngrößenverteilung, Aufgabekonzentration, Dichteunterschied zwischen dem Fluid und den Partikeln, Fluidviskosität usw. spielen auch die hydrozyklonspezifischen Daten wie Bauform und Konstruktionsdetails wie optimierte Einlaufgeometrie, Tauchrohrgestaltung und Wandungseigenschaften eine wichtige Rolle. Gerade bei Kleinzyklonen kommt diesen konstruktiven Details eine große Bedeutung zu.

Zu diesem Zweck wurden moderne Konstruktions- und Optimierungshilfsmittel wie CFD (Computational Fluid Dynamics, computerunterstützte Strömungsdynamik) eingesetzt, bei der numerische Lösungen der Navier-Stokesschen Gleichungen zur Simulation der komplexen Strömungsverhältnisse im Hydrozyklon Verwendung finden. Der Weg, der schon zu der breit einsetzbaren Zyklonfamilie RWS 105 aus der Baureihe der bewährten AKA-VORTEX-Zyklone der AKW Apparate + Verfahren GmbH geführt hat, sollte konsequent weiter beschritten werden und hin zu noch feineren Trennschnitten, die nicht nur im Labor, sondern im aufbereitungstechnischen Alltag, z.B. bei der Kaolin- und Pigmentaufbereitung gefordert werden, führen.

Die grundsätzliche Problematik, den niedrigst möglichen Trennschnitt mit Hydrozyklonen unter gegebenen Randbedingungen zu realisieren, ist darin begründet, dass naturgemäß kleine Hydrozyklondurchmesser benötigt werden, um hohe Schleuderziffern zu erreichen. Gleichzeitig kommen aber bei kleinen Zyklonen auch kleine Düsendurchmesser zur Anwendung und damit werden kleine Fertigungstoleranzen benötigt, was gleichzeitig zu vergrößerter Abrasionsempfindlichkeit führt. So sind z.B. für 10 mm Hydrozyklone Unterlaufdüsen von 1 mm Durchmesser nicht unüblich, um akzeptable Volumensplits realisieren zu können. Variiert aus fertigungstechnischen Gründen oder durch Verschleiß dieser Durchmesser zwischen 0,9 und 1,1 mm, so verändert sich dadurch die Durchgangsfläche bereits um ca. 50 %. Das ist für einen Produktionsbetrieb nicht zu akzeptieren, da solche Veränderungen zu großen Schwankungen bei der Trennleistung und den Volumenströmen führen. Ganz zu schweigen von der erhöhten Verstopfungsgefahr bei derart kleinen Düsenquerschnitten.

Ziel der Arbeiten war es deshalb, den kleinstmöglichen Zyklondurchmesser zu finden, der noch im normalen Produktionsbetrieb, wie er z.B. in einem Kaolinwerk herrscht, im Dauereinsatz verwendet werden kann. Die Erfahrungen aus der Entwicklung des 50 mm Hydrozyklons RWS 105 wurde als Ausgangspunkt gewählt und führte nach CFD-Studien dazu, einen 35 mm Zyklon mit optimierter Geometrie zu entwerfen, der

Trennleistungen von weit kleineren Zyklonen bei betriebsmäßig problemloser Anwendbarkeit erwarten lassen sollte.

Nach Generierung von geeigneten Strukturgittern wurden entsprechende Modifizierungen der konstruktiven Details vorgenommen und Partikelstudien zur Optimierung des zu erwartenden Trennkorndurchmessers durchgeführt (siehe nachfolgende Abbildung).

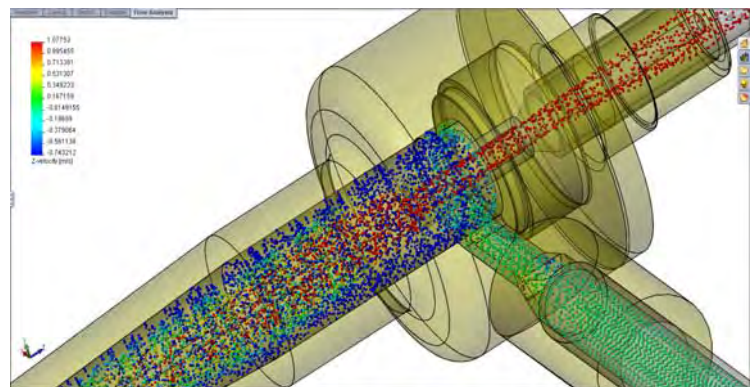
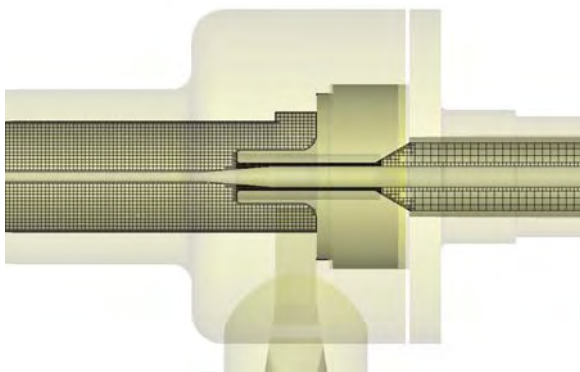


Abbildung 5-13 Fertig generiertes Berechnungsnetz im oberen Bereich des Zyklons sowie Partikelstudie mit Parameter Axialgeschwindigkeit

5.5.2 AKAVORTEX RWS 75 – eine Entwicklung von der Software bis zum anwendungsoptimierten Apparat für die Feinstklassierung

Als Konsequenz der erhaltenen Ergebnisse werden ausgewählte Änderungen aus den Simulationen in die Praxis umgesetzt (Abbildung 5-13).





Abbildung 5-14 : Hydrozyklon-Prototyp (links) und RWS 75 (rechts)

Die unterschiedlichen Modifikationen (Unterlauf / Zulauf / Überlauf) wurden im Technikum von AKW A+V bezüglich der Leistung und der Bilanzierung untersucht. Dafür stand der Versuchsapparat „Laborant“ zur Verfügung. Diese Apparatur ermöglicht es, den Versuch schnell durchzuführen und effektiv zu gestalten, wobei die getrennten Produkte wieder zurückgeführt werden und damit im Kreislauf bleiben.

Es wurden 18 Modifikationen untersucht, in der Praxis haben sich erfahrungsgemäß je nach Zielsetzung die Modifikation IV wegen des Kompromisses Leistung / Trennschnitt und die Modifikation XVI wegen der feineren Trennergebnisse bewährt. Die Durchsatzkurven in Abhängigkeit des Druckes für diese beiden Modifikationen sind in Abbildung 5-15 dargestellt.

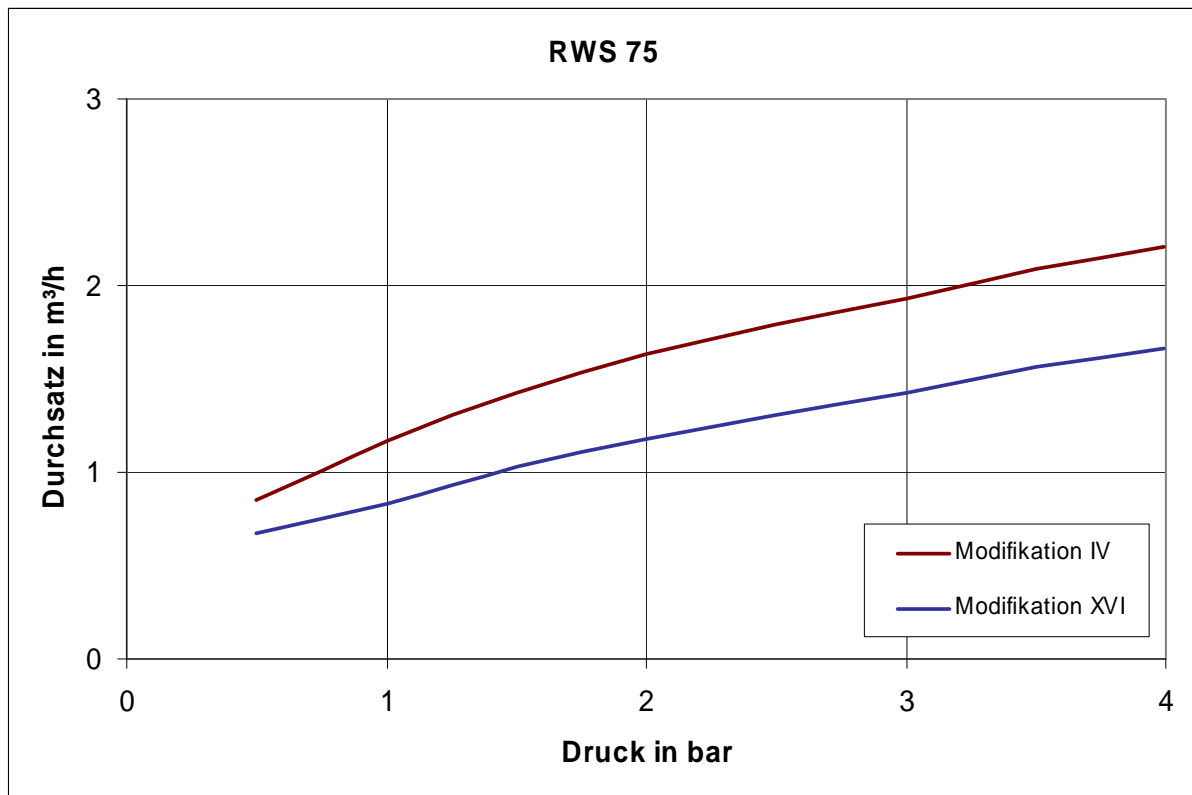


Abbildung 5-15 Durchsatzkurven für den Hydrozyklon RWS 75 in zwei Modifikationen



5.5.3 Der RWS 75 im praktischen Einsatz

Um den großtechnischen Einsatz des neuen Hydrozyklontyp RWS 75 zu testen, wurde dieser Prototyp in zwei Modifikationen IV und XVI bei der Firma Amberger Kaolinwerke Eduard Kick GmbH mit der realen Kaolin-Suspension bei der letzten Klassierungsstufe eingesetzt. Die Aufgabenstellung ist vergleichbar mit der angestrebten Pigmentaufbereitung. Auf diesem Wege konnten wichtige Erkenntnisse direkt gewonnen werden und die Praxistauglichkeit dieses Hydrozyklon verifiziert werden. Der Hydrozyklon-Überlauf wurde auf die wichtigsten Parameter untersucht, welche in der Kaolinindustrie Anteil $< 2 \mu\text{m}$ und Siebrückstand $> 25 \mu\text{m}$ sind. Diese Parameter wurden in Abhängigkeit von den Apexstopfen untersucht (Abbildung 5-16 und 5-17).

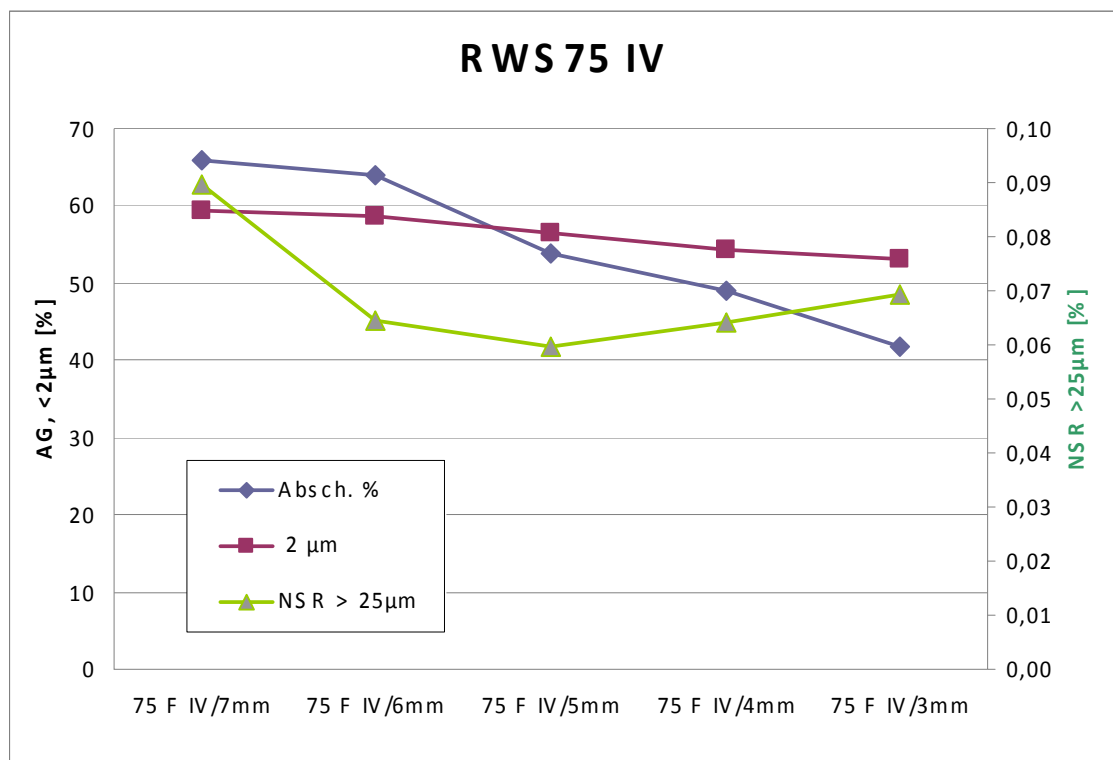


Abbildung 5-16 Abhängigkeit des Abscheidegrades, des Siebrückstandes $> 25 \mu\text{m}$ und des Anteils $< 2 \mu\text{m}$ von den Apexstopfendurchmessern für den Hydrozyklon RWS 75, Mod. IV

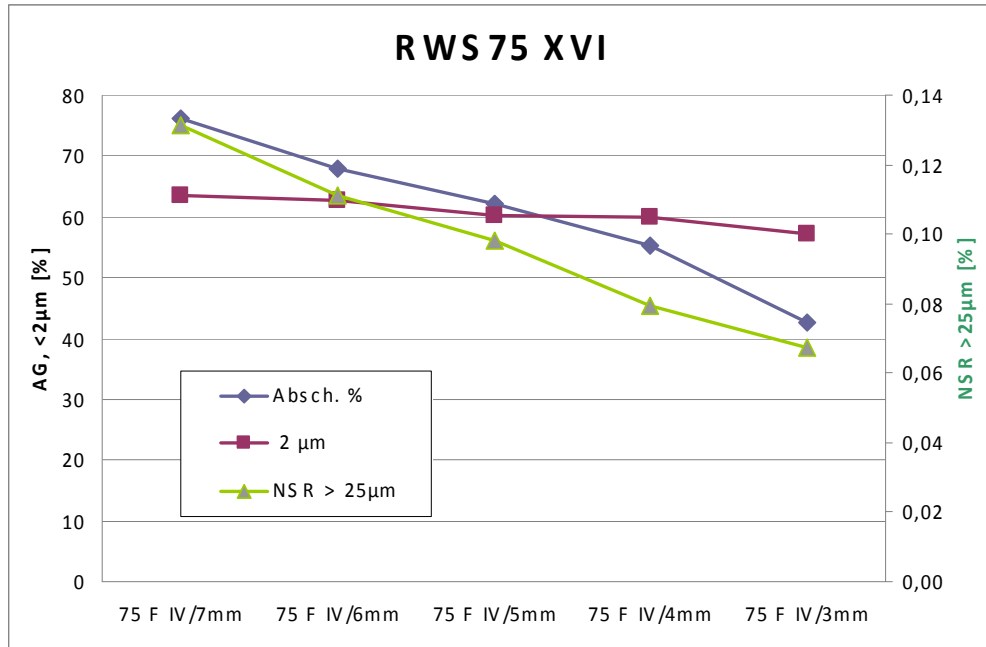


Abbildung 5-17 Abhängigkeit des Abscheidegrades, des Siebrückstandes > 25 µm und des Anteils 2 µm von den Apexstopfendurchmesser für den Hydrozyklon RWS 75, Mod. XVI

Es gilt für die beiden Modifikationen: je kleiner der Apexstopfen ist, desto kleiner sind Siebrückstand > 25 µm und Abscheidegrad (wird als Verhältnis der Masse in der Hydrozyklonaufgabe zu der im Unterlauf definiert), was vorteilhaft ist.

Der Anteil < 2 µm fällt leicht ab, hier aber vernachlässigt werden kann.

Der Hydrozyklon RWS 75 wurde auch mit einem RWS 105 (50 mm Durchmesser) verglichen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen dargestellt.

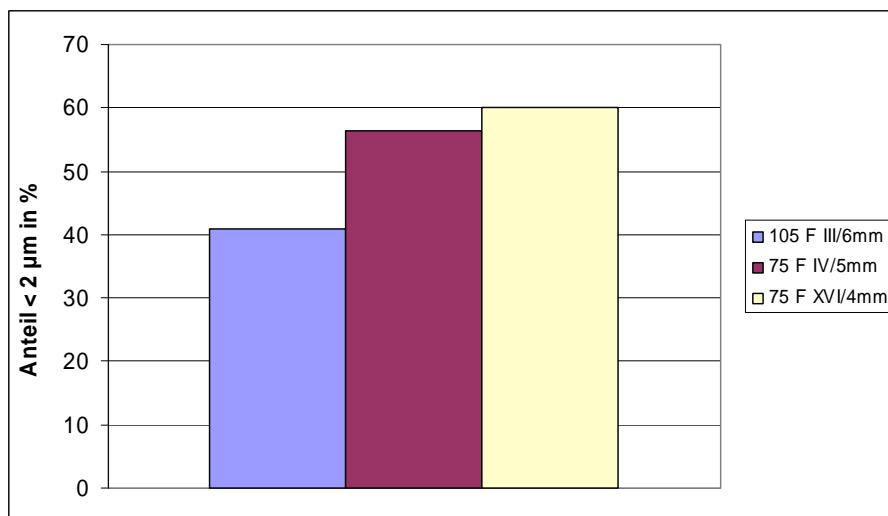


Abbildung 5-18 Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 – Anteil < 2 µm

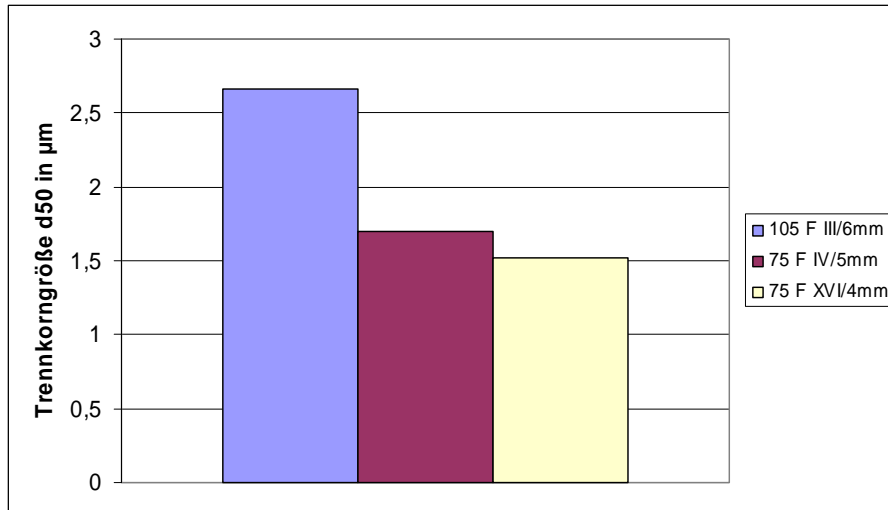


Abbildung 5-19 Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 – Trennkorngröße

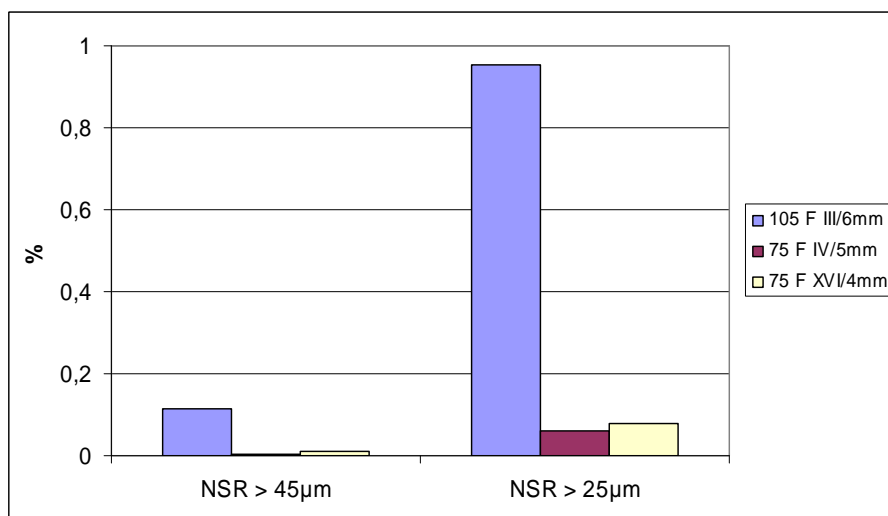


Abbildung 5-20 Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 – Siebrückstand >45 µm und >25 µm

Der Vergleich zeigt, dass der Anteil < 2 µm bei dem neuen Hydrozyklon ca. um den Faktor 1,5 steigt, wobei die Trennkorngröße ca. um den Faktor 1,5 sinkt. Hier ist auch zu erkennen, dass der Siebrückstand > 25 µm bei dem neuen Zyklon drastisch nach unten geht.

Auf diese Weise ist es möglich, mit dem neuen Zyklon ähnliche Ergebnisse wie mit einer Zentrifuge zu erhalten.



5.6 Erkenntnisse für die Versuche im Pilotmaßstab

Ein erstes Verfahrensschema mit Materialbilanz wurde auf Grund der bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Versuche erarbeitet.

Das vorläufige Verfahren umfasst die Stufen:

- Waschen und Läutern,
- Absiebung der Grobfraction,
- Vorklassierung im Hydrozyklon,
- Klassierung der Feinfraction,
- Eindickung,
- Entwässerung.

In den weiterführenden Aufbereitungsversuchen wird auf diese Grundlagen zurückgegriffen.



6 Versuche in der Pilotanlage zur Absicherung des entwickelten Aufbereitungsverfahrens

6.1 Aufbereitungstechnische Versuche mit Bolus

Basierend auf den Ergebnissen der geologischen und mineralogischen Untersuchungen wurde eine neue Schürfprobe von Rotem Bolus genommen und an die AKW A+V gesandt um weiterführende Untersuchungsreihen durchzuführen. Zielsetzung war die Ermittlung wichtiger aufbereitungstechnischer Parameter, wie Wasch- und Läuterzeit, Trennschnitt der Klassierstufen, weitergehende Behandlung, Eindickraten um ein Verfahren zur Herstellung natürlicher Farbpigmente durch Einsatz von WLT, HZ, ggf. Dichtesortierung und Magnetscheidung zu entwickeln.

Die Versuche hierzu wurden abschließend in halb-industriellen Maßstab durchgeführt und die erzielten Produkte zu den notwendigen Verwendungsprüfungen weitergeleitet.

6.1.1 Rohstoffliche Charakterisierung der Bolus Probe

Zunächst wurde eine grobe rohstoffliche Charakterisierung der übersendete Probe vorgenommen um die Vergleichbarkeit mit den Materialien der Voruntersuchungen zu gewährleisten.

Die Dichte des Ausgangsmaterials beträgt 2,87 g/ml.

- a.) Direktabsiebung des Ausgangsmaterials (Auflösen des Materials auf dem Sieb per Hand)
- b.) Auflösen des Ausgangsmaterials für 3 h in warmem Wasser. Die Wassertemperatur betrug anfangs 40°C und wurde dann mit kochendem Wasser erhöht, um eine bessere Aufschlammung des Materials zu erreichen. Anschließend wurde die Probe 45 min. in einer Attritionszelle intensiv beansprucht um eine vollständige Auflösung zu erzielen.

Die nachfolgende Tabelle gibt die im Anschluß daran ermittelte Korngrößenverteilung beider Proben wieder.

Die Sieblinie der Probe B wird als Referenz für vollständige Auflösung betrachtet.



Tabelle 6-1 Sieblinie (Rückstandswerte)

| Maschenweite [µm] | Proben-Bezeichnung | | | |
|---------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------|
| | A | | B | |
| | Nicht aufgelöst Massen - % | Nicht aufgelöst Σ - % | Aufgelöst Massen - % | Aufgelöst Σ - % |
| 10000 | 24,6 | 24,6 | -- | -- |
| 6300 | 8,0 | 32,6 | -- | -- |
| 4000 | 4,3 | 36,9 | 1,5 | 1,5 |
| 2000 | 6,0 | 42,9 | 4,3 | 5,8 |
| 1400 | 3,2 | 46,1 | 2,9 | 8,7 |
| 1000 | 4,2 | 50,3 | 3,3 | 12,0 |
| 710 | 5,7 | 56,0 | 5,3 | 17,3 |
| 500 | 2,9 | 58,9 | 5,8 | 23,1 |
| 250 | 4,1 | 63,0 | 6,2 | 29,3 |
| 125 | 1,9 | 64,9 | 5,1 | 34,4 |
| 90 | 1,2 | 66,1 | 2,1 | 36,5 |
| 63 | 0,8 | 66,9 | 1,3 | 37,8 |
| 45 | 0,9 | 67,8 | 2,2 | 40,0 |
| 25 | 1,4 | 69,2 | 2,9 | 42,9 |
| Durchgang/undersize | 30,8 | 100 | 57,1 | 100 |

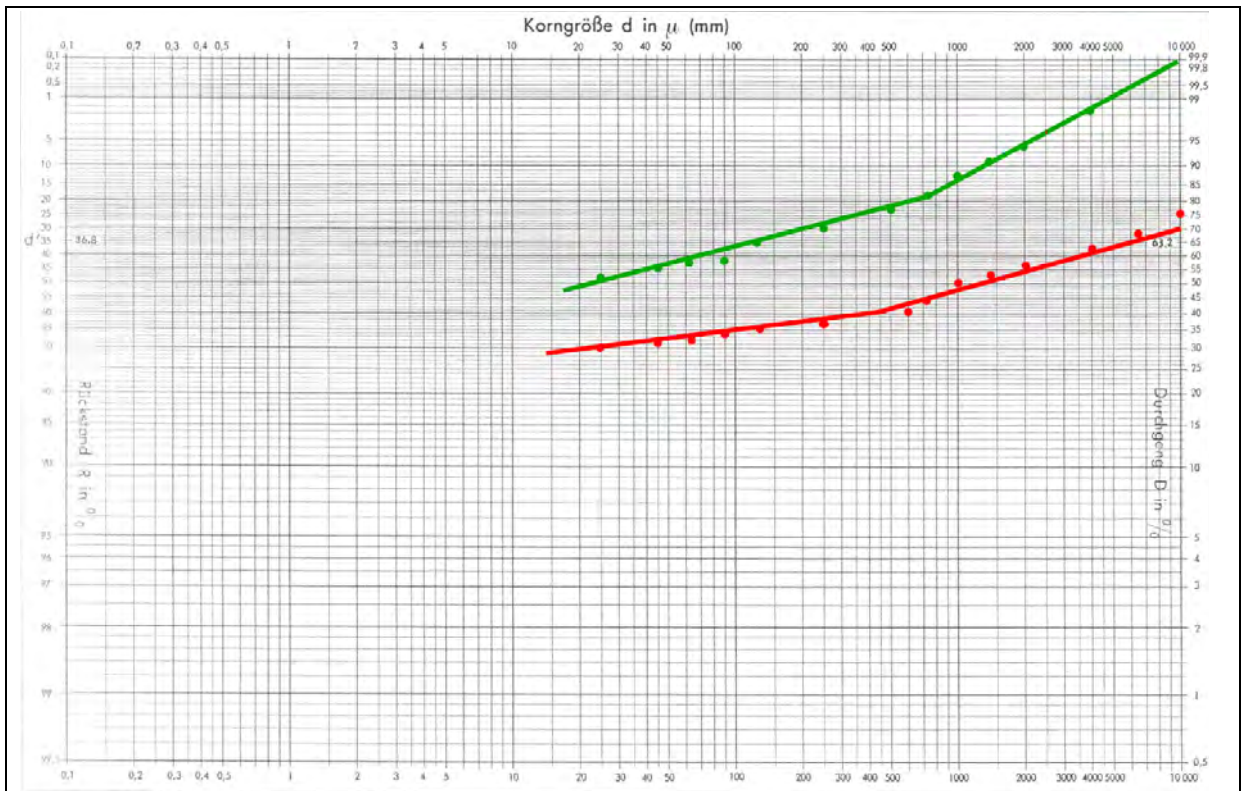


Abbildung 6-1 RRSB Diagram der Sieblinie

6.2 Waschtrommelversuch (WLT = Wasch- und Läutertrommel)

Waschtrommeln dienen zum Suspendieren von Feststoffen in Wasser. Bei diesem sog. Naßaufschluß werden im wesentlichen Agglomerate zerteilt, Verkrustungen vom Korn abgelöst und Salze gelöst. Scher- und Reibbeanspruchung sind die vorherrschenden Aufschlußmechanismen. Bei der Drehung der Trommel wird das mit Wasser versetzte Gut umgewälzt und dabei mechanisch aufgeschlossen. In Abhängigkeit vom Füllgrad der Trommel und der Drehzahl kommt es dabei entweder zu einer Roll- und Gleitbewegung (Kaskadenwirkung) oder bei höherer Drehzahl zum freien Fall, der sog. Kataraktwirkung. Das Auflösungsverhalten wird hauptsächlich durch die Verweilzeit und den Füllgrad der Trommel bestimmt.

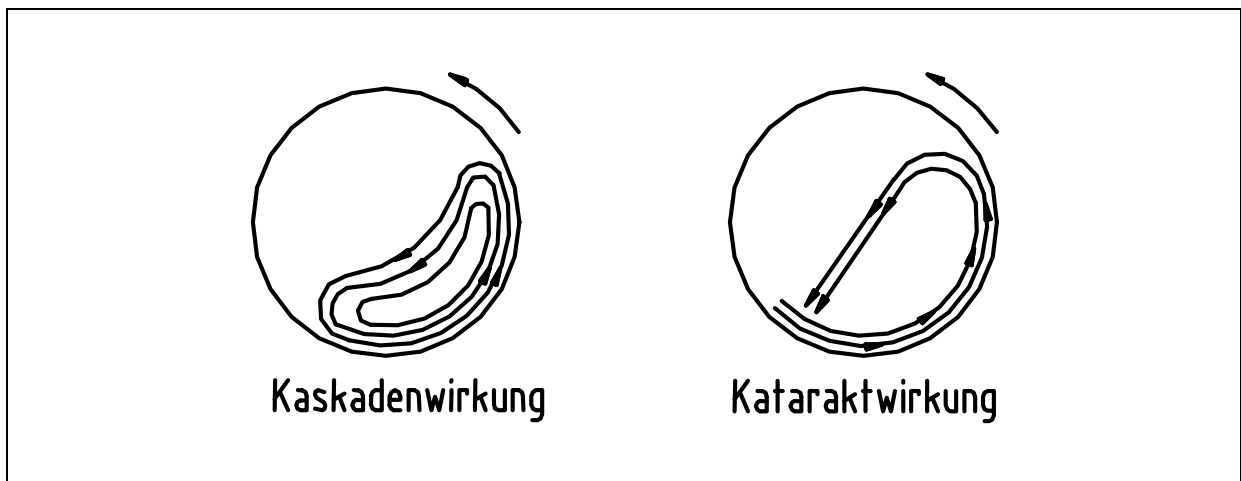


Abbildung 6-2 Bewegungsformen in der Waschtrommel

Aufbau

Eine Waschtrommel besteht im wesentlichen aus einem rotierenden Zylinder, der auf Nutzfahrzeugreifen gelagert ist. Diese sind an vier Lagereinheiten montiert. Je nach Größe der Trommel nimmt eine Einheit zwischen zwei und vier Reifen auf. Die Trommel wird über die Reifen einer Längsseite mit Hilfe von Elektrotriebmotoren angetrieben. Eine Bewegung der Trommel in Längsrichtung wird über ein bzw. zwei Führungsräder überwacht. Das Betriebsniveau der Trommel wird mit einer Absenkküberwachung kontrolliert.

Der Feststoff wird zusammen mit dem Prozeßwasser über die trichterförmige Zulauföffnung zugeführt. Im Inneren versetzt angeordnete Hubbalken verstärken den o.a. Katarakteffekt (Abb. 2). Die Größe der Auslauföffnung ist durch Stauscheiben variabel ausgeführt, um in Abhängigkeit vom Aufgabematerial die Verweilzeit und den Suspensionsspiegel in der Trommel einzustellen. In den meisten Fällen wird die Trommel mit einem Siebkorb ausgerüstet, um Überkorn aus der Suspension abzutrennen.

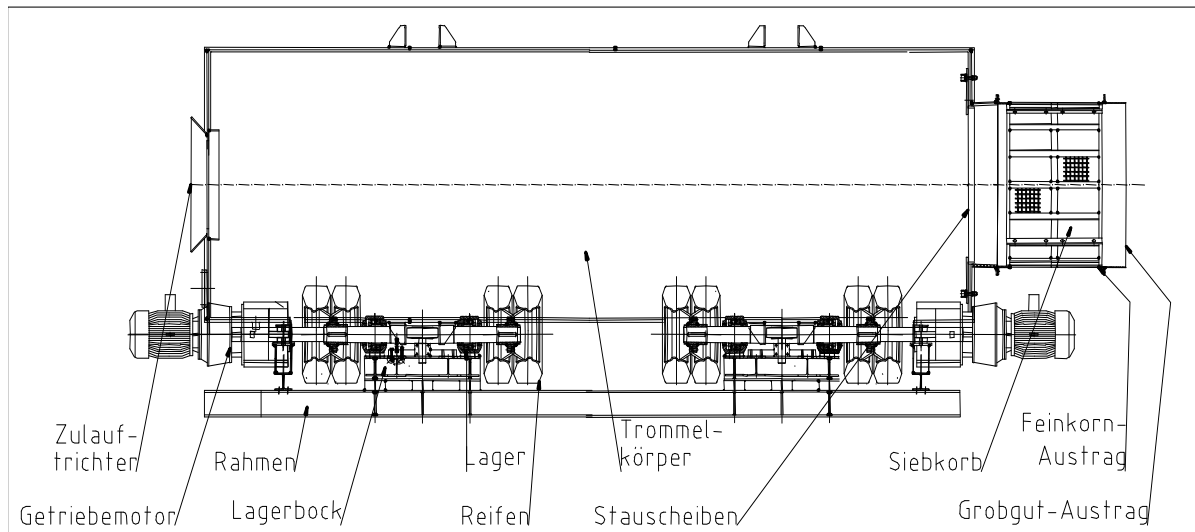


Abbildung 6-3 Schema einer Waschtrommel

Optional kann die Waschtrommel bei sehr klebrigen Gütern (z.B. Ton) mit einem Läuterwerk ausgerüstet werden. Denkbar ist auch der Einsatz von Mahlkörpern.

6.2.1 Vorversuche Waschen- und Läutern

In mehreren Batch-Versuchen wurde die notwendige Wasch- und Läuterzeit bestimmt.

Dazu wurden Teilproben von 4 kg in eine Trommel gegeben und mit konstanter Drehzahl unterschiedlich lange geläutert.

Im Anschluß wurden die resultierenden Kornverteilungen durch Siebanalyse ermittelt und im RRSB-Diagramm dargestellt. Als Referenz für die vollständige Auflösung dient die im Vorfeld ermittelte Sieblinie B (siehe auch Abbildung 6-1)

Es wurden insgesamt 8 Versuche mit Verweilzeiten von 2:00 / 2:30 / 3:00 / 3:30 / 4:00 / 4:30 / 5:00 / 5:30 min. durchgeführt.

Die resultierenden Sieblinien sind in nachfolgender Abbildung wiedergegeben.

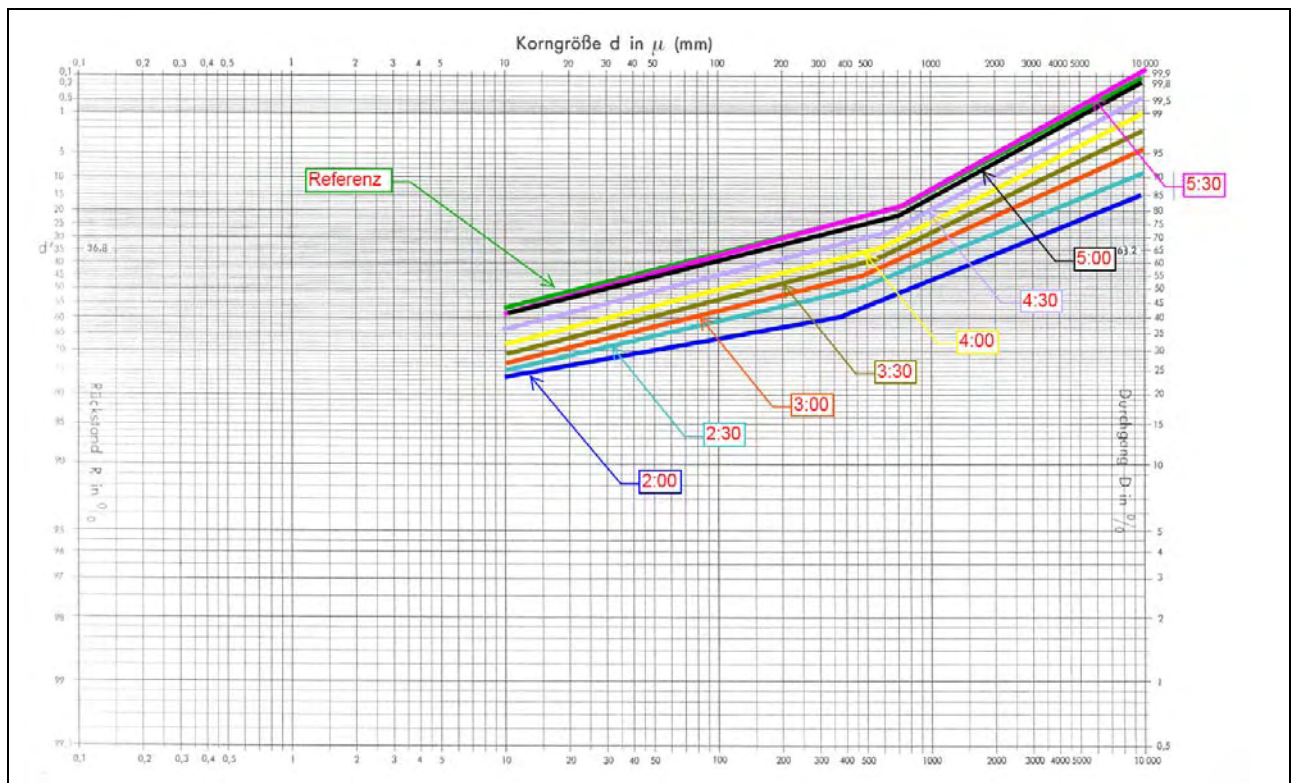


Abbildung 6-4 Sieblinien der durchgeführten Batch-Versuche WLT

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Verweilzeit von 5:00 – 5:30 Minuten in der Waschtrommel zu dem gewünschten Ergebnis führt.

In einem anschließenden Großversuch wurde eine Pilotanlage im Technikum der AKW A+V aufgebaut und die aus der Tschechei übersandte Probe aufbereitet.

Die wesentlichen Komponenten der benutzten Pilotanlage sind:

- Aufgabesilo mit Vibrorinne;
- Wasch- und Läutertrommel;
- Klassiersieb;
- Hydrozyklonstation zur Grobklassierung;
- Hydrozyklonstation zur Feinklassierung;
- Entwässerungssieb;
- Eindicker.

6.3 Versuche in der Pilotanlage

Die im Technikum der AKW A+V aufgebaute Pilotanlage wurde zur Ermittlung der für eine Anlagenplanung notwendigen Prozeßdaten mit einer umfangreichen Messtechnik ausgestattet. Dazu zählen eine Bandwaage für die Aufgabe und einen Durchflußmesser für die Trübestrome. Zusätzlich wurden die unterschiedlichen Massen- und Volumenströme händisch beprobt und in einem Fließbild zusammengefasst.

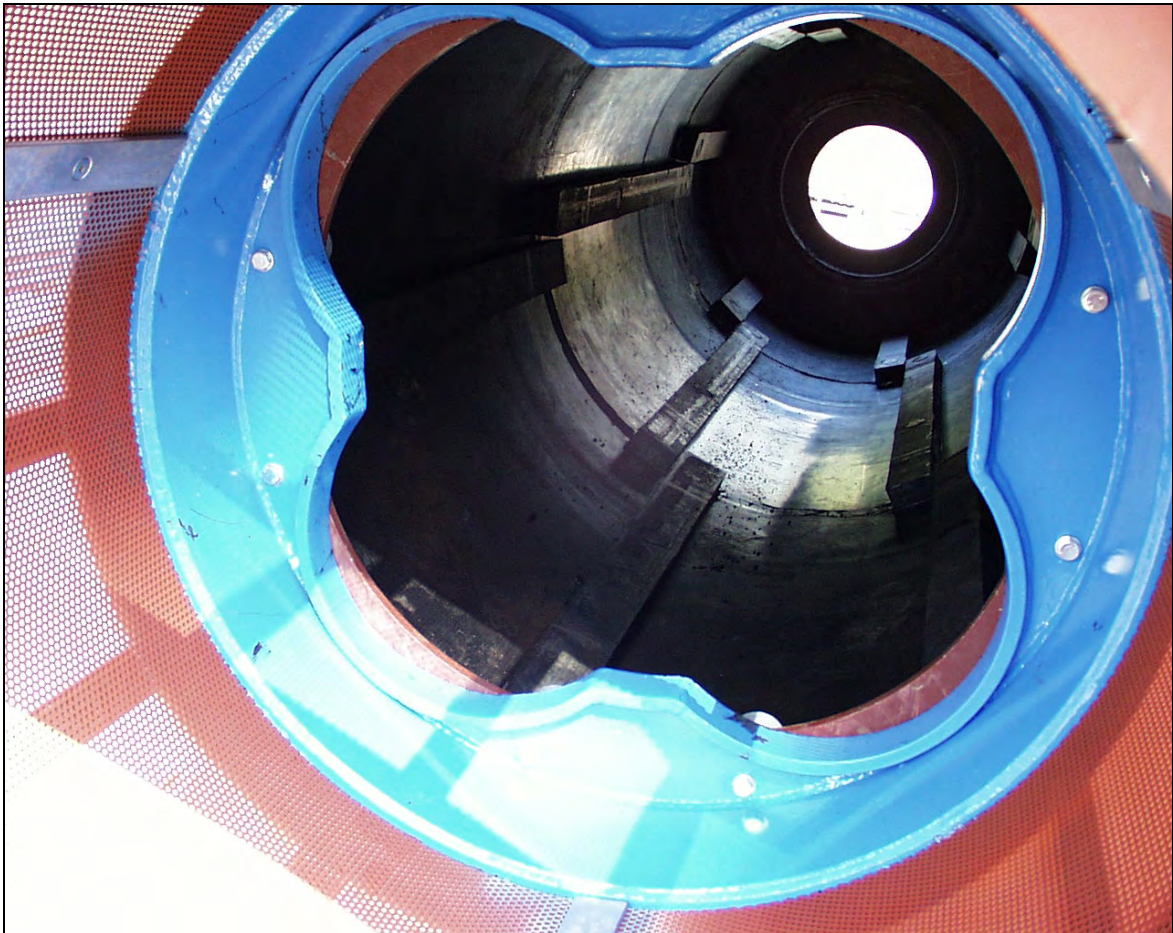


Abbildung 6-5 Blick in eine Waschtrommel (WLT 125/375)

6.3.1 Waschtrommel Pilotanlage

Für die Versuche wurde die Technikums-Waschtrommel mit folgenden Kenngrößen genutzt.

- Durchmesser 600mm
- Länge 2000mm
- Umdrehungszahl 24 U/min.

Nachfolgende Abbildung zeigt die verwendete WLT.



Abbildung 6-6 Technikums-Waschtrommel

Versuchsergebnisse WLT – Versuch:

| | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| Restfeuchte: | 19 % |
| Aufgabe: | 1000 kg/h |
| Wasserzugabe: | 0,9 m ³ /h |
| Volumenstrom: | 1,483 m ³ /h |
| Feststoffkonzentration (errechnet): | 674 g/l |
| Verweilzeit: | 5,26 Min. |



| | |
|---------------------------------|------------|
| Feststoffkonzentration 5 Min.: | 422,3 g/l |
| Feststoffkonzentration 10 Min.: | 1050,2 g/l |
| Feststoffkonzentration 15 Min.: | 953,4 g/l |

Das in der Waschtrommel aufgelöste Material wurde anschließend mit einem Sieb bei 2 mm klassiert und in einem Flachbodenhydrozyklon RWB 5618 (Ø 250mm) mit einem Trennschnitt von etwa 90µm weiter in Fein- und Grobgut aufgeteilt.

Da die Pigmente in den feinen Kornklassen angereichert sind, wurde der Hydrozyklonüberlauf mit einem 50mm Zyklon, Typ RWS 105 II/E nachklassiert.

6.3.2 Zyklonversuche

| | |
|-------------------------|-------------------|
| Aufgabe | Fraktion: < 90 µm |
| Zyklontyp | RWS 105 II/E |
| Druck [bar] | 3,0 |
| <u>Feststoffgehalte</u> | |
| Zulauf [g/l] | 159,3 |
| Überlauf [g/l] | 144,9 |
| Unterlauf [g/l] | 404,1 |
| Abscheidegrad [%] | 14,1 |
| Volumensplitt [%] | 94,4 |

6.3.3 Aufbereitungstechnische Versuche mit Ocker

Die abschließenden aufbereitungstechnischen Versuche wurden analog zu den Proben mit Bolus durchgeführt. Der einzige Unterschied ergibt sich aus der Wahl der letzten Hydrozyklonstufe. Um einen noch feineren Trennschnitt zu erzielen wurde der neu entwickelte 35mm Hydrozyklon RWS 75 genutzt.

Da die Herstellung einer größeren Menge an Produkt (Pigmente) für die Untersuchung der technischen Verwendung in unterschiedlichen Industrien das Hauptziel der Pilotversuche war, wurde auf eine umfangreiche Darstellung der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung verzichtet.

Nachfolgend ist ein Fließbild einer Aufbereitungsanlage für Pigmente mit den zu erwartenden durchschnittlichen Massen- und Volumenströmen dargestellt.



6.4 Fließbild der Semimobilen Aufbereitung für Pigmente

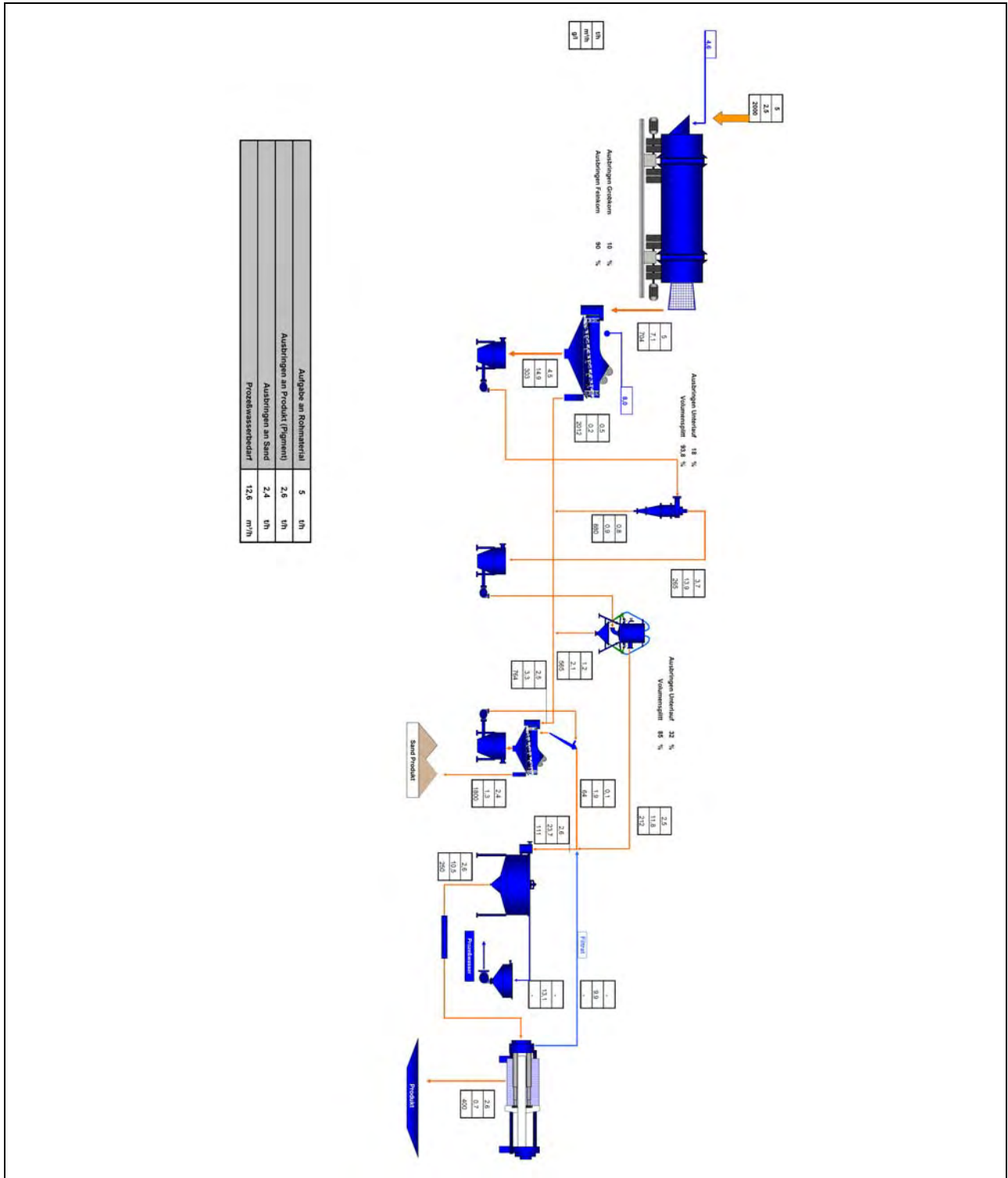


Abbildung 6-7 Fließbild mit durchschnittlichen Prozeßdaten



7 Chemische, mineralogische und physikalisch-technische Kennwerte der anorganischen Pigmente und deren Bestimmung

7.1 Allgemeine Rohstoffeigenschaften der natürlich vorkommenden Farbpigmente

Die wirtschaftliche Bedeutung der natürlichen, mineralischen Farbpigmente ist seit Jahrzehnten zugunsten der synthetisch hergestellten rückläufig. Die Qualität der natürlichen mineralischen Pigmenten kann nicht den hohen Reinheitsgrad der synthetischen Produkten erreichen, bietet jedoch in vielen Bereichen durch ihre chemische Stabilität, Wetter- und Farbbeständigkeit als naturechtes Produkt durchaus gewisse Vorteile.

Die Verwendung von natürlichen Eisenoxidpigmenten ist regional sehr unterschiedlich. In den USA finden sie meist als Grundierungen, Schiffsfarben und Hausanstriche Verwendung. In Europa dominiert der Baustoffsektor, seltener im Bereich der Farben und Lacke. Eine Zusammenstellung der Verwendungsmöglichkeiten ist in der Tabelle 7/1.

Tabelle 7-1: Verwendung von natürlichen und synthetischen Pigmenten in Europa und USA in Prozent (Büchel 1999; Potter 2004)

| | Westeuropa Allg. ca.1995 | USA natürliche 1999 | USA Farberden 2000 | USA Synthetische 1999 | USA Eisenoxide 2000 |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Farben und Lacke, Beschichtungen | 30 | 15 | 12 | 29 | 31 |
| Baustoffeinfärbungen | 64 | 20 | 23 | -x) | -x) |
| Keramik, Kunststoffe, Papier, Glas | 4 | -x) | -x) | 11 | 10 |
| Gießereisande | -x) | 15 | -x) | -x) | -x) |
| Sonstige | 2 | 50 | 65 | 60 | 50 |

x) in Sonstige enthalten

Für die Qualität der natürlichen Pigmente sind die Art der Verunreinigungen, die Korngrößenverteilung, welche für Farbton und Farbstärke entscheidend ist, sowie die Mahlfineinheit, wichtig. Der Farbton wird durch die Korngröße bestimmt. Das maximale Streuvermögen erreichen Eisenoxidpigmente bei Korngrößen von etwa 0,2µm. Zu größeren und kleineren Körnungen nimmt das Deckvermögen ab. Unterhalb von 0,01µm verschwindet das Streuvermögen völlig, die Pigmente ergeben eine transparente Einfärbung.

Im allgemeinen sind die geringere Reinheit und die breitere Korngrößenverteilung der Hauptgrund für größere Varianzen in den relevanten physikalischen Eigenschaften verglichen mit den synthetischen Pigmenten. Die natürlichen Pigmente weisen jedoch oft eine bessere Deckfähigkeit, Dauerhaftigkeit und Wetterbeständigkeit auf.



Genauere Angaben über Produktionsmengen natürlicher wie auch synthetischer Pigmente sind schwer zugänglich und nur teilweise zu ermitteln. Die natürlichen mineralischen Pigmente werden heute hauptsächlich in Indien, Spanien, USA, Frankreich, Italien, Zypern und Iran gefördert. In Europa sind die natürlichen Pigmente auf Grund von geringeren Vorratsmengen in den bekannten Lagerstätten sowie höheren Abbau – und Gewinnungskosten von den synthetischen Pigmenten verdrängt worden. In Frankreich ist die bekannteste Gewinnung von Farberden bei Roussillon von 40 000 t/a Anfang des zwanzigsten Jahrhundert bis auf nur 1000 t/a gesunken.

Tabelle 7-2 Geschätzte Weltförderung (t/a) von mineralischen Pigmenten in den Jahren 2001 bis 2005 (Potter, M.J.: Miner. Yearbook 2006)

| | 2001 | 2002 | 2003 | 2004 | 2005 |
|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Austria | 5.000 | 5.000 | 5.000 | 4.000 | 4.000 |
| Brazil | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 | 2.000 |
| Cyprus | 7.800 | 8.200 | 11.000 | 12.000 | 12.000 |
| France | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 | 1.000 |
| Germany | 400 | 419 | 429 | 400 | 400 |
| Honduras | 70.000 | 71.000 | 71.000 | 71.000 | 71.000 |
| India | 355.000 | 360.000 | 365.000 | 360.000 | 360.000 |
| Iran | 1.000 | 2.300 | 2.300 | 2.500 | 2.500 |
| Italy | 500 | 500 | 500 | 500 | 500 |
| Pakistan | 4.800 | 4.500 | 4.500 | 4.500 | 4.500 |
| Paraguay | 300 | 300 | 250 | 250 | 250 |
| South Africa | 852 | 252 | 764 | 512 | 555 |
| Spain | 87.000 | 80.000 | 80.000 | 75.000 | 75.000 |
| United States | 61.500 | W | W | W | W |

W – keine Angaben

Auf Basis der bereits durchgeführten, umfangreichen geologischen Prospektion wurden in ausgewählten Bereichen der untersuchten Pigmentvorkommen mittels Bohrungen und Schürfungen Proben genommen. Diese Bolus- und Ockerproben wurden bei der TU Ostrava mineralogisch und chemisch untersucht und anschließend verschiedenen physikalischen und aufbereitungstechnischen Untersuchungen und Versuchen unterzogen.

Die Ergebnisse der mineralogischen Untersuchungen an Bolus – und Ockerproben des Vorkommen Hořenec sind in der nachfolgenden Tabelle 7-3 aufgeführt.

**Tabelle 7-3 Mineralogische Zusammensetzung der Bolus- und Ockerproben**

| Lagerstätte Hořenec | Mineralogische Zusammensetzung | |
|---|--------------------------------------|-------------------|
| | Bolus | Ocker |
| Hämatit Fe ₂ O ₃ | 11 – 37 Gew.-% | 5 – 23 Gew.-% |
| Goethit FeOOH | 9 – 17% o. Siderit FeCO ₃ | 26 – 56 Gew.-% |
| Kaolinit Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O | 45 – 73 Gew.-%. | 13 – 56 Gew.-% |
| Anatas TiO ₂ | 5 -18 Gew.-% | 6 – 13 Gew.-% |
| Korngröße d50 | 15,18 – 81,99 µm | 17,83 – 75,65 µm |
| Korngröße d90 | 100,30 – 211,12 µm | 59,93 – 255,37 µm |

Die Ergebnisse der aufbereitungstechnischen Untersuchungen und Versuche wurden bereits dokumentiert. Die Aufbereitung der angelieferten Rohproben bestand aus Aufschlämmen und Läutern in einer Waschtrommel und anschließender Trennung im Hydrozyklon. Die bereits aufbereiteten Pigmentproben wurden für verschiedene Untersuchungen und Versuche vorbereitet und auf deren Eignung zur Herstellung von Anstrichfarben, zum Einfärben von Baustoff- und Kunststoffprodukten getestet.

7.1.1 Rohstoffanforderungen an die natürlichen mineralischen Pigmenten

Die Ermittlung der mineralogischen, chemischen und physikalischen Grunddaten und die Charakterisierung der der Pigmente aus der Sicht erforderlichen Eigenschaften für die potentiellen Verwendungsarten, waren für die Wahl der nachfolgenden Untersuchungen und Versuche maßgebend.

Die natürlichen Pigmente werden heute hauptsächlich für die folgenden Verwendungszwecke genutzt:

- für Farben und Beschichtungen;
- für Lacke und Anstrichfarben;
- als Farb- und Füllstoffe für Kunststoffe;
- als Farbstoffe für Betonprodukte, Zement, Mörtel;
- keramische Industrie.

Die hohen Anforderungen der Farb-, Lack- und Baustoffindustrie erfordern bei der Verwendung von natürlichen mineralischen Pigmenten gezielte Ermittlung und Bestimmung der geforderten Richtwerte wie Korngröße und Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche, Farbe und Farbstärke, Farbbeständigkeit und Deckvermögen, Ölzahl, wasserlösliche Stoffe und Schwermetallgehalte.

Die allgemeinen Rohstoffanforderungen an natürliche mineralische Pigmente bzw. Farberden sind der nachfolgenden Tabelle 7/6 zusammengestellt.



Tabelle 7-4 Allgemeine Rohstoffanforderungen an aufbereitete natürliche Farberden (Harben, P.W.; 2002)

| <u>Chemische Zusammensetzung</u> | Farberden | | |
|--|--|---------------|---------------|
| | rot | gelb | braun |
| | Gew. % | Gew. % | Gew. % |
| Fe₂O₃ Kategorie A | bis 95 | > 83 | > 87 |
| Kategorie B | > 70 | > 70 | > 70 |
| Kategorie C | > 50 | > 50 | > 30 / > 38 |
| Kategorie D | > 10 | > 17 | - |
| MnO ₂ | < 0,1 | < 1 | > 5 / > 10 |
| wasserlösliche Salze | < 0,5 | < 0,4 / < 0,5 | < 0,4 / < 0,8 |
| GV | < 10 | < 10 / < 15 | < 10 / < 15 |
| Schwermetalle | In Farbzusatz für Tierfutter, pharmazeut. Produkte, Kosmetika | | |
| As | < 5 / < 3 ppm | | |
| Pb | < 20 / < 10 ppm | | |
| Hg | < 3 / < 3 ppm | | |
| Physikalisch-techn. | Kennwerte | | |
| Partikelgröße | | | |
| - durchschnittliche µm | 2 | 2 | 2 |
| - Bereiche µm | 0,3 - 15 | 0,2 - 40 | 0,1 - 7 |
| Ölzahl (g/100g) | > 13 / > 17 | > 20 | > 20 |
| Spez. Oberfläche BET (m ² /g) | 4 - 8 | 15 | 80 - 100 |

Tabelle 7-5 Chemische und physikalisch-technische Kennwerte von natürlichen Farberden (Handelsprodukte)

| Chemische Zusammensetzung Gew.-% | Hämatit, Persisch Rot Hormuz | Hämatit spanisch Rot | Goethit, Ocker USA | Goethit, Ocker Frankreich | Umbrä Zypern |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------|-------------------|
| Chem. Zusammensetzung | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 73,0 | 85,0 | 50,0 | 20,0 | 45,0 |
| SiO ₂ | 21,0 | 6,5 | 14,0 | 50,0 | Haupt-Al-Silikate |
| Al ₂ O ₃ | 3,0 | 1,0 | 6,0 | 18,0 | 11,0 |
| MnO ₂ | 0,06 | - | 0,62 | - | |
| GV bei 1 000°C | 2,50 | 3,00 | 9,00 | 9,00 | 10 - 15 |
| H ₂ O- lösliche Salze | < 3,0 | 1 - 2 | 0,50 | - | 0,8 |
| Phys.-techn. Kennwerte | | | | | grün |
| Farbe | hell rot | hell rot | braun/gelb | matt gelb | braun |
| Korngröße | | | | | |
| Korngrößenbereich µm, 10 - 90 Gew.-% | 0,3 - 7 | 0,25 - 15 | 0,2 - 15 | 0,2 - 40 | 0,6 - 7 |
| Spez. Oberfläche (m ² /g) | 4,7 | 5,8 | 15,4 | - | 101,7 |
| Dichte (g/cm ³) | 4,35 | 4,67 | 3,47 | 2,88 | 3,24 |
| Ölzahl (g/100g) | 13 | 17 | 24 | 32 | 44 |



Nur Eisenoxide, die frei von den Farbton beeinträchtigenden Verunreinigungen sind, finden Verwendung als Pigmente. Der Hämatit-Gehalt ist das entscheidende Maß für die Bolus- und der Goethit-Gehalt für die Ocker-Farberden.

Im Vergleich zu den Rohstoffkennwerten der natürlichen mineralischen Pigmente, in der Tabelle 7-5, sind in der nachfolgenden Tabelle 7-6 die typischen Kennwerte der synthetischen Eisenoxidpigmente aufgeführt.

**Tabelle 7-6 Charakteristische Kennwerte von synthetischen Pigmenten
(Podolsky,G.&Keller,D.P.; 1994)**

| | Hämatit ¹ | Hämatit ² | Hämatit ³ | Goethit ¹ | Goethit ⁰ |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Chemische Zusammensetzung Gew.-% | | | | | |
| Fe ₂ O ₃ | 99,5 | 98,0 | 97,5 | 87,0 | 86,5 |
| SiO ₂ | 0,03 | 0,06 | 0,10 | 0,05 | - |
| Al ₂ O ₃ | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,04 | (2,0) |
| Mn | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,05 | - |
| GV(1 000°C) | 0,20 | 1,50 | 0,70 | 11,0 | 12,5 |
| Wasserlösliche Salze | 0,10 | 0,10 | 1,00 | 0,15 | 0,30 |
| Farbe | hellrot | dunkelrot | gelbrot | hellgelb | gelb |
| Physikal.- techn. Kennwerte | | | | | |
| Korngrößenbereich (µm) | 0,1 – 1 | 0,5 – 1,5 | 0,5 – 1 | 0,1 – 0,4 | 0,2 |
| Spez.Oberfläche BET(m ² /g) | 10,0 | 3,7 | 9,1 | 15,2 | - |
| Dichte (g/cm ³) | 5,15 | 4,9 | 4,9 | 4,03 | 3,97 |
| Ölzahl (g/100g) | 24 | 22 | 48 | 55 | 42 |

Herstellungsverfahren:

- ⁰) org.Reduktion;
- ¹) Zersetzung von FeSO₄;
- ²)chem.gefällt;
- ³)Calcination von Fe₃O₄

Die in den obigen Tabellen zusammengestellten Rohstoffanforderungen (Richtwerte) der natürlichen und synthetischen Pigmente dienen als Richtschnur bei der Vorbereitung der Voruntersuchungen und Versuche mit den aufbereiteten Bolus- und Ockerproben aus den nordböhmischem Vorkommen.

Ziel des Forschungsvorhabens ist die Aufbereitung der Rohstoffe aus den nordböhmischem Pigmentlagerstätten um Ausgangsprodukte für die weitere Verwendungszwecke dieser Pigmente zu erhalten. Die Überprüfung der Eignung



und Verwendbarkeit dieser Rohstoffe für die Herstellung von antikorrosiven Anstrichfarben, für die Baustoffeinfärbung (Beton, Zement, Mörtel) und Kunststoffeinfärbung wurden anschließend in den Technischen Versuchslabors in Pardubice und Ostrava durchgeführt.



8 Verwendung der natürlichen mineralischen Pigmente

Um die aufbereiteten Farbpigmente der Bolus- und Ockerproben auf die industrielle Verwendbarkeit zu überprüfen wurden nachfolgend aufgeführte Testreihen durchgeführt.

Die untersuchten Anwendungsgebiete waren

- Anstrichfarben,
- Wasserlösliche Farbsysteme,
- Baustoffprodukte,
- Farben zur Kunststoffeinfärbung.

8.1 Versuche zur Herstellung von Anstrichfarben

Anstrichstoffe bestehen aus flüssigen bis pastenförmigen Stoffen oder Gemischen, die auf Oberflächen aufgetragen einen physikalisch oder chemisch trocknenden Anstrich ergeben. Ein Anstrichstoff besteht aus Bindemittel, Farbmittel bzw. Pigment, Füllstoff, Lösungsmittel, sowie ev. Zusatzstoffe wie Verdickungsmittel, Dispergiermittel und Konservierungsmittel. Die Anstrichstoffe werden nach ihren filmbildenden Bindemitteln in Lacke, Dispergierungsfarben und Flüssig – Putze unterteilt.

Bei der Verwendung von Pigmenten zur Herstellung von Anstrichfarben und Lacken ist neben ihrer chemischen Zusammensetzung, siehe in Tabellen 7/8 und 7/9, auch ihre physikalische Beschaffenheit maßgebend. Dazu zählen:

- Korngröße- und Korngrößenverteilung;
- spezifische Oberfläche;
- Kristallform;
- Agglomeration;
- Dichte;
- Sedimentationseigenschaften;
- Dispergierbarkeit;
- Ölzahl;
- Deckfähigkeit;
- Farb-, Licht-, Wetter, und Lösemittlechtheit;
- Temperatur- und Wetterbeständigkeit.

Um die Proben zu bewerten, wurden die ausgewählten Bolus und Ocker Proben mineralogisch und chemisch untersucht, aufbereitet und für die Kornklasse <10µm



wurde das Forschungsinstitut der chemisch-technologischen Fakultät der Universität Pardubice mit der Durchführung lackiertechnologischer Untersuchungen beauftragt.

In diesen Untersuchungen sollte die Eignung der Bolus – und Ockerpigmente zur Herstellung von Epoxid-Antikorrosivfarben mit hohem Trockensubstanzgehalt untersucht werden.

Um die Eignung der aufbereiteten Rohstoffe Bolus und Ocker aus der Lagerstätte Hořenec als Farbpigmente für die Herstellung von antikorrosive Anstrichfarben besser bewerten zu können, wurden die Untersuchungen als Vergleichsversuche mit synthetischem Fepren TD 202 für Bolus und mit Bayferrox 943 für Ocker durchgeführt.

Fepren TD ist ein sehr fein gemahlene Pigment, mit sehr guten Dispergiereigenschaft, Farbechtheit, gutes Deckvermögen, Wetterecht und Temperaturbeständig bis 800°C. Geeignet für Anstrichfarben, aber auch für Kunststoffeinfärben etc.

Die nachfolgenden Ergebnisse der Laboruntersuchungen sollen die Qualität des natürlichen mineralischen Pigmentes dem synthetisch hergestellten gegenüberstellen.

In den folgenden Tabellen 7/9 – 7/15 sind die Ergebnisse der Bewertung von Zweikomponenten Epoxid antikorrosiven Anstrichfarben mit hohem Trockensubstanzgehalt angegeben, die auf Basis von Fepren 202, Hersteller Precheza, Přeřov und auf Basis von Bolus hergestellt werden.

In den Tabellen 7/16 – 7/21 sind die Untersuchungsergebnisse der Zweikomponenten, schnelltrocknenden antikorrosive Epoxidanstrichfarben hergestellt auf der Basis Ocker und Bayferrox 943.

8.1.1 Die Probenvorbereitung der Anstrichstoffe für die Versuche und die Bewertungsmethodik gemäß den DIN EN ISO Normen

Für die Bewertung der aus den Pigmenten Bolus und Ocker hergestellten Anstrichstoffe, die Vorbereitung von Anstrichfilme und deren Charakterisierung wurden alle Versuche und Untersuchungen gemäß den zuständigen ČSN bzw. EN ISO Normen durchgeführt.

Folgende Prüfverfahren für Beschichtungsstoffe wurden gemäß der EN Norm durchgeführt:

- | | |
|-------------|--|
| EN ISO 3251 | Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Anteilen in Beschichtungsstoffen, Lacken, Anstrichfarben und Bindemitteln |
| EN ISO 2431 | Bestimmung der Auslaufzeit im Auslaufbecher Ford, mit Auslaufdüse Ø 6mm, bei 23°C |
| EN ISO 1513 | Probenvorbereitung /Anstrichfilme für weitere Prüfungen |



| | |
|-------------|---|
| EN ISO 2808 | Schichtdickemessung der Anstrichfilme. An Glasplatten wird die Anstrichfilmdicke mit Dreipunktindikator bestimmt. Bei Stahlblechen mit elektromagnetischen Dickmesser „Minitest 4100, Fa. Electropysik“ |
| EN ISO 1517 | Prüfung auf Oberflächentrocknung; Glasperlenverfahren |
| EN ISO 3678 | Prüfung auf Abdruckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit der Beschichtung aus Lacken, Anstrichstoffen gegen das Eindringen einer Nylongaze unter einer festgelegten Belastung/Zeitdauer |
| EN ISO 1522 | Prüfung der Anstrichhärte durch Pendeldornprüfung, „Pendeltyp Persoz „ |
| ČSN 67 3075 | (DIN 55 550–18) Schnelle Methode zur Prüfung der Oberflächenhärte von hochpigmentierten Anstrichen sog. Bleistift- bzw. Ritzhärteverfahren, Fa. ERICHSEN |
| EN ISO 1519 | Widerstand der Anstriche bei Biegen, Dornbiegeprüfung- Beschichtete Probestreifen werde mit definierten Geschwindigkeit um Zylinder unterschiedlicher Durchmesser gebogen |
| EN ISO 1520 | Tiefungsprüfung – Prüfung des Umformverhalten der Beschichtungen |
| EN ISO 2409 | Prüfung der Haftung der Anstriche, Gitterschnittprüfung |
| ASTM D 4252 | Standard Test Methode für die Messung der MEK Widerstand von Grundierungen- Lösungsmittel- RUB- Technik |
| EN ISO 5033 | Farbmessung nach Dreibereichsverfahren – Messung mit spektralen Eigenschaften, Fa. BYK – Farb- und Glanzmessung mit einem Gerät |
| EN ISO 2813 | Glanzgrademessung – Bestimmung des Reflektometerwertes von Beschichtungen, Fa. BYK |

8.1.2 Untersuchungsergebnisse mit Bolus

Die Bolusproben wurden in einer Laborkugelmühle auf 80% unter 100µm gemahlen und anschließend in einem 60 mm Hydrozyklon getrennt und analysiert, siehe in der Tabelle 7/9. Das Referenzmaterial Fepren TD 202, ISO 1248 Klassifikation A I2a, chemische Zusammensetzung $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ist ein feinst gemahlener Pigment, sehr gut dispergierbar, wetterfest und Temperaturbeständig, geeignet für Anstrichfarben, Lacke und zum einfärben von Baustoffen und Kunststoffen. Der Qualitätsvergleich mit dem Bolus aus der Lagerstätte Hořenec soll die Eignung dieses mineralischen Pigments für ähnliche Verwendungszwecke wie Fepren aufzeigen.

Mit Hilfe des Grindometers wurde Reibungsfeinheit bestimmt. Mit Grindometer wird die Körnigkeit einer Pigmentpräparation d.h Paste oder eines Lackes gemessen. Die



Messung des Pigmentausreibgrades wird nach DIN 53 203 bzw. DIN EN 21 524 und ISO 1524 durchgeführt.

Die von Fepren TD 202 zubereitete Anstrichfarbe wurde auf Feinheit von 20µm gerieben und die aus Bolus zubereitete Anstrichmasse auf Feinheit von 35 µm

Tabelle 8-1 Basis für Zweikomponenten Epoxid-Antikorrosiven Anstrichfarben Bolus und Fepren TD 202

| | Bolus | Fepren TD 202 |
|---|---------------------|----------------------|
| Farbe | rotbraun | Rotbraun |
| Dichte (g/cm ³) | 3,048 | 4,9 |
| Fe ₂ O ₃ - Gehalt (%) | 36,08 | 97,0 |
| Ölverbrauch (g/100g) | 34,88 | 30 |
| Durchschn. Korngröße µm | 7,54 | - |
| Siebbest | 35 µm(max. %): 0,21 | 45 µm(max. %): 0,08 |

In der Tabelle 8-1 sind die Kennwerte der bei den Untersuchungen verwendeten Materialien Bolus und Fepren TD 202.

Die Bestimmung der Ausflusszeit mit Hilfe des Ford-Bechers, mit Düsendurchmesser 6 mm, Temperatur 23°C, für die Proben Bolus und Fepren 202 ist in der Tabelle 8-2 zusammengestellt.

Tabelle 8-2 Bestimmung der Ausflusszeit mit Hilfe des Ford-Bechers

| Pigment | Ausflusszeit (s) | Gehalt an leichtflüchtigen Anteilen in 1.Komponente der Anstrichfarbe (Masse %) |
|----------------|-------------------------|--|
| Fepren TD 202 | 61 | 85 |
| Bolus | 105 | 78 |

Die Trocknung der Anstrichmassen wurde gemäß der tschechischen Normen ČSN EN ISO 1517 und 3678 durchgeführt und ist in der Tabelle 8-3 zusammengefasst.

Tabelle 8-3 Trocknung von Epoxid-antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202

| Pigment | Oberflächige Trocknung (Stunde) | Trocknung auf | | | | Dicke (µm) |
|---------------|---------------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|------------|
| | | 20g Stunde | 20g Stunde | 500g Stunde | 1000g Stunde | |
| Fepren TD 202 | 2,6 | 4,5 | 5,25 | 6,5 | 9 | 150 |
| Bolus | 2,8 | 4,5 | 5,25 | 6,5 | 9 | 150 |

Die Ergebnisse der Härteuntersuchungen sind in der Tabelle 8-4 dargestellt.



Tabelle 8-4 Härte durch Pendel bei Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202, in Abhängigkeit vom Filmlalter. Bestimmt nach 1 bis 28 Tagen.

| Pigment | Härte durch Pendel nach Tagen (%) | | | | Dicke (µm) |
|---------------|-----------------------------------|------|------|------|------------|
| | 1 | 7 | 14 | 28 | |
| Fepren TD 202 | 21,1 | 37,3 | 43,4 | 50,0 | 160 |
| Bolus | 23,6 | 42,3 | 45,5 | 51,1 | 150 |

Tabelle 8-5 Physikalisch – mechanische Eigenschaften von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202.

| Pigment | Härte des Stiftes | | Schlag (cm) | | Beugung (mm) | | Abteufen (mm) | | Abteufen (mm) | |
|--------------|-------------------|----|-------------|--------|--------------|----|---------------|-----|---------------|----|
| | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 |
| Fepren TD202 | 14 | - | < 5/20 | < 5/15 | 15 | 15 | 0,4 | 0,3 | 0 | 0 |
| Bolus | 14 | - | < 5/20 | < 5/15 | 15 | 15 | 0,4 | 0,3 | 0 | 0 |

Die Untersuchungen fanden nach 7 und 28 Tagen seit der Filmvorbereitung statt. Die Filmdicke betrug $120 \pm 15 \mu\text{m}$.

Tabelle 8-6 Standfestigkeit des Methyl- Ethyl- Ketons (MEK Test) bei der Epoxid antikorrosiven Anstrichmasse mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Fepren TD202 und Bolus

| Pigment | MEK Test Nach 1 Monat (S) | Dicke (µm) |
|---------------|---------------------------|------------|
| Fepren TD 202 | > 600 | 130 |
| Bolus | > 600 | 120 |

Tabelle 8-7 Optische Eigenschaften der Anstrichfilme von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Fepren TD 202 und Bolus. Glanz bei 60°C und Farbkoordinate L, a, b.

| Pigment | Glanz bei 60°C | | L | | a | | B | |
|-----------|----------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 7T | 28T | 7T | 28T | 7T | 28T | 7T | 28T |
| Fepren TD | 87,4 | 82,2 | 27,19 | 27,20 | 30,73 | 30,65 | 24,00 | 23,81 |
| Bolus | 92,6 | 87,4 | 29,75 | 29,71 | 28,03 | 23,56 | 23,56 | 23,38 |



8.1.2.1 Bewertung

Die in den Tabellen 8-1 bis 8-7 dokumentierten Untersuchungsergebnisse der Qualitätstest von Fepren TD 202 im Vergleich zum Bolusmaterial haben bestätigt, dass das aufbereitete Pigment vergleichbar gute Eigenschaften wie das synthetische Pigment aufweist.

Ein Unterschied liegt in der höheren Viskosität der Anstrichmasse mit dem Bolus-Pigment, was eine längere Ausflusszeit bedeutet. Dies wird auf die größere spezifische Oberfläche des verwendeten Pigments Bolus zurückgeführt.

Die grundlegenden lakierspezifischen, technologischen Eigenschaften werden bei der Verwendung des Boluspigments für Anstrichfarbe nicht beeinflusst. Auch die weiteren Testuntersuchungen zeigten fast gleiche Werte für den Trocknungsverlauf, für die Anstrichhärte, für das Haftvermögen sowie für die Beständigkeit gegen Methyl-Ethyl-Keton, was Rückschlüsse auf die Dichte des Polymernetzes zulässt.

Nur bei den optischen Eigenschaften der Anstriche, hergestellt aus dem Boluspigment, konnten geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Dieses hat jedoch keinen Einfluss auf die Schutzfunktion der Anstriche.

Für die Überprüfung der Verwendbarkeit des Boluspigments bei Anstrichstoffen für metallische Oberflächen wurde ein wasserlösliches System auf der Basis der Bindemittel Styren-Acrylat Dispersion Acronal S760 hergestellt (Hersteller BASF). Acronal S760 ist eine wässrige Dispersion eines Copolymers die mit Wasser mischbar ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen die Eignung des Boluspigments für diese Verwendungszwecke.

8.1.3 Definitionen

Ölzahl – Ölvolumen in cm³, welches nötig ist, um 100 g Trockenfarbe zu steifer Paste zu verarbeiten. Da die mineralischen Pigmente für die Verwendung mit sog. Bindemitteln vermischt werden, ist auch deren Konzentration im Bindemittel von Bedeutung.

Die Lichtechtheit beschreibt die Farbtonbeständigkeit gegenüber dem Einfluss von Licht, respektive UV-Strahlung. Die Skala der Lichtechtheit reicht von 1 – 8 d.h. 1 von sehr gering bis 8 hervorragend.

Die Wetterechtheit unter dem Einfluss von Außenbedingungen wie Feuchtigkeit, Sonnenlicht, regen, Temperaturschwankungen etc. Die mineralischen Pigmente sind Licht- und Wetterbeständig.



8.1.4 Untersuchungsergebnisse mit Ocker

Bei der Bewertung der Eignung von Ockerrohstoffen aus der Hořenec Lagerstätte wurden die gleichen Untersuchungen gemäß den EN ISO Normen wie mit den Bolusproben durchgeführt. Die Auflistung der Untersuchungs Normen ist in der Anlage zu finden.

Die Vorbereitung der Anstrichmasse wurde durch die Vermischung der Bindermittel, der Pigmente, der Füllstoffe und Zusätze in einer Laborkugelmühle. In einem rostfreien Gefäß wurden 350 g des Pigmentmassegemisches mit 400 g Glaskugeln mit Durchmesser 1,5mm abgewogen und der Mühle zugeführt. Die Vermahlung und Vermischung erfolgte mit 1100 Umdrehungen/min. über einen Zeitraum von 45 Minuten.

Tabelle 8-8 Basis für Zweikomponenten Epoxid-Antikorrosiven Anstrichfarben Ocker und Bayferrox 943

| | Ocker | Bayferrox 943 |
|---|----------------------------|----------------------|
| Farbe | gelb | gelb |
| Dichte (g/cm ³) | 3,0 | 3,8 |
| Fe ₂ O ₃ - Gehalt (%) | Goethit 24,6/Hämatit 12,9o | 86 – 88 |
| Ölverbrauch (g/100g) | - | 42 |
| Durchschn. Korngröße µm | 7,0 | - |
| Siebrest | 40 µm(max. %) | 45 µm(max. %): 0,05 |

Tabelle 8-9 Trocknung von Epoxid – antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Ocker und Bayferrox 943

| Pigment | Oberflächige Trocknung (Stunde) | Trocknung auf | | | | Dicke (µm) |
|---------------|---------------------------------|---------------|------------|-------------|--------------|------------|
| | | 20g Stunde | 20g Stunde | 500g Stunde | 1000g Stunde | |
| Bayferrox 943 | 3 | 4,2 | 5,25 | 8,5 | 8,5 | 150 |
| Ocker | 3 | 4,5 | 6 | 8,5 | 8,5 | 150 |

Die Ergebnisse der Härteuntersuchungen sind in der Tabelle 7/18 dargestellt.

Tabelle 8-10 Härte durch Pendel bei Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202, in Abhängigkeit vom Filmlalter. Bestimmt nach 1 bis 28 Tagen.

| Pigment | Härte durch Pendel nach Tagen (%) | | | | Dicke (µm) |
|---------------|-----------------------------------|------|------|------|------------|
| | 1 | 7 | 14 | 28 | |
| Bayferrox 943 | 21,1 | 47,3 | 50,0 | 54,4 | 160 |
| Ocker | 23,2 | 48,2 | 50,2 | 55,0 | 150 |



Tabelle 8-11 Physikalisch – mechanische Eigenschaften von Epoxid anti-korrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Ocker und Bayferrox 943.

| Pigment | Härte des Stiftes | | Schlag (cm) | | Beugung (mm) | | Abteufen (mm) | | Abteufen (mm) | |
|---------------|-------------------|-----|-------------|--------|--------------|-----|---------------|-----|---------------|----|
| | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 | 7 | 28 |
| Bayferrox 943 | 14 | >14 | < 5/25 | < 5/20 | >15 | >15 | 0,4 | 0,4 | 0 | 0 |
| Ocker | 14 | >14 | < 5/25 | < 5/20 | >15 | >15 | 0,4 | 0,4 | 0 | 0 |

Die Untersuchungen fanden nach 7 und 28 Tagen seit der Filmvorbereitung. Die Filmdicke beträgt $120 \pm 15 \mu\text{m}$.

Tabelle 8-12 Standfestigkeit des Methyl- Ethyl- Ketons (MEK Test) bei der Epoxid antikorrosiven Anstrichmasse mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bayferrox 943 und Ocker

| Pigment | MEK Test Nach 1 Monat (S) | Dicke (μm) |
|---------------|---------------------------|-------------------------|
| Bayferrox 943 | > 600 | 125 |
| Ocker | > 600 | 115 |

Tabelle 8-13 Optische Eigenschaften der Anstrichfilme von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bayferrox 943 und Ocker. Glanz bei 60°C und Farbkoordinate L, a, b.

| Pigment | Glanz bei 60°C | | L | | a | | B | |
|---------------|----------------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 7T | 28T | 7T | 28T | 7T | 28T | 7T | 28T |
| Bayferrox 943 | 81 | 80 | 47,73 | 47,54 | 22,22 | 22,85 | 50,19 | 49,79 |
| Ocker | 79 | 79 | 30,04 | 29,97 | 24,02 | 24,19 | 23,12 | 23,01 |

8.1.4.1 Bewertung

Die in den Tabellen 8-8 bis 8-13 dokumentierten Untersuchungsergebnisse der Qualitätstest von Bayferrox 943 im Vergleich zum Ockermaterial bestätigen, dass diese vergleichbar gute Eigenschaften wie das synthetische Pigment aufweist. Die Ocker-Anstrichfarbe weist jedoch eine höhere Viskosität auf als Bayferrox 943.

Die grundlegenden lakierspezifischen, technologischen Eigenschaften werden bei der Verwendung des Ockerpigments für Anstrichfarbe nicht beeinflusst. Auch die weiteren Testuntersuchungen zeigten fast gleiche Werte für den Trocknungsverlauf, für die Anstrichhärte, für das Haftvermögen sowie für die Beständigkeit gegen Methyl-Ethyl-Keton.



Nur bei den optischen Eigenschaften der Anstriche, hergestellt aus dem Ockerpigment, konnten geringfügige Unterschiede festgestellt werden. Dies hat jedoch kein Einfluss auf die Schutzfunktion der Anstriche.

8.2 Untersuchungen zur Eignung der aufbereiteten Pigmente für wasserlösliche Farbsysteme

8.2.1 Auf Basis Bolus

Die Eignung der natürlichen mineralischen Pigmente aus der Lagerstätte Hořenec zur Herstellung von Anstrichfarben wurde das wasserlösliche System auf der Basis der Bindemittel Styren – Akrylat – Dispersion (Acronal S760- BASF).

Als Farbton für die Anstrichmasse wurde rotbraun nach der Farbtonkarte RAL 3009/ Oxidrot gewählt, da bei den auf dem Markt vertretenen Anstrichstoffen diese Farbton durch den synthetischen Eisenoxid (Fepren TP 303) erzeugt wird und gehört zu den am meist verwendeten Farbtönen.

Es handelt sich um die Herstellung von Anstrichgrundfarbe V 2102 für Grundanstriche von Stahl- und Metalloberflächen in Milieu C2 und C3 nach EN ISO 12944 – 6, siehe Tabelle 8-14.

Tabelle 8-14 Zusammensetzung der wasserlöslichen Anstrichmasse

| Bestandteile | Gewichtsprozent % |
|----------------------------|-------------------|
| Wasser | 16,3 |
| Dehydran 1293 | 0,2 |
| Butrol 356 | 0,5 |
| Hydroplast A | 0,2 |
| Bentonite SD – 2 | 0,3 |
| Butylglycolacetat | 1,5 |
| Phosphor – Zinn – Dehydrat | 10 |
| Plastorit Micro | 16 |
| Bolus | 10 |
| Acronal S760 | 44 |
| Colacral PU 75 % | 1,0 |

8.2.1.1 Bewertung

Die Untersuchungen haben bestätigt, dass bei der Verwendung der wasserlöslichen Anstrichmassen auf Bolusbasis der Farbton RAL 3012 (Beigerot) wie mit den synthetischen Eisenoxidpigmenten erreicht wurde.

Farbtonkarte RAL (RAL 3009, Hellbezug 8%) charakterisiert die Höhe des Sonderfarbton – Aufschlags, der sich nach dem Hellbezugswert des Farbtons, der in % zum Weißstand angegeben wird, richtet.



8.2.2 Auf Basis Ocker

Ebenfalls getestet wurden Ockerpigmente ebenfalls aus der Lagerstätte Hořenec bei der a.s. SYNPO, Pardubice. Verglichen wurden vorbereitete Epoxid – Anstrichfarben auf der Basis von Ockerpigment, Hořenec und synthetischen Pigment Bayferrox 943, der Firma Lanxess.

Tabelle 8-15 Bayferrox 943, technische Daten:

| Bayferrox 943 | Technische Daten |
|---------------------------|-----------------------|
| Eisenoxidgehalt | 87 % |
| Wasserlösliche Substanzen | 0,5 % |
| Durchschnitt. Korngröße | 0,05 – 0.3 µm |
| Dichte | 3.8 g/cm ³ |
| Farbe | gelb /Index 42(77492) |
| Produktform | Pulver |

Die mineralogische Zusammensetzung und die physikalischen Kennwerte des Ockerrohstoffes und der gemahlene Fraktionen sind in der Tabelle 8-16 zusammengefasst.

Tabelle 8-16 Mineralogische Zusammensetzung des Ockers und Korngrößenverteilung des Roh- und gemahlene Ockers

| Ockerpigment | Kennwerte |
|---|-----------------------|
| Hämatit | 5 – 23 Gew. % |
| Goethit | 26 – 56 Gew. % |
| Kaolinit | 13 – 56 Gew. % |
| Anatas | 6 – 13 Gew. % |
| Wasserlösliche Stoffe | unter 1 Gew. % |
| Dichte | 2,98 g/m ³ |
| Durchschnitt.Korngröße Ockerrohstoff | |
| d ₅₀ | 17, 83 – 75,65 µm |
| d ₉₀ | 59,93 – 255,37 µm |
| Durchschnitt.Korngröße Ocker gemahlen – 2,5 Stunden | |
| d ₅₀ | 2,1 – 2,63 µm |
| d ₉₀ | 12,10 – 13,99 µm |
| Durchschnitt.Korngröße Ocker gemahlen – 7,5 Stunden | |
| d ₅₀ | 0,98 µm |
| d ₉₀ | 6, 82 µm |



8.2.2.1 Bewertung

Die Testergebnisse haben bestätigt, dass sich auch die Ockerpigmente sehr gut für die Herstellung von anorganischen Pulverfarben wie auch von anderen Anstrichmassen für das Einfärben von Beton und Kunststoff eignen.

Bolus- und Ockerpigmente sind in wässrigen wie öligen Bindemitteln beständig, ungiftig und allergiefrei. Gegen Licht, Wärme, Feuchtigkeit und Chemikalien sind sie als natürliche mineralische Pigmente weitgehend unempfindlich. Sie sind alkali- und säurefest und besitzen ein gutes Farbvermögen und eine gute Deckfähigkeit.

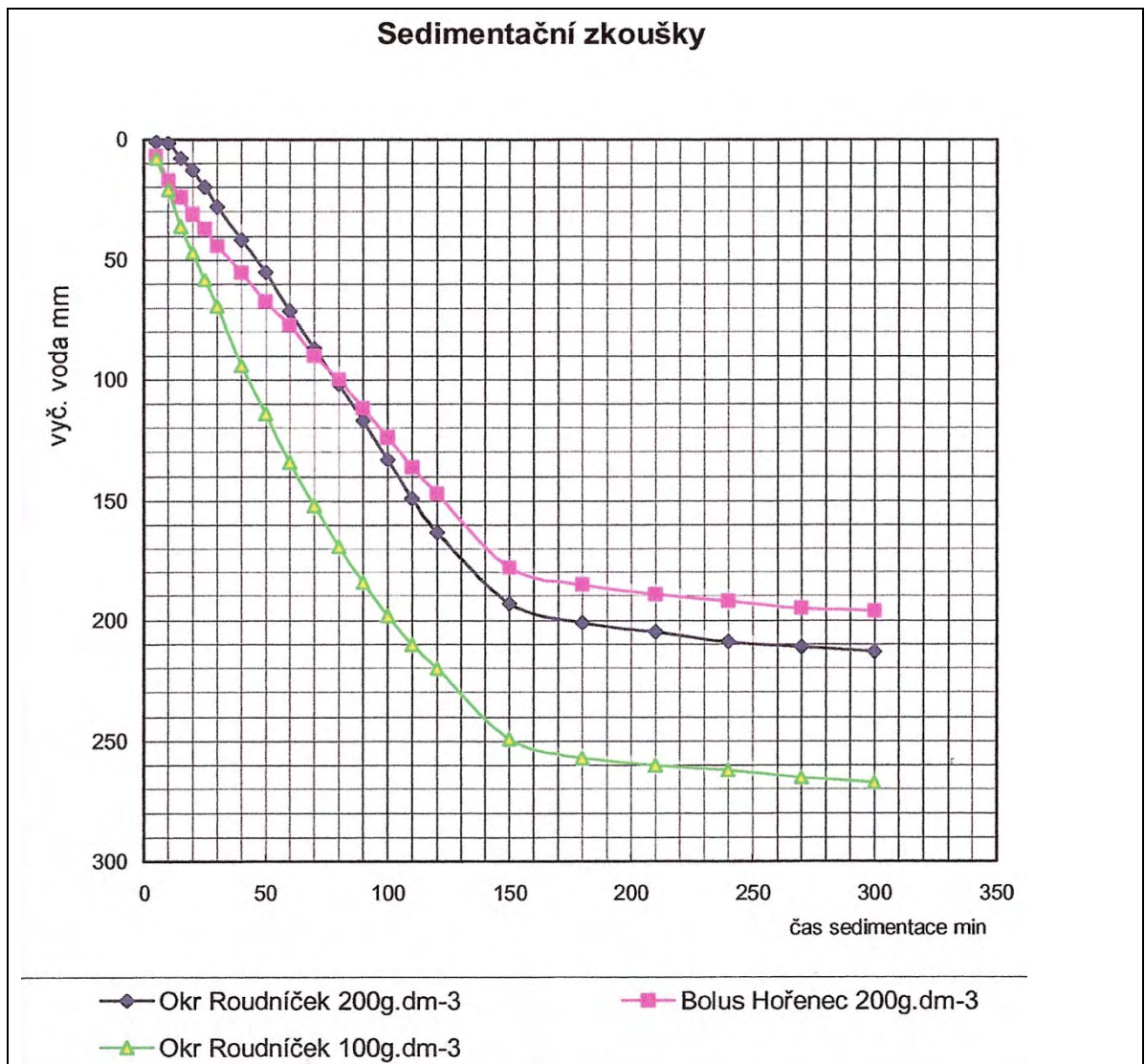


Abbildung 8-1 Sedimentationsverhalten der mineralische Pigmente

Die Ergebnisse der Untersuchungen haben die grundsätzliche Eignung der Bolus – und Ockerpigmente zur Herstellung von Anstrichstoffen bestätigt. Silikatreiche



Sorten sind wegen des harten Kornes für die Farbenherstellung weniger geeignet, was für die untersuchten, aufbereiteten Proben nicht zutrifft. Die niedrigprozentigen eisenoxidischen Pigmente sind ein sehr geeigneter Rohstoff für die Herstellung von anorganischen Pulverfarben wie auch für verschiedene andere Anstrichstoffe, wo der niedrige Eisenoxidgehalt durch die Begleitminerale Anatas und Kaolinit ausgeglichen wird und teilweise sogar zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften wie die Erhöhung der Deckfähigkeit durch das Titandioxid – Pigment (Anatas) beiträgt.

Die Sedimentationsanalyse in Abbildung 7/1 stellt die Charakteristik der natürlichen mineralischen Eisenoxidpigmente und deren Vorteile gegenüber den synthetischen dar. Die natürlichen Eisenoxide haben geringere Dichte – Bolus $3,05 \text{ g/cm}^3$ und Ocker $2,98 \text{ g/cm}^3$ gegenüber den synthetischen $4,2 - 5,6 \text{ g/cm}^3$ was eine deutliche langsamere Sedimentation der natürlichen Pigmente zur Folge hat.

8.3 Versuche zum Einfärben von Baustoffprodukten

Auch für die Verwendung von Farbpigmenten zum Einfärben von Baustoffprodukten gilt, dass die Auswahl des Farbpigmentes von entscheidender Bedeutung für die Qualität des Endproduktes ist. Die Verwendung von Beton- und anderen Baustoffen an verschiedenen Orten unterschiedlicher Klimabedingungen hat erwiesen, dass anorganische Oxidpigmente besonders gut geeignet sind. Sowohl das Frisch- als auch das Festbetongemisch besitzen einen hohen pH-Wert. Das Farbpigment muss der aggressiven Beanspruchung durch den stark alkalischen Zementleim standhalten. Sie müssen Licht- und Wetterfest sowie auch gegenüber Anmischwasser unempfindlich sein.

Anorganische Pigmente werden in Flüssig-, Pulver- oder Pastenform angeboten. Die Farbstärke von Pigmenten, d.h. das Vermögen eines Pigmentes seine Eigenfarbe auf das einzufärbende Medium zu übertragen, ist ein wichtiges Qualitätsmerkmal für die Beurteilung der Anwendbarkeit.

Die Erfüllung der Anforderungen der Kunden bezüglich der Pigmentqualität bzw. des Farbtons des Endproduktes muss bei der Vorbereitung beachtet werden. Der Farbton des Betonendproduktes wird durch folgendes maßgeblich beeinflusst:

- Pigmentdosierung –
Pigmentgewichtsanteil bezogen auf den Zementgewichtsanteil
- Art und Farbe des Zementes
- Art und Farbe des Gesteinsgemisches
- Art der verwendeten modifizierten Betonzuschläge
- Art des Anmischwassers, Wasser/Zement Verhältnis
- Mischeinrichtung
- Luftfeuchtigkeit bei Erstarren von Betonprodukten



- Lufttemperatur/Umgebungstemperatur beim Erstarren von Beton Produkten
- Lagerungsbedingungen für die Betonprodukte
- Kalkausblühungen

Für die Herstellung farbiger Betonwaren werden sehr oft Pigmentpasten verwendet. Durch die Verwendung von Farbpasten werden viele Verarbeitungsprobleme, die bei der Verarbeitung von Trockenpigmenten in Produktionsprozessen auftreten, vermieden und gleich die Endprodukte eingefärbt.

Nach den Untersuchungen zur grundsätzlichen Eignung wurden daher am Beispiel Bolus auch die Eignung als Farbpaste untersucht.

8.3.1 Einfärben von Beton und Zementmörtel mit Bolus und Ocker Pulver

Erneut genommene Bolus- und Ockerproben der zuvor schon beschriebenen Schürfstellen der Lagerstätte Hořenec wurden für einen weiteren Versuch zum AKW Technikum gebracht. Diese Pigmentproben wurden gemäß den Ergebnissen der bereits durchgeführten Vorversuchen und mineralogisch-chemischen Untersuchungen im halbtechnischen Maßstab aufbereitet und die gewonnenen Pigmentfraktionen auf ihre Eignung als natürliche mineralische Farbmittel für Beton, Zementmörtel und Kunststoffe untersucht. (siehe Kap.7.3.4)

Beton ist ein künstliches Gestein, das im Wesentlichen aus Zement, Zuschlägen, Wasser und gegebenenfalls Betonzusätzen hergestellt wird. Die Eigenschaften des Betons sind somit von diesen Bestandteilen, deren Beschaffenheit und Mischungsverhältnissen abhängig. Die Qualität des Betons wird durch die DIN EN - 12350 Prüfung für Frischbeton, 12390 Prüfung für Festbeton und 12504 Prüfung von Beton in Bauwerken - Norm festgelegt.

Bei Betoneinfärbung werden dem Zement in beliebigen Mengen Farbpigmente beigemischt um den gewünschten Ton zu erreichen. Bei der Färbung unterscheidet man grundsätzlich zwischen

- Färbung der Oberfläche,
- Durchfärbung des Materials,
- Einfärbung des Bindemittels.

Die geforderten chemisch-physikalischen Eigenschaften sind in einer Qualitätsnorm festgelegt und können durch genormte Verfahren der Betonprüfungen überprüft werden. Für die Qualitätsuntersuchungen über die Eignung der natürlichen mineralischen Pigmente Bolus und Ocker als Beton- Zement- und Mörtelfarbmittel wurden die aufbereiteten Bolusproben Nr. 5C50-8486 200 und Ockerproben Nr. 5C50-8494-250 ausgewählt.

**Tabelle 8-17 Bolus Probe Nr. 5C50-8486-200 HC RWS 75 IV/E HZ - Überlauf**

| Mineral | Gehalt Gew. (%) |
|----------|-----------------|
| Anatas | 13.00 ± 1.35 |
| Dickit | 24.60±8.10 |
| Hämatit | 18.76±1.59 |
| Kaolinit | 40.60±6.90 |

Tabelle 8-18 Ocker Probe Nr. 5C50-8494-250 HC RWS 75 IV/E HZ - Überlauf

| Mineral | Gehalt Gew. (%) |
|----------|-----------------|
| Anatas | 16.08 ± 1.26 |
| Dickit | 38.30±8.40 |
| Goethit | 10.12±2.73 |
| Kaolinit | 35.50±9.60 |

Frisch- und Festbetonprüfungen an mit Bolus und Ocker gefärbten Proben

Die Zusammensetzung des Betons ist von vielen Parametern abhängig. Für die Überprüfung der maßgebenden bauphysikalischen Frisch- und Festbetoneigenschaften wird der Beton in Überwachungsklassen eingeteilt. Daraus ergibt sich der Umfang und die Häufigkeit der Prüfungen nach der DIN Norm.

Als Frischbeton wird der Beton bezeichnet, bei dem der Zementleim noch nicht abgebunden ist.

Nachdem der Zementleim abgebunden hat, wird er Festbeton genannt.

Betonzusatzmittel sind flüssige, pulverförmige oder granulatartige Stoffe, die dem Beton während des Mischens in kleinen Mengen, bezogen auf den Zementgehalt, zugegeben werden. Sie beeinflussen durch chemische und /oder physikalische Wirkung die Eigenschaften des Frisch- und Festbetons. Es werden 18 Wirkungsgruppen/-Arten unterschieden. Die Überprüfung und Regelung wird gemäß den entsprechenden DIN Normen (siehe Anhang) durchgeführt. Die Betonzusatzmittel unterliegen bei der Herstellung einer Eigen- und Fremdüberwachung. Dabei wird neben Gleichmäßigkeit und Wirksamkeit die Unschädlichkeit der Mittel gegenüber Beton und Bewehrung überprüft.

Die im AKW Technikum in Großversuchen in der eigens hierzu aufgebauten Testanlage hergestellten Feinstkornfraktionen der Bolus- und Ockerpigmente wurden zum Einfärben von Bauprodukten (Beton, Zement) verwendet und verschiedenen bautechnischen Prüfungen unterzogen.

Die Untersuchungen mit den eingefärbten Materialien wurden bei dem „Zertifizierten Laboratorien des technischen Bauinstitutes Praha, Nebenstelle Ostrava (Technical and Test Institute for Constructions) durchgeführt.



Die Übersetzung der Testprotokolle über die Testversuche mit den Bolus (Probe Nr. 5C50-8486-200) und Ocker (5C50-8494-250) – Pigmentproben ist nachfolgend wiedergegeben.

Testbericht : Einfärben von Beton und Zement mit Bolus und Ocker Pulver

1 Auftrag :

Überprüfung der eingefärbten Beton – und Zementproben

2 Grundlagen:

Die Prüfung von Beton ist in den Normreihen DIN EN 12350 (Frischbeton), DIN EN 12390 (Festbeton) und Zementfestigkeit DIN EN 196 -1 geregelt.

- [1] **ČSN EN 12350 - 6** Prüfung von Frischbeton – Frischbetondichte
- [2] **ČSN EN 12390 – 2** Prüfung von Festbeton - Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfung
- [3] **ČSN EN 12390 – 7** Prüfung von Festbeton - Dichte von Festbeton
- [4] **ČSN EN 12390 – 8** Prüfung von Festbeton – Wassereindringtiefe unter Druck
- [5] **ČSN EN 196 1** Prüfung von Zement – Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit

3 Beschreibungen der angewandten Methoden:

Die Herstellung der Probekörper – Würfeln mit 150 mm Kantenlänge für Festbeton (2) und Mörtelprismen mit den Abmessungen 40x40x160 mm (5) für Zement. Das Pigment wurde in dem Anmachwasser dispergiert und die so vorbereitete Suspension diente zur Herstellung der Testgemische.

Für die Testversuche mit eingefärbtem Beton wurden jeweils drei Testmischungen in je drei Würfelsätzen vorbereitet.

- a.) Testmischung 1/B - enthält 5 Gew. % Bolus bezogen auf Zementgewicht
- b.) Testmischung 2/B - enthält 8 Gew. % Bolus bezogen auf Zementgewicht
- c.) Testmischung 3/B - enthält 5 Gew. % Ocker bezogen auf Zementgewicht

Für die Testversuche mit eingefärbtem Zement wurden ebenfalls drei Testmischungen in jeweils drei Mörtelprismen vorbereitet

- a) Testmischung 1/Z – enthält 5 Gew. % Bolus bezogen auf Zementgewicht
- b) Testmischung 2/Z - enthält 8 Gew. % Bolus bezogen auf Zementgewicht
- c) Testmischung 3/Z – enthält 10 Gew. % Ocker bezogen auf Zementgewicht



Für die Testversuche mit eingefärbtem Beton wurde die Rezeptur der Betonklasse C 25/30 XC4, Konsistenz S2 und Wasser –Koeffizient $w/z = 0,50$.

Das Einfärben des Zementes wurde in Testversuchen an den oben beschriebenen Mörtelprismen durchgeführt. Bei allen Testmischungen wurde die Menge des Anmachwassers entsprechend dem im Pigment vorhandenen Wassers angepasst. Für alle Testmischungen wurden Druck – und Biegezugfestigkeitsversuche gemäß der DIN/ČSN EN 196 – 1 [5] durchgeführt.

An den hergestellten Betonwürfeln wurde die Frischbetondichte [1] und die Festbetondichte [3] bestimmt. Weiter wurden mit den Festbetongemischen die Wassereindringtiefe Tests [4] durchgeführt.

Alle Testproben wurden gemäß der vorgeschriebenen Dauer von 28 Tagen im Testlabor gelagert.

4 Testergebnisse und ihre Bewertung

In der folgenden Tabelle 7/32 ist die Rezeptur für Beton bemessen und berechnet auf Rohstoffaufgabe für 15m^3 (Betongemischmenge für drei Testwürfel).

Tabelle 8-19 Zusammensetzung des Betongemisches

| Aufgaberohstoff | Dosierung für 1m^3 ČBS kg | Dosierung für 15dm^3 ČBS kg |
|-----------------------------------|--|--|
| Gestein 0/4 (Rohstoff) | 830 | 12,45 |
| Gestein 4/8 (gebrochen) | 200 | 3,00 |
| Gestein 8/16(gebrochen) | 780 | 11,70 |
| Zement CEM II/B-S 32,5 R(grau) | 365 | 5,48 |
| Anmischwasser/Trinkwasser | 185 | 2,775 Berechnung für 3 Gemische:1,544 Berechn.f. 1Gem.:2,238 (5%) Berechn.f.2 Gem.:1,916 (8%) |
| Plastifikator ChrysoPlast STE | 2,1 | 0,0315 |
| | 18,25 | 0,274(274 g Trockenmasse =1,505l Emulsion |
| Pigment Bolus(1.u.2.Gem) | 18,25 | 0,274(274g Trockenmasse=0,811lEmulsion – 5% 0,438(438g Trockenmasse= 1,297l Emulsion – 8% |

Pigment Ocker – Trockensubstanzgehalt $182\text{g}/\text{dm}^3$

Pigment Bolus - Trockensubstanzgehalt $338\text{g}/\text{dm}^3$

Betonzusatzmittel sind flüssige, pulverförmige oder granulatartige Stoffe, die dem Beton während des Mischens in kleinen Mengen zugegeben werden. Sie beeinflussen durch chemische und /oder physikalische Wirkung die Eigenschaften



des Frisch – und Festbetons. Um den unterschiedlichen Anforderungen an Beton nachkommen zu können, müssen verschiedene Prüfungen durchgeführt werden.

A - Die Frischbetonrohichte - Prüfung (EN 12350 – 6)

In der Tabelle 8-20 ist die Bestimmung Frischbetondichte bei Versuchsbetonwürfeln. Die Konsistenz des Frischbetons ist so zu wählen, dass er ohne wesentliches Entmischen gefördert, eingebaut und verdichtet werden kann. Die Betone werden nach ihrer Rohdichte in Leichtbeton, Normalbeton und Schwerbeton. Die Frischbetonrohichte gibt ein Hinweis auf die Vollständigkeit der Verdichtung

Tabelle 8-20 Feststellung der Frischbetondichte ČBS

| Testkörper | Abmessungen mm | Gewicht kg | Dichte kg/m ³ |
|---|-------------------|---------------|-----------------------------|
| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf -5% Zementmenge | | | |
| 1 | 150x150x150 | 7702 | 2280 |
| 2 | 150x150x150 | 7741 | 2290 |
| 3 | 150x150x150 | 7755 | 2300 |
| Durchschnitt | - | - | 2290 |
| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf -8% Zementmenge | | | |
| 1 | 150x150x150 | 7781 | 2300 |
| 2 | 150x150x150 | 7722 | 2290 |
| 3 | 150x150x150 | 7740 | 2290 |
| Durchschnitt | - | - | 2290 |
| Testgemisch mit Ockermenge bezogen auf -5% Zementmenge | | | |
| 1 | 150x150x150 | 7827 | 2320 |
| 2 | 150x150x150 | 7750 | 2300 |
| 3 | 150x150x150 | 7723 | 2290 |
| Durchschnitt | - | - | 2300 |

Feststellung der Frischbetondichte bei alle Testwürfeln (Reiner Frischbetongemisch = ČBS)



Abbildung 8-2 Beton-Testkörper eingefärbt mit 3 und 8 Gew.% Bolus



Abbildung 8-3 Beton-Testkörper eingefärbt mit Ocker



Abbildung 8-4 Betonprüfwürfel eingefärbt mit Bolus und Ocker

B – Festbetondichte Prüfung nach EN 12390- 7 und Wassereindringtiefe EN 12390 - 8

Bei den hergestellten Festbetonwürfeln wird die Rohdichte aus der ermittelten Masse des Probekörpers und seinem Volumen bestimmt.

Da die Wasserleitfähigkeit keine Aussage zur Dichtigkeit des Betons unter Wasserdruck zulässt, ist das Bestimmen der Wassereindringtiefe unter Druck erforderlich. Hierbei wird Wasser unter einem Druck von 5 bar für 72 Stunden auf die Oberseite eines Prüfkörpers – Würfel – aufgebracht.

Anschließend wird der Probekörper gespalten und der Verlauf der Wassereindringtiefe bestimmt. Als Richtwert kann man annehmen, dass ein Beton mit einer maximalen Eindringtiefe von 50 mm als wasserdicht gilt.

Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle 7/34 und in der Anlage Protokoll Nr. 070 – 036503 dargestellt.






Tabelle 8-21 Feststellung der Festbetondichte und Prüfung der Wasserundurchlässigkeit

| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf -5% Zementmenge | | |
|--|-----------------------------|---------------------------|
| Testkörper | Dichte kg/m ³ | Wassereindringtiefe mm |
| 1 | 2280 | 25 |
| 2 | 2280 | 19 |
| 3 | 2290 | 27 |
| Durchschnitt | 2280 | 24 |
| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf -8% Zementmenge | | |
| Testkörper | Dichte kg/m ³ | Wassereindringtiefe mm |
| 1 | 2300 | 23 |
| 2 | 2280 | 21 |
| 3 | 2280 | 26 |
| Durchschnitt | 2290 | 23 |

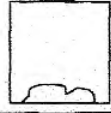

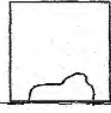
In den Tabellen 8-21, 8-22 und 8-23 sind die Untersuchungen zur Wassereindringtiefe bei Festbeton, eingefärbt mit 5 Gew. % und 8 Gew. % Boluspigment. In der Anlage ist der Prüfbericht (Nr. 070-036504) über den Untersuchungsverlauf der Prüfung der Wasserundurchlässigkeit gemäß EN 12390-7 und EN 12390-8.

Die mit Bolus eingefärbten Probewürfel wurden gemäß der DIN Norm angefertigt, gelagert und den Untersuchungen zur Wassereindringtiefe unterzogen.

Tabelle 8-22 Wassereindringtiefe – Betonprüfkörper Nr.1/1651 Bolus 5 Gew. %

| Proben Nr. | Gewicht | Dichte | Länge | Breite | Höhe | Wassereindringtiefe |
|--------------|-------------|-------------------------------|--------------|--------|-------|--|
| Číslo vzorku | Hmotnost kg | Obj. hmot. kg·m ⁻³ | Rozměry v mm | | | Průsak vody v tělesech v mm |
| | | | L | B | H | |
| 1 | 7,71 | 2280 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  25 |
| 2 | 7,70 | 2280 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  19 |
| 3 | 7,73 | 2290 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  27 |

**Tabelle 8-23 Wassereindringtiefe – Betonprüfkörper Nr.2/1651 Bolus 8 Gew. %**

| Proben Nr. | Gewicht | Dichte | Länge | Breite | Höhe | Wassereindringtiefe |
|--------------|-------------|-------------------------------|--------------|--------|-------|--|
| Číslo vzorku | Hmotnost kg | Obj. hmot. kg.m ⁻³ | Rozměry v mm | | | Průsak vody v tělesech v mm |
| | | | L | B | H | |
| 1 | 7,71 | 2280 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  23 |
| 2 | 7,75 | 2300 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  21 |
| 3 | 7,69 | 2280 | 150,0 | 150,0 | 150,0 |  26 |

Die Untersuchungen wurden mit Geräten und Messeinrichtungen die den EN 12390 Bestimmungen entsprechen, durchgeführt.

C – Bestimmung der Biegezugfestigkeit des mit Bolus und Ocker eingefärbten Zementes EN 196 – 1

Die Durchführung der Festigkeitsprüfungen von Festmörtel nach DIN EN 196 – 1 erfolgt nach folgendem Schema.

- 1) Herstellen von Mörtelprismen 40x40x160 mm für weiterführenden Untersuchungen, einschließlich Mischung und Herstellung mit Normsand, Konditionierung und normgemäße Lagerung
1 Satz = 3 Mörtelprismen
- 2) Prüfung der Biegezugfestigkeit
 - Einzelprisma mit einer der Seitenflächen auf die Stützrollen der Belastungseinrichtung legen
 - Durchführung der Prüfung
 - Bruchlast protokollieren und Einzelwert der Biegezugfestigkeit berechnen (N/mm²)
 - Statistische Auswertung
- 3) Prüfung der Druckfestigkeit
 - Prismenhälften nach Biegezugprüfung auf den Seitenflächen liegend, in Druckvorrichtung der Prüfmaschine zentrisch einsetzen
 - Druckplattenfläche 40x40 mm
 - Prüfung durchführen und Bruchlast protokollieren
 - Druckfestigkeit Einzelwerte berechnen
 - Statistische Auswertung

Die Ergebnisse der Untersuchungen aller getesteten Zementproben, eingefärbt mit 5% und 8% Boluspigment und 10% mit Ockerpigment, sind in der Tabelle 8-24 zusammengestellt.

Tabelle 8-24 Feststellung der Biegezugfestigkeit des eingefärbten Zementes

| Testkörper | Gewicht g | Max. Bruchkraft kN | Biegezugfestigkeit N/mm ² |
|--|--------------|-----------------------|---|
| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf - 5% Zementmenge | | | |
| 1 | 595 | 3,665 | 6,595 |
| 2 | 582 | 3,414 | 7,999 |
| 3 | 577 | 3,413 | 7,996 |
| Durchschnitt | 585 | 3,497 | 7,530 |
| Testgemisch mit Bolusmenge bezogen auf - 8% Zementmenge | | | |
| 1 | 570 | 3,240 | 7,591 |
| 2 | 571 | 2,813 | 6,590 |
| 3 | 572 | 3,240 | 7,591 |
| Durchschnitt | 571 | 3,098 | 7,257 |
| Testgemisch mit Ockermenge bezogen auf - 10% Zementmenge | | | |
| 1 | 577 | 2,797 | 6,553 |
| 2 | 580 | 2,821 | 6,609 |
| 3 | 576 | 3,185 | 7,462 |
| Durchschnitt | 578 | 2,934 | 6,875 |



Abbildung 8-5 Zementgemisch mit 8 Gew.% Boluspigment



Abbildung 8-6 Zementgemisch mit 8 Gew.% Ocker



Abbildung 8-7 Zementprüfprismen eingefärbt mit Bolus und Ocker



8.3.1.1 Bewertung

Bei der Verwendung der natürlichen mineralischen Pigmente bei Baustoffen sind nicht nur die Farbgebung und Farbeigenschaften sondern auch der Einfluss der Pigmentzusätze auf die bautechnische Produktqualität von Bedeutung.

Für die Baustoffeinfärbung genügen geringe Farbpigmentmengen und die Pigmentzugabe von ca. 3 – 10% beeinflusst in der Regel nicht die Abbindungszeiten oder Druck- und Zugfestigkeit der Baustoffprodukte. Auf das Vorhandensein von wasserlöslichen Salzen muss geachtet werden.

Um die Eignung der aufbereiteten Bolus – und Ockerproben als Farbpigmente in der Baustoffindustrie nachweisen zu können, wurden bei dem „Technical and Test Institute for Constructions“, Ostrava, weitere bautechnische Untersuchungen durchgeführt.

Bei der Verwendung des Pigmentes Bolus bei Einfärben von Beton wie auch Zementmörtel ist der Farbton sehr kräftig, bei der unterschiedlichen Pigmentkonzentration von 5 und 8 Gew. % ist nur ein unerheblicher Unterschied in der Farbintensität festzustellen. Das Aufschneiden der Probekörper bestätigte die gleichmäßige Einfärbung.

Das Einfärben von Beton und Zementmörtel mit Ockerpigmenten ergab eine deutlich schwächere Farbtonung, dies kann jedoch auch an der Verwendung von Grauzement und dunklen Steingemischen liegen. Bei der Verwendung von Weißzement und helleren, gewaschenen Steingemischen bei denen die Kornfraktion unter 0,01 mm entfernt und die Fraktion bis 1mm auf 20 % begrenzt wird, kann die intensive Gelbfärbung der Ockerpigmente besser zur Geltung kommen. Die Untersuchungen haben bewiesen, dass man die Ockerpigmente nur in Verbindung mit weißem Zement und helleren Gesteingemisches anwenden kann, was jedoch höhere Gestehungs-Kosten zur Folge hat.

Die Verwendung der Pigmentzusätze bei Beton und Zementmörtel haben nur geringfügigen Einfluss auf die wichtigen Eigenschaften wie Dauer der Erstarrung und Härtung oder andere Eigenschaften dieser Baustoffe. Um die Qualität der eingefärbten Baustoffe zu bestätigen, wurden die eingefärbten Betonwürfel und Mörtelprismen den verschiedenen Prüfungen – Prüfung der Frischbetonrohichte, Wassereindringtiefe in Beton und die Biegezugfestigkeit des Zementes – unterzogen.

Die Untersuchungen zeigten das die Verwendung der Bolus – und Ockerpigmente keinen negativen Einfluss auf die erforderliche Baustoffqualität des Beton und Zementes haben. Alle Ergebnisse der oben aufgeführten Prüfungen entsprechen den in den Normen geforderten Werten.

Weitere Untersuchungen in Bezug auf die Farbqualität und Farbbeständigkeit innerhalb der Baustoffprodukte wie auch die Wetterbeständigkeit sind bei Verwendung der natürlichen mineralischen Pigmenten in einer industriellen Produktion in weiteren Schritten zu prüfen.



8.3.2 Einfärben von Beton und Zementmörtel mit Bolus-Pasten

Durch die Vordispersierung des Pigmentes gewährleisten Farbpasten eine optimale Einmischbarkeit in die jeweiligen Baustoff- oder auch Kunststoffsysteme. Dabei werden die Bindermittel optimal auf den individuellen Produktstoff abgestimmt. Verschmutzung und Materialverluste durch Staubentwicklung werden durch Einbindung in eine Flüssigmatrix vermieden und es treten keine unerwünschten Agglomerationen der Pigmente auf, die zur Schlierenbildung im Endprodukt führen können.

Es wurden drei verschiedene Arten von 60%-gen Pigmentpasten des Boluspigments unter Verwendung unterschiedlicher Dispersierungsmittel hergestellt. Untersucht wurde die Stabilität der Pasten wie auch deren Neigung zum Aufschäumen.

Für die Herstellung der Pigmentpasten wurden aufbereitete Bolusproben aus den Schürfen im östlichen Teil der Lagerstätte in der Nähe des Ortes Hořenec verwendet. In der Tabelle 8-25 ist das Ergebnis der Röntgenspektalanalyse zusammengefasst. Aus diesen Untersuchungen geht deutlich hervor, dass der kristalline Hauptanteil der aufbereiteten Pigmente von den drei mineralischen Phasen – Hämatit Fe_2O_3 , Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ und Anatas TiO_2 – gebildet wird.

Tabelle 8-25 Ergebnisse der Röntgenspektalanalyse

(Spalte 1 und 3: Verbindung, Spalte 2 und 4: Gew.%)

| Prvek | Obsah (% hmotn.) | Prvek | Obsah (% hmotn.) |
|-------------------------|------------------|-------------------------|------------------|
| MgO | 0,47 | MnO | 0,02 |
| Al_2O_3 | 24,0 | Fe_2O_3 | 29,3 |
| SiO_2 | 29,8 | CoO | 0,01 |
| P_2O_5 | 0,66 | CuO | 0,01 |
| SO_3 | 0,07 | ZnO | 0,05 |
| K_2O | 0,25 | SrO | 0,07 |
| CaO | 0,30 | ZrO_2 | 0,16 |
| TiO_2 | 14,2 | Nb_2O_5 | 0,06 |
| V_2O_5 | 0,23 | BaO | 0,11 |
| CrO_3 | 0,05 | | |

Die physikalischen – chemischen Eigenschaften dieser Bolusproben, die auch für die bereits dargestellten Untersuchungen über die Eignung des Rohstoffes für die Herstellung von Anstrichfarben und Lacken verwendet wurden, sind in der Tabelle 8-26 aufgeführt.

**Tabelle 8-26 Bolus / physikalisch – chemische Eigenschaften**

| Parameter | Wert |
|--------------------------------------|--------------|
| Korngröße D (10) | 0,427 µm |
| Korngröße D (25) | 0,477 µm |
| Mittlere Korngröße D (50) | 0,557 µm |
| Korngröße D (75) | 1,845 µm |
| Korngröße D (90) | 2,381 µm |
| KOKP –kritische Pigmentkonzentration | 47 % Vol. |
| Ölzahl | 34,88 g/100g |
| pH – Wert %5- Suspension | 6,82 |
| Leitfähigkeit der 5%- Suspension | 58,24 µS/cm |

Für die Herstellung von wasserlöslichen Anstrichmasse und Pigmentpasten wurde aufbereitetes Probenmaterial in einer Labormühle/Attritor feingemahlen und in einem Labor –Dispermat dispergiert. Das Boluspigment besteht hauptsächlich aus Eisenoxid, Kaolinit und Titandioxid, andere Bestandteile können als Begleitminerale mit geringen Anteilen betrachtet werden. Aus den Korngrößen - Verteilungskurven und auch unter dem Mikroskop wurde deutlich, dass es sich hier bei dem Boluspigment um zwei Korngemisch Fraktionen handelt. Etwa zwei Drittel weisen eine mittlere Korngröße von 0,4 – 0,5 µm, das verbleibende Drittel ist gröber, die mittlere Korngröße sind 2 – 3 µm. Der Anteil an wasserlöslichen Substanzen liegt in der Norm. Das Sedimentationsverhalten ist in der Abbildung 7/1 dargestellt.

In den folgenden Tabellen sind die verschiedenen Pigmentpasten und deren Zusammensetzung aufgeführt. Deren Verwendungsmöglichkeiten zum einfärben von Baustoffen wurden getestet.

Tabelle 8-27 Zusammensetzung der Paste Nr.1

| Bestandteile | Gehalt in g |
|--------------------------------------|-------------|
| Bolus Pigment | 60 |
| Hydropalat 1080 Dispergiermittel | 4,5 |
| Dehydran 1293 Entschäumer | 0,25 |
| Bentonit LT Antisedimentationsmittel | 0,15 |
| Wasser | 33,60 |

Tabelle 8-28 Zusammensetzung Paste 2

| Bestandteile | Gehalt in g |
|--------------------------------------|-------------|
| Bolus Pigment | 60 |
| Hydropalat 3051 Dispergiermittel | 6 |
| Dehydran 1293 Entschäumer | 0,25 |
| Bentonit LT Antisedimentationsmittel | 0,15 |
| Wasser | 33,60 |

**Tabelle 8-29 Zusammensetzung Paste 3**

| Bestandteile | | Gehalt in g |
|-----------------|--------------------------|-------------|
| Bolus | Pigment | 60 |
| Hydropalat 3275 | Dispergiermittel | 6 |
| Dehydran 1293 | Entschäumer | 0,25 |
| Bentonit LT | Antisedimentationsmittel | 0,15 |
| | Wasser | 38,60 |

Hydropalat ist ein Netz- und Dispergiermittel mit guter Pigmentbenetzung in für wässrige Pigmentpasten und mit optimalen Fließeigenschaften auch bei hoher Pigmentierung.

Dehydran ist ein Entschäumungs- und Entgasungsmittel sowohl für rein wässrige als auch co-lösehaltige Lacksysteme.

Bentonit dient durch seine Hochquellfähigkeit zur Verzögerung der Sedimentation

8.3.2.1 Bewertung

Zuerst wurden verschiedene Bolus Pigmentpasten hergestellt und getestet. Für die Versuche zum Einfärben von Betonprodukten wurden drei verschiedene 60%-Pigmentpasten mit unterschiedlichen Dispergierungsmittel vorbereitet und auf deren Stabilität sowie Neigung zum Aufschäumen getestet. Von den drei Pigmentpasten war nur eine Probe geeignet, da die anderen zur Koagulation und Aufschäumen neigten.

Für die Baustoffeinfärbung genügen geringen Farbpigmentmengen. Die geringen Zusatzmengen (1 – 10 Gew.%) beeinflussen in der Regel nicht die Abbindezeiten, oder die Druck- und Zugfestigkeiten der Baustoffe. Bei der Verwendung von natürlichen mineralischen Farbpigmenten ist auf die oft vorhandenen Gehalte an wasserlöslichen Salzen zu achten.



8.4 Versuche zum Einfärben von Kunststoffen

Pigmente zum Einfärben von Kunststoffen haben im Allgemeinen hohen technischen Anforderungen zu entsprechen. Die Pigmente müssen geeignet sein für die Verarbeitungstechniken wie Spritzgießen, Strangpressen oder Kalandriere. Auf Grund der kurzen Verweilzeiten in den Verarbeitungsmaschinen müssen die Pigmente gut dispergierbar sein um schnell die Endfarbstärke zu erreichen.

Die Hitzebeständigkeit der Pigmente stellt auf Grund der verarbeitungstemperatur ebenfalls ein wichtiges Qualitätskriterium dar. Die Verarbeitungstemperaturen von Kunststoffen liegen im Allgemeinen zwischen 140 und 400°C. Eine stabile Wärmebeständigkeit der Konzentrate ist Voraussetzung für die mehrstufigen Verarbeitungsprozesse der Polyolefin - und Styrenpolymere.

Bei der Herstellung von Kunststoffbaumaterialien sind Licht – und Wetterbeständigkeit ebenfalls von großer Bedeutung.

8.4.1 Durchgeführte Verwendbarkeitsversuche

Die Versuche zum Einfärben vom Kunststoff „Polypropylen“, mit den Bolus – und Ockerpigmenten, zur Herstellung von Dachziegeln wurden im Betriebsversuch bei der Firma „REGRA PLASTs.r.o.“ in Obora u Loun, durchgeführt. Bei den Kunststoffprodukten handelt es sich um Dachziegeln aus Kunststoff (Schiefer – Dachziegel –Imitat) EUREKO. Für die Versuche wurde das normalerweise verwendete Farbmittel der Firma GABRIEL – CHEMIE s.r.o. für das Einfärben einer Polypropylenkonzentrat Matrix durch die getrockneten Feinstprodukte von Bolus und Ocker aus der Hydrozyklonaufbereitung ersetzt.



Abbildung 8-8 **Verwendete Kunststoffverarbeitungsmaschine**

Die Pigmentzugabe lag bei 4 Gew.% der Kunststoffmasse. Für die Dachziegel-Herstellung aus Kunststoff wird aus Sekundärstoffen aufbereitetes Propylengranulat eigener Herstellung der Firma „REGRA PLAST“ verwendet. Die



Herstellungstechnologie beruht auf der intensiven Mischung der Propylenmasse mit dem mineralischen Pigmentzuschlag. So entsteht im dem Schneckenextruder ein homogenisiertes Kunststoffgemisch, welches mit einer auf 240°C erwärmten Bandstrecke zur der Spritzpresse transportiert und in die jeweiligen Ziegelformen gespritzt wird, wo die Kunststoffmasse auskühlt.

In den folgenden Abbildungen sind die mit je 4 Gew. % Zuschlag von Bolus- und Ockerpigment eingefärbten Kunststoffdachziegeln dargestellt.

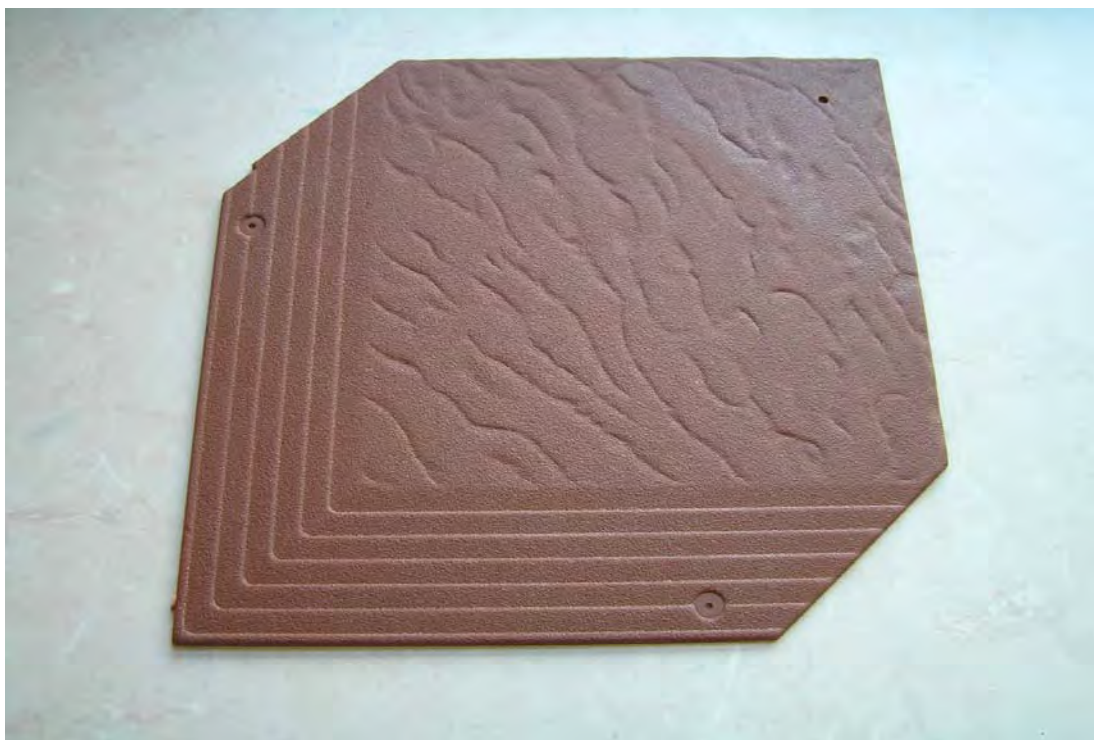


Abbildung 8-9 Kunststoffdachziegel eingefärbt mit 4 Gew. % Bolus



Abbildung 8-10 Kunststoffdachziegel eingefärbt mit 4 Gew. % Ocker

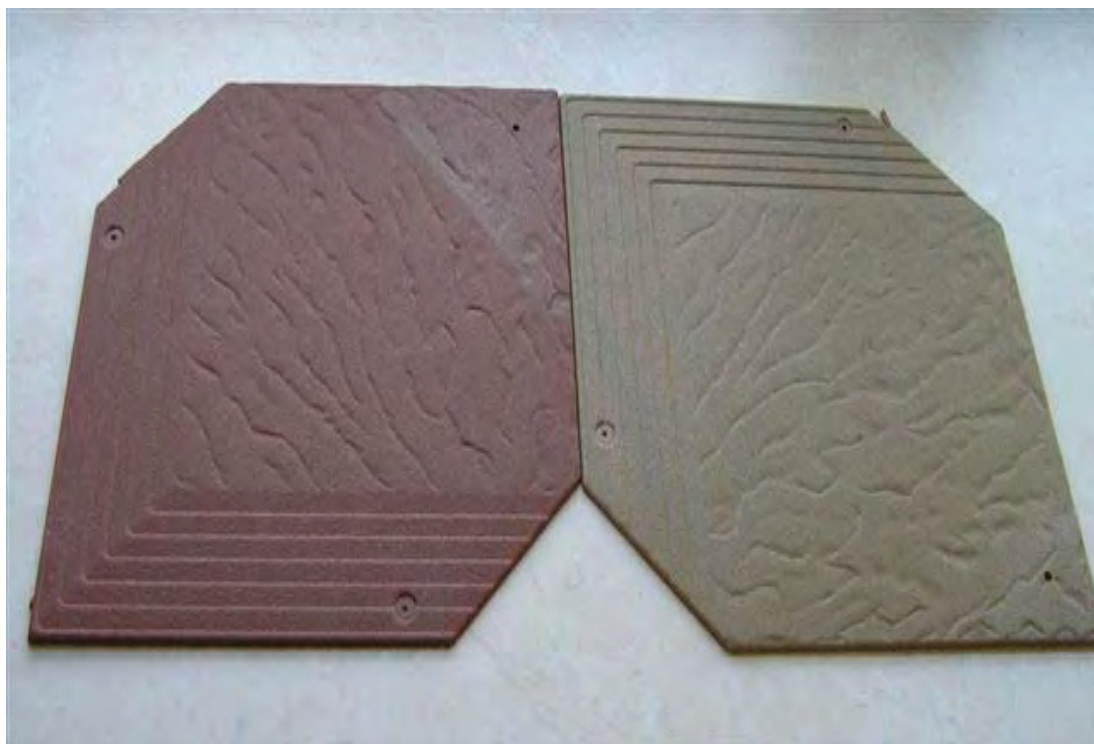


Abbildung 8-11 Kunststoffziegeln eingefärbt mit Bolus und Ocker



8.4.1.1 Bewertung

Die Versuche zum Einfärben von recyceltem Polypropylen zur Herstellung von Kunststoffdachziegeln haben bestätigt das sich beide Pigmente, Bolus wie auch Ocker, hervorragend eignen. Bereits mit geringen Zusatzmengen von 2 und 4 Gew. % konnten sehr gute Ergebnisse erzielt werden. Die Versuche wurden gemeinsam mit der Firma „REGRA PLAST s.r.o.“ in Opora u Loun durchgeführt. Die Untersuchungen über das Sedimentationsverhalten von natürlichen mineralischen und synthetischen Eisenoxidpigmenten haben auf Grund der geringeren Dichte der natürlichen Pigmenten ein langsames Sedimentieren wie auch eine bessere Dispergierbarkeit nachgewiesen. Dies wurde von dem Dachziegelhersteller als äußerst positiv bewertet, da es die unterschiedlichen Verfahrensschritte weniger störanfällig macht.

Die Schwermetallgehalte liegen bei den Bolus wie auch Ocker Pigmenten aus der Hořenec Lagerstätte unterhalb der geforderten Grenzwerte.

Die Versuchsergebnisse haben die Möglichkeit der wirtschaftlichen Pigmentverwendung deutlich aufgezeigt. Der Hersteller der Dachziegel zeigte nach den Versuchen konkretes Interesse für Abnahme und Produktionseinsatz von aufbereiteten mineralischen Pigmenten bei konkurrenzfähigen Endpreisen.



9 Wirtschaftliche Aspekte zur Nutzung der untersuchten Farbpigmentvorkommen

Zielsetzung des vorliegenden Forschungsvorhabens ist die Untersuchung der Verwertbarkeit der natürlichen mineralischen Pigmentvorkommen in oberflächennahen Lagerstätten der nordböhmischen und Lausitzer Braunkohlenbecken sowie aus den Abraumablagerungen.

Für die wirtschaftliche Bewertung wird von problemloser Gewinnung durch Aus- oder Abaggerung der lockeren Pigmentschichten und kleineren aufbereitungstechnischen Anlagen mit unkomplizierten Verfahrensabläufen für kleine und mittlere Unternehmen ausgegangen. Das Konzept der mobilen bzw. semimobilen Aufbereitungsanlage basiert weitgehend auf der nassen Feinstkornaufbereitung mittels Hydrozyklone während der acht frostfreien Monate in einer unbeheizten Leichtbauhalle.

Als Beispiel werden die Kosten für eine semimobile Anlage mit 5 t/h Durchsatz an Roherde angegeben. Diese Zahl resultiert aus der Überlegung zunächst etwa 2500 t/a an Pigmenten zu produziere. Nach dem durchschnittlichen Ausbringen von etwa 52 Gew.-% müssen dafür etwa 5.000 t/a verarbeitet werden. Um nur während der frostfreien Tage zu arbeiten, muss diese Menge an rund 150 Tagen verarbeitet werden. Bei einem einschichtigen Betrieb mit etwa 80% Verfügbarkeit der Anlage resultiert eine stündliche Aufgabeleistung von etwa 5 t/h.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus:

- Kastenbeschicker mit Rost,
- Waschtrommel,
- Klassiersieb,
- Erste Hydrozyklonstufe,
- Zweite Hydrozyklonstufe,
- Entwässerungssiebe,
- Eindicker,
- Filter,
- Stahlbau, Elektro- und Steuertechnik, Rohrleitungen.

Die Investitionskosten einer derartigen Anlage liegen bei etwa 600.000,-- Euro.

Für die Einrichtung der Baustelle, inklusive Geländevorbereitung werden rund 50.000, Euro veranschlagt. Die Lohnkosten für einen Vorarbeiter, einen Hilfsarbeiter sowie anteilig einen Betriebsleiter belaufen sich in Tschechien auf 24.000,-- .



Die nachfolgende Tabelle gibt die notwendigen Gestehungskosten sowie den notwendigen Personaleinsatz inkl. Personalkosten wieder.

Tabelle 9-1 Investitionskosten für eine Semimobile-Pigmentaufbereitung mit 5 t/h Aufgabekapazität

| | | | | |
|---|----------------|----------|---------------|----------------------------|
| Aufgabe auf die Anlage | 5 | t/h | | |
| Gestehungskosten pro Tonne | 10 | Euro/t | | |
| Jahreskapazität (Aufgabe) | 4800 | t/a | | |
| Arbeitstage pro Jahr | 150 | | | |
| Verfügbarkeit der Anlage | 80 | % | | |
| Anteil an Pigment in der Roherde | 580 | kg/t | | |
| Ausbringen an Pigmente | 90 | % | | |
| Preis für aufbereitetes Pigmentprodukt | 0,25 | Euro/kg | | |
| Anzahl der Schichten | 1 | | Anteil | Lohnkosten pro Jahr |
| | Betriebsleiter | | 0,2 | 4.000 € |
| | Vorarbeiter | | 1 | 12.000 € |
| | Hilfsarbeiter | | 1 | 8.000 € |
| Geländevorbereitung, Transport, Aufbau | 50.000 | € | | |
| Investitionskosten Semimobile Aufbereitungsanlage | 600.000 | € | | |
| Gesamt-Kosten | 650.000 | € | | 24.000 € |

Die Qualität der aufbereiteten Pigmente und deren weitere Verwendung für die Farben- und Lackherstellung, für die Einfärbung von Bau- und Kunststoffen wurden in umfangreichen Untersuchungen und Versuchen geprüft. Bei der wirtschaftlichen Bewertung werden die, auf dem tschechischen Markt geltenden Preisen für eisenoxidische Pigmente zu Grunde gelegt. Für die synthetischen Pigmente liegen die Preise zwischen 19 – 29 Kč/kg was etwa 0,75 – 1,15 €/kg entspricht.

Um ein neues Produkt auf den Markt zu bringen, dem nach aller Erfahrung hohe Bedenken entgegengebracht werden, wird für die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung von einem Verkaufserlös von 0,25 €/kg ausgegangen, was etwa $\frac{1}{3}$ des Preises der synthetischen Pigmente entspricht. Ebenfalls zu berücksichtigen sind Vertriebskosten.

Ebenfalls zu Grunde gelegt werden relativ hohe Vertriebskosten von 20.000,-- Euro für die ersten 3 Quartale und von 10.000,-- Euro für jedes weitere Quartal.

Für die Qualitätsüberwachung des Produktes werden Kosten von 50.000,-- Euro pro Quartal angenommen.

Im Folgenden ist eine grundlegende Wirtschaftlichkeitsbetrachtung dargestellt.



**Tabelle 9-2 Wirtschaftlichkeitsberechnung der Semimobilen
Pigmentaufbereitung mit 5 t/h Aufgabekapazität**

| | Jahr 1 Euro | Jahr 2 Euro | Jahr 3 Euro | Jahr 4 Euro |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Investitionen | | | | |
| Geländevorbereitung, Transport, Aufbau | -50.000 | - | - | - |
| Semimobile Aufbereitungsanlage | -600.000 | 0 | - | - |
| Total: | -650.000 | 0 | 0 | 0 |
| Produktionskosten | | | | |
| Gewinnung | | | | |
| Gestehungskosten | -36.000 | -48.000 | -48.000 | -48.000 |
| Aufbereitungsanlage | | | | |
| Arbeitskosten | -18.000 | -24.000 | -24.000 | -24.000 |
| Energie- und Medienverbrauch | -3.600 | -4.800 | -4.800 | -4.800 |
| Service (5% der Investitionskosten Anlage) | -9.750 | -13.000 | -13.000 | -13.000 |
| Wartung und Instandsetzung (10% der Investitionskosten Anlage, ab 2. Jahr) | 0 | -60.000 | -60.000 | -60.000 |
| Zwischensumme | -67.350 | -149.800 | -149.800 | -149.800 |
| Sonstige Betriebskosten | | | | |
| Qualitätskontrolle | -150.000 | -200.000 | -200.000 | -200.000 |
| Vertriebskosten | -60.000 | -40.000 | -40.000 | -40.000 |
| Zwischensumme | -210.000 | -240.000 | -240.000 | -240.000 |
| Abschreibung (3 Jahre, beginnend im 2. Jahr) | | -216.667 | -216.667 | -216.667 |
| Kapitalkosten | | | | |
| Zinsen (5%) | -32.500 | -32.500 | -32.500 | -32.500 |
| Kosten des Geldverkehrs (1%) | -6.500 | -6.500 | -6.500 | -6.500 |
| Zwischensumme | -39.000 | -39.000 | -39.000 | -39.000 |
| Gesamtkosten, inkl. Abschreibung | -966.350 | -645.467 | -645.467 | -645.467 |
| Betriebseinnahmen | | | | |
| Einnahmen der Anlage an Pigmentverkauf | | | | |
| Durchsatz in Tonnen pro Jahr | 3.600 | 4.800 | 4.800 | 4.800 |
| Anteil an Pigment (%) | 58 | 58 | 58 | 58 |
| Ausbringen (%) | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Produktionsmenge Pigment (t/a) | 1.879 | 2.506 | 2.506 | 2.506 |
| Verkaufserlös Pigment (Euro/t) | 320 | 320 | 320 | 320 |
| Einnahmen | 601.344 | 801.792 | 801.792 | 801.792 |
| Gewinn vor Steuern | -365.006 | 156.325 | 156.325 | 156.325 |

Die Zahlen verdeutlichen, dass eine wirtschaftliche Aufbereitung der Pigmente durchführbar ist.

Die Hauptschwierigkeit wird in der Einführung der natürlichen Pigmente in den Markt gesehen. Vielversprechend war die Beurteilung des Dachziegelherstellers, der zunächst als Hauptabnehmer der Pigmente betrachtet wird.

Als zusätzlicher Wertstoff fällt bei der Aufbereitung der Sand an, der in der Einfärbung von Baustoffprodukten genutzt werden kann.

Damit ist eine weitgehende Nutzung der eingesetzten Rohstoffe gegeben.

Die zusätzlichen Einnahmen erhöhen die Wirtschaftlichkeit für den Anlagenbetreiber deutlich und ermöglichen eine gewisse Unabhängigkeit von einzelnen Marktsegmenten.



10 Literatur-, Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

10.1 Literaturverzeichnis

Botula, J. Rucky, P. Novacek, J. Kecir, M.: Přírodní Mineralní pigmenty Severočeske hnedouhelne panve. „ODPADY 2003“, Spiska Nova Ves, Slovenska Republika

Büchel, K.H., Moretto, H.H. & Woditsch, P.: Industrielle Anorganische Chemie, 3.Aufl., Weinheim, 1999

Constantinou, G. & Govett, G.J.S. Genesis of Sulphide Deposits, Ochre and Umber of Cyprus – Trans. Inst. Min. Metall, Sect.B, 81.Bull.no. 783, London, 1972

Jolly, J.L.W. & Collins, C.T.: Iron Oxide Pigments. 2 Natural Iron Oxides – Location, Production and Geological Description - US Bureau of Mines, Inf.Circ. Washington (DC) 1980

Gökgöz, F. & Demirel, H.: Processing of Iron Oxide Minerals as Pigment Raw Material, 2000

Harben, P.W.: Iron Oxides – The Industrial Minerals Handy Book – A Guide to Markets, Specifications and Prices – 4th.Ed.: London (IMIL) 2002

Podolsky, G. & Keller, D.P.: Pigments, Iron Oxide, Industrial Minerals and Rocks, 1994 - 6th.Ed; Littleton, CO (AIME)

Potter, M.J.: Iron Oxide Pigments - US Geological Survey, Minerals Yearbook 2006

Schumacher, R. & Raimann, A.: Vom Ockersteinbruch zum fertigen Kunstwerk – Aufschluss, 50; Heidelberg, 1999

Seifert, A.: Mineralní pigmenty v České republice, Geologický průzkum, 1/1993

Streit, R.: Troschenreuther Röteln und Farbocker, in Oberflächennahe mineralische Rohstoffe von Bayern, Geologica Bavarica 84, 1984

Weiner, K.L.: Farbige Erden – Erdfarben – Katalog Münchner Mineralientage 1998

Normen:

DIN 53 770: Prüfung von Pigmenten. Bestimmung der salzsäurelöslichen Anteile(1989)

DIN EN ISO 787, 1995 – 10, Teil 5: Bestimmung der Ölzahl

DIN ISO 1248, 1996 – 04: Pigmente, Eisenoxid – Pigmente, Anforderungen und Prüfverfahren

EN ISO 3251 – Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Anteilen Beschichtungsstoffen, Lacken, Anstrichfarben und Bindemitteln

EN ISO 2431 – Bestimmung der Auslaufzeit im Auslaufbecher Ford, mit Auslaufdüse Ø 6mm, bei 23°C



EN ISO 1513 – Probenvorbereitung /Anstrichfilme für weitere Prüfungen

EN ISO 2808 – Schichtdickemessung der Anstrichfilme. An Glasplatten wird die Anstrichfilmdicke mit Dreipunktindikator bestimmt. Bei Stahlblechen mit elektromagnetischen Dickmesser „Minitest 4100,Fa.Electropysik“

EN ISO 1517 – Prüfung auf Oberflächentrocknung; Glasperlenverfahren

EN ISO 3678 – Prüfung auf Abdruckfestigkeit, Widerstandsfähigkeit der Beschichtung aus Lacken, Anstrichstoffen gegen das Eindringen einer Nylongaze unter einer festgelegten Belastung/Zeitdauer

EN ISO 1522 – Prüfung der Anstrichhärte durch Pendeldornprüfung, „Pendeltyp Persoz“

ČSN 67 3075 – DIN 55 550 – 18 Schnelle Methode zur Prüfung der Oberflächenhärte von hochpigmentierten Anstrichen sog. Bleistift- bzw. Ritzhärteverfahren, Fa. ERICHSEN

EN ISO 1519 – Widerstand der Anstriche bei Biegen, Dornbiegeprüfung- Beschichtete Probestreifen werde mit definierten Geschwindigkeit um Zylinder unterschiedlicher Durchmesser gebogen

EN ISO 1520 – Tiefungsprüfung – Prüfung des Umformverhalten der Beschichtungen

EN ISO 2409 – Prüfung der Haftung der Anstriche, Gitterschnittprüfung

ASTM D 4252- Standard Test Methode für die Messung der MEK Widerstand von Grundierungen- Lösungsmittel- RUB- Technik

EN ISO 5033 – Farbmessung nach Dreibereichsverfahren – Messung mit spektralen Eigenschaften, Fa. BYK – Farb- und Glanzmessung mit einem Gerät

EN ISO 2813 – Glanzgradmessung – Bestimmung des Reflektometerwertes von Beschichtungen, Fa. BYK

DIN 53 203 bzw. DIN EN 21 524 und ISO 1524 Die Messung des Pigmentausreibgrades wird nach durchgeführt.

EN ISO 12944 – 6, die Herstellung von Anstrichgrundfarbe V 2102 für Grundanstriche von Stahl- und Metalloberflächen in Milieu C2 und C3.

Die Prüfung von Beton ist in den Normreihen DIN/ ČSN EN 12350 (Frischbeton), DIN/ ČSN EN 12390 (Festbeton) und Zementfestigkeit DIN/ ČSN EN 196 -1geregelt.

ČSN EN 12350 – 6, Prüfung von Frischbeton –Frischbetondichte

ČSN EN 12390 – 2 Prüfung von Festbeton - Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfung

ČSN EN 12390 – 7 Prüfung von Festbeton - Dichte von Festbeton

ČSN EN 12390 – 8 Prüfung von Festbeton – Wassereindringtiefe unter Druck

ČSN EN 196 -1 Prüfung von Zement – Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit

DIN EN 53 722 Hitzebeständigkeit von Eisenoxidpigmenten in PE - HD



10.2 Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------------|--|----|
| Abbildung 4-1 | Geologische Karte des Střezovsky Bergrücken | 20 |
| Abbildung 4-2 | Geologische Karte der tuffitischen Tonausbisse | 22 |
| Abbildung 4-3 | Oberflächenausbiss tuffitischer Tone bei Hořenec | 24 |
| Abbildung 4-4 | Roter Bolus bei Hořenec | 24 |
| Abbildung 4-5 | Geologisches Profil des Střezovsky Bergrücken | 25 |
| Abbildung 4-6 | Sondierungsarbeiten durch Bohrungen bei Hořenec | 26 |
| Abbildung 4-7 | Ockerablagerungen aus dem Braunkohlentagebau | 26 |
| Abbildung 4-8 | Vorbereitungen für Probenahme durch Bohrungen in anstehenden Bolusschichten | 27 |
| Abbildung 4-9 | Bohrloch bei den Bohrkernprobenahmen | 27 |
| Abbildung 4-10 | Bolusprobenahme aus Schürfgräben | 28 |
| Abbildung 4-11 | Schürfgraben in Bolusschichten dargestellt. | 28 |
| Abbildung 4-12 | Schürfgraben in Ockerschichten | 29 |
| Abbildung 5-1 | Lagerstättenbegehung Bolusaufschluß | 31 |
| Abbildung 5-2 | Lagerstättenbegehung Ockeraufschluß | 32 |
| Abbildung 5-3 | Steinmetzer Diagramm für Bolus (Probe 10 Unterlauf/ 11 Überlauf) | 40 |
| Abbildung 5-4 | Steinmetz Diagramm für Bolus (Probe 19 Unterlauf / 20 Überlauf) | 40 |
| Abbildung 5-5 | Steinmetzer Diagramm Ocker (Probe 0 -7 Unterlauf / 0 – 8 Überlauf) | 41 |
| Abbildung 5-6 | Technikum der AKW A+V | 42 |
| Abbildung 5-7 | Strömungsverlauf Hydrozyklon | 45 |
| Abbildung 5-8 | Einbauzeichnung RWS 105 | 45 |
| Abbildung 5-9 | Vorläufiges Verfahrensfliießbild (Voruntersuchung) | 50 |
| Abbildung 5-10 | Cyclosizer | 51 |
| Abbildung 5-11 | Frantz Isodynamic Separator | 54 |
| Abbildung 5-12 | Davis Tube | 55 |
| Abbildung 5-13 | Fertig generiertes Berechnungsnetz im oberen Bereich des Zyklons sowie Partikelstudie mit Parameter Axialgeschwindigkeit | 57 |
| Abbildung 5-14 | : Hydrozyklon-Prototyp (links) und RWS 75 (rechts) | 58 |
| Abbildung 5-15 | Durchsatzkurven für den Hydrozyklon RWS 75 in zwei Modifikationen | 58 |
| Abbildung 5-16 | Abhängigkeit des Abscheidegrades, des Siebrückstandes > 25 µm und des Anteils < 2 µm von den Apexstopfendurchmessern für den Hydrozyklon RWS 75, Mod. IV | 59 |



| | | |
|----------------|---|-----|
| Abbildung 5-17 | Abhängigkeit des Abscheidegrades, des Siebrückstandes $> 25 \mu\text{m}$ und des Anteils $2 \mu\text{m}$ von den Apexstopfen-durchmesser für den Hydrozyklon RWS 75, Mod. XVI | 60 |
| Abbildung 5-18 | Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 – Anteil $< 2\mu\text{m}$ | 60 |
| Abbildung 5-19 | Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 – Trennkorngröße | 61 |
| Abbildung 5-20 | Vergleich des RWS 75 mit RWS 105 Siebrückstand $>45 \mu\text{m}$ und $>25 \mu\text{m}$ | 61 |
| Abbildung 6-1 | RRSB Diagram der Sieblinie | 64 |
| Abbildung 6-2 | Bewegungsformen in der Waschtrommel | 65 |
| Abbildung 6-3 | Schema einer Waschtrommel | 66 |
| Abbildung 6-4 | Sieblinien der durchgeführten Batch-Versuche WLT | 67 |
| Abbildung 6-5 | Blick in eine Waschtrommel (WLT 125/375) | 68 |
| Abbildung 6-6 | Technikums-Waschtrommel | 69 |
| Abbildung 6-7 | Fließbild mit durchschnittlichen Prozeßdaten | 71 |
| Abbildung 8-1 | Sedimentationsverhalten der mineralische Pigmente | 88 |
| Abbildung 8-2 | Beton-Testkörper eingefärbt mit 3 und 8 Gew.% Bolus | 95 |
| Abbildung 8-3 | Beton-Testkörper eingefärbt mit Ocker | 95 |
| Abbildung 8-4 | Betonprüfwürfel eingefärbt mit Bolus und Ocker | 96 |
| Abbildung 8-5 | Zementgemisch mit 8 Gew.% Boluspigment | 99 |
| Abbildung 8-6 | Zementgemisch mit 8 Gew.% Ocker | 100 |
| Abbildung 8-7 | Zementprüfprismen eingefärbt mit Bolus und Ocker | 100 |
| Abbildung 8-8 | Verwendete Kunststoffverarbeitungsmaschine | 105 |
| Abbildung 8-9 | Kunststoffdachziegel eingefärbt mit 4 Gew. % Bolus | 106 |
| Abbildung 8-10 | Kunststoffdachziegel eingefärbt mit 4 Gew. % Ocker | 107 |
| Abbildung 8-11 | Kunststoffziegeln eingefärbt mit Bolus und Ocker | 107 |



10.3 Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------|---|----|
| Tabelle 5-1 | Ungefähre chemische Zusammensetzung (Gew.%) wichtiger natürlich vorkommender Farberden | 33 |
| Tabelle 5-2 | Chemische Zusammensetzung (Gew.%) verschiedener Farberden | 33 |
| Tabelle 5-3 | Ungefähre chemische Zusammensetzung natürlich vorkommender Farberden | 34 |
| Tabelle 5-4 | Ergebnisse der Röntgenspektroanalyse | 35 |
| Tabelle 5-5 | Chemische Zusammensetzung des Rohmaterials Hořenec | 36 |
| Tabelle 5-6 | Mineralogische Zusammensetzung der Schürfprobe Bolus | 37 |
| Tabelle 5-7 | Mineralogische Zusammensetzung der Schürfprobe Ocker | 37 |
| Tabelle 5-8 | Hydrozyklonversuche mit Bolusmaterial | 39 |
| Tabelle 5-9 | Hydrozyklonversuche mit Ockermaterial | 39 |
| Tabelle 5-10 | Korngrößenverteilung des Rohstoffes | 43 |
| Tabelle 5-11 | Siebanalyse der geläuterten Farberde | 44 |
| Tabelle 5-12 | Kornverteilung der Produkte | 46 |
| Tabelle 5-13 | Chemische Zusammensetzung N1 – N6 | 47 |
| Tabelle 5-14 | Hydrozyklonversuch AKW | 47 |
| Tabelle 5-15 | Grobprodukte der Wasch- und Läuterversuche | 48 |
| Tabelle 5-16 | Chemische Zusammensetzung N7 – N12 | 48 |
| Tabelle 5-17 | Feinprodukte der Wasch- und Läuterversuche | 49 |
| Tabelle 5-18 | Feinstprodukte der Wasch- und Läuterversuche | 49 |
| Tabelle 5-19 | Probenbezeichnung der Cyclosizer Produkte | 51 |
| Tabelle 5-20 | Probe Nr. 5C50-8494-051 cyclon1 | 52 |
| Tabelle 5-21 | Probe Nr. 5C50-8494-052 cyclon2 | 52 |
| Tabelle 5-22 | Probe Nr. 5C50-8494-053 cyclon3 | 52 |
| Tabelle 5-23 | Probe Nr. 5C50-8494-054 cyclon4 | 52 |
| Tabelle 5-24 | Probe Nr. 5C50-8494-055 cyclon5 | 52 |
| Tabelle 5-25 | Probe Nr. 5C50-8494-056 Cyclosizer- Überlauf | 53 |
| Tabelle 5-26 | Aufbereitungsprodukte der Cyclosizertrennung | 53 |
| Tabelle 5-27 | Trennung der Cyclosizer Produkte auf dem Frantz Isodynamic Separator | 54 |
| Tabelle 5-28 | Trennung der Cyclosizer Überlauf auf der Davis Tube | 55 |
| Tabelle 5-29 | Zusammensetzung des magnetischen Produktes – Davis Tube | 55 |
| Tabelle 6-1 | Sieblinie (Rückstandswerte) | 64 |



| | | |
|--------------|--|----|
| Tabelle 7-1: | Verwendung von natürlichen und synthetischen Pigmenten in Europa und USA in Prozent (Büchel 1999; Potter 2004) | 72 |
| Tabelle 7-2 | Geschätzte Weltförderung (t/a) von mineralischen Pigmenten in den Jahren 2001 bis 2005 | 73 |
| Tabelle 7-3 | Mineralogische Zusammensetzung der Bolus- und Ockerproben | 74 |
| Tabelle 7-4 | Allgemeine Rohstoffanforderungen an aufbereitete natürliche Farberden | 75 |
| Tabelle 7-5 | Chemische und physikalisch-technische Kennwerte von natürlichen Farberden (Handelsprodukte) | 75 |
| Tabelle 7-6 | Charakteristische Kennwerte von synthetischen Pigmenten | 76 |
| Tabelle 8-1 | Basis für Zweikomponenten Epoxid-Antikorrosiven Anstrichfarben Bolus und Fepren TD 202 | 81 |
| Tabelle 8-2 | Bestimmung der Ausflusszeit mit Hilfe des Ford-Bechers | 81 |
| Tabelle 8-3 | Trocknung von Epoxid-antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202 | 81 |
| Tabelle 8-4 | Härte durch Pendel bei Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202, in Abhängigkeit vom Filmalter. | 82 |
| Tabelle 8-5 | Physikalisch – mechanische Eigenschaften von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202. | 82 |
| Tabelle 8-6 | Standfestigkeit des Methyl- Ethyl- Ketons (MEK Test) bei der Epoxid antikorrosiven Anstrichmasse mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Fepren TD202 und Bolus | 82 |
| Tabelle 8-7 | Optische Eigenschaften der Anstrichfilme von Epoxid anti-korrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Fepren TD 202 und Bolus. | 82 |
| Tabelle 8-8 | Basis für Zweikomponenten Epoxid-Antikorrosiven Anstrichfarben Ocker und Bayferrox 943 | 84 |
| Tabelle 8-9 | Trocknung von Epoxid – antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Ocker und Bayferrox 943 | 84 |
| Tabelle 8-10 | Härte durch Pendel bei Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Bolus und Fepren TD 202, in Abhängigkeit vom Filmalter. | 84 |



| | | |
|--------------|---|-----|
| Tabelle 8-11 | Physikalisch – mechanische Eigenschaften von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf Basis der Pigmente Ocker und Bayferrox 943. | 85 |
| Tabelle 8-12 | Standfestigkeit des Methyl- Ethyl- Ketons (MEK Test) bei der Epoxid antikorrosiven Anstrichmasse mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bayferrox 943 und Ocker | 85 |
| Tabelle 8-13 | Optische Eigenschaften der Anstrichfilme von Epoxid antikorrosiven Anstrichmassen mit hohem Trockensubstanzgehalt auf der Basis der Pigmente Bayferrox 943 und Ocker. | 85 |
| Tabelle 8-14 | Zusammensetzung der wasserlöslichen Anstrichmasse | 86 |
| Tabelle 8-15 | Bayferrox 943, technische Daten: | 87 |
| Tabelle 8-16 | Mineralogische Zusammensetzung des Ockers und Korngrößenverteilung des Roh- und gemahlten Ockers | 87 |
| Tabelle 8-17 | Bolus Probe Nr. 5C50-8486-200 HC RWS 75 IV/E HZ - Überlauf | 91 |
| Tabelle 8-18 | Ocker Probe Nr. 5C50-8494-250 HC RWS 75 IV/E HZ - Überlauf | 91 |
| Tabelle 8-19 | Zusammensetzung des Betongemisches | 93 |
| Tabelle 8-20 | Feststellung der Frischbetondichte ČBS | 94 |
| Tabelle 8-21 | Feststellung der Festbetondichte und Prüfung der Wasserundurchlässigkeit | 97 |
| Tabelle 8-22 | Wassereindringtiefe – Betonprüfkörper Nr.1/1651 Bolus 5 Gew. % | 97 |
| Tabelle 8-23 | Wassereindringtiefe – Betonprüfkörper Nr.2/1651 Bolus 8 Gew. % | 98 |
| Tabelle 8-24 | Feststellung der Biegezugfestigkeit des eingefärbten Zementes | 99 |
| Tabelle 8-25 | Ergebnisse der Röntgenspektralanalyse | 102 |
| Tabelle 8-26 | Bolus / physikalisch – chemische Eigenschaften | 103 |
| Tabelle 8-27 | Zusammensetzung der Paste Nr.1 | 103 |
| Tabelle 8-28 | Zusammensetzung Paste 2 | 103 |
| Tabelle 8-29 | Zusammensetzung Paste 3 | 104 |
| Tabelle 9-1 | Investitionskosten für eine Semimobile-Pigmentaufbereitung mit 5 t/h Aufgabekapazität | 110 |
| Tabelle 9-2 | Wirtschaftlichkeitsberechnung der Semimobilen Pigmentaufbereitung mit 5 t/h Aufgabekapazität | 111 |