



## CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 72/01662

Dossier: 02-6-00060

## RAPPORT

Rekenwaarden t.b.v. de warmte- en stof-  
balans van een bakproces van keramische  
produkten

door

J.H. v.d. Velden

Datum : 20 april 1972

Bestemd voor: De nederlandse grofkeramische industrie.

INHOUD

	blz.
SAMENVATTING	3
1. PROBLEEMSTELLING	4
2. DE IN AANMERKING KOMENDE REACTIES	5
3. VASTSTELLING VAN DE HOEVEELHEDEN AAN DE REACTIES DEELNEMENDE STOFFEN	6
4. SPECIFICATIE VAN DE HOEVEELHEDEN ADSORPTIEF- EN CHEMISCH GEBONDEN WATER	7
5. DE REACTIEWARMTE BIJ HET UITDRIJVEN VAN HET ADSORPTIEF- EN CHEMISCH GEBONDEN WATER	8
6. DE ONTLEDING EN VERBRANDING VAN DE HUMUS	9
7. DE ONTLEDING VAN CALCIUMCARBONAAT	10
8. OVERZICHT VAN DE GEVONDEN REKENWAARDEN	11
9. GERAADPLEEGDE LITERATUUR	12

Bijlage 01: Exotherme en endotherme reacties

Bijlage 02: Rekenwaarden.

## SAMENVATTING

In dit rapport worden een aantal rekenwaarden toegelicht, die worden gebruikt bij het opstellen van warmte- en stofbalansen van bakprocessen van keramische produkten.

De bovenbedoelde rekenwaarden hebben betrekking op enige belangrijke exotherme en endotherme reacties die bij de opwarming van een kleiprodukt in een oven optreden. De daarbij te verwachten warmte-effecten, alsmede de hoeveelheden van de aan de reacties deelnemende stoffen, worden aan de hand van een eenvoudige kleianalyse berekend.

## 1. PROBLEEMSTELLING

Voor het opstellen van warmte- en stofbalansen van grofkeramische bakprocessen, dient men onder meer te beschikken over rekenwaarden voor de exotherme en endotherme reacties die in de te bakken grondstof plaatsvinden.

De algebraïsche som van deze warmte-effecten noemt men wel de "nuttige warmte" bij het bakproces. Afgezien van de juistheid van deze benaming, blijkt de grootte van deze nuttige warmte, op welke wijze ook berekend, betrekkelijk klein te zijn ten opzichte van de totale hoeveelheid warmte die per gewichtseenheid te bakken produkt moet worden toegevoerd.

Daarom behoeven voor het opstellen van warmtebalansen van bakprocessen in het algemeen geen hoge eisen te worden gesteld aan de procentuele nauwkeurigheid van de grootte van de verschillende in de klei optredende warmte-effecten. Deze omstandigheid maakt het mogelijk bij de berekening van de bedoelde warmte-effecten een aanzienlijke simplificatie van de werkelijkheid toe te passen.

Dit laatste is overigens ook noodzakelijk, omdat enerzijds in de vakliteratuur slechts weinig exacte gegevens ter beschikking staan, terwijl anderzijds het probleem zo complex is, dat een nauwkeurige analyse van alle tijdens de warmtebehandeling van een gegeven klei optredende warmte-effecten een bijzonder uitgebreid onderzoek zou vergen.

Op grond van bovenstaande is er naar gestreefd de gezochte warmte-effecten aan de hand van enkele eenvoudige analyseresultaten te berekenen.

## 2. DE IN AANMERKING KOMENDE REACTIES

Op grond van de resultaten van het mineralogisch onderzoek, de differentiaalthermische analyse, de thermogravimetrische analyse en de chemische analyse van een groot aantal Nederlandse kleisoorten (1), komen de navolgende endotherme en exotherme reacties voor een vaststelling van het warmte-effect in aanmerking.

2.1 De verdamping van het resterende poriënwater ( $W_r$ ) uit de gedroogde klei.

Dit proces vindt al dan niet in de oven plaats bij produkttemperaturen tussen 15 en 100°C. Het meeste water zal daarbij verdampen bij een temperatuur van circa 50°C. De verdampingswarmte  $r$  is dan

$$606,5 - 0,695 t = 571,7 \text{ kcal/kg of}$$

$$r_{50^\circ} = 2,4 \text{ MJ/kg H}_2\text{O}$$

2.2 Het verwijderen van het adsorptief gebonden water alsmede het uitdrijven van een deel van het chemisch gebonden water ( $W_a$ ) in het temperatuurgebied van 100 tot 250°C, nominaal bij 175°C.

2.3 Het ontleden en verbranden van de organische bestanddelen ( $H_u$ ) in de klei in het temperatuurtraject van 200 tot 500°C.

De meest reactieve temperatuur blijkt 350°C te zijn.

2.4 Het uitdrijven van het aan de kleimineralen gebonden water ( $W_c$ ) tussen 450 en 650°C.

De meest reactieve temperatuur blijkt 575°C te zijn.

2.5 Het ontleden van het in de klei aanwezige calciumcarbonaat ( $CO_2$ ) in het temperatuurtraject van 650 tot 900°C waarbij de sterkste reactie zich voordoet in het temperatuurgebied van 800 tot 900°C.

De nominale reactietemperatuur kan op 850°C worden gesteld.

Alle overige tijdens het bakproces optredende warmte-effecten blijven buiten beschouwing. Hierbij wordt verondersteld dat de te karakteriseren klei geen of nagenoeg geen pyriet ( $FeS_2$ ) bevat.

Voor de in de Nederlandse grofkeramische industrie gebruikte kleien is deze veronderstelling in het algemeen gerechtvaardigd. Mocht echter in een bepaald geval toch een aanzienlijke hoeveelheid pyriet in de klei aanwezig zijn, dan dienen de in dit rapport te behandelen warmte-effecten te worden aangevuld met die voor de ontleding en oxydatie van pyriet (2) (3) (4) (5).

### 3. VASTSTELLING VAN DE HOEVEELHEDEN AAN DE REACTIES DEELNEMENDE STOFFEN

De aan de reacties deelnemende stoffen kunnen worden gekwantificeerd door:

- een restwatergehalte bepaling (Wr)
- een humusbepaling (Hu)
- een carbonaatbepaling ( $\text{CO}_2$ )
- een gloeiverliesbepaling (Glv)

De bepalingen worden uitgevoerd volgens de in de Nederlandse grofkeramische industrie gebruikelijke analysevoorschriften. De analyse-uitkomsten worden weergegeven in gewichtsprocenten van het bij  $105^\circ\text{C}$  tot constant gewicht gedroogde monster ongebakken klei.

Het verschil tussen de waarde van het gloeiverlies en de som van humusgehalte en koolzuurgehalte uit koolzure kalk wordt aanvaard als de som van de hoeveelheden adsorptief en chemisch gebonden water.

$$S = W_a + W_c = \text{Glv} - (\text{CO}_2 + \text{Hu})$$

Deze relatie steunt onder meer op de aanname, dat het aangegeven humuspercentage asvrij verbrandt. Ten aanzien van de humusbepaling wordt nog opgemerkt, dat bij aanwezigheid van pyriet in het monster een te hoge waarde voor het humusgehalte zal worden gevonden.

#### 4. SPECIFICATIE VAN DE HOEVEELHEIDEN ADSORPTIEF EN CHEMISCH GEBONDEN WATER

Voor de berekening van de te verwachten warmte-effecten is het noodzakelijk het adsorptief en chemisch gebonden water ( $W_a + W_c$ ) nader te specificeren. Scholze (7, p. 196) toont enige DTA-curven van de kleimineralen kaolinit, illiet en montmorilloniet. Daarbij valt op, dat kaolinit in het temperatuurgebied van 100 tot 250°C nagenoeg geen water verliest, terwijl illiet en montmorilloniet dat wel doen.

Aan de hand van een nadere analyse van de onderzoekingsresultaten van een tiental courante Nederlandse kleisoorten, gekozen uit het verrichte grondstofonderzoek (1) kan het navolgende worden opgemerkt.

4.1 De hoeveelheid kaolinit in de meest gebruikte Nederlandse kleien schommelt rond de 20 gewichtsprocenten van de totaal aanwezige hoeveelheid kleimineralen. De resterende 80 gew % bestaan voornamelijk uit zogenaamde intermediaten, uit glimmer en uit iets chloriet.

4.2 Wanneer men aanneemt, dat kaolinit een watergehalte van gemiddeld ongeveer 12 gew % bevat en dat de overige kleimineralen een watergehalte van gemiddeld ongeveer 8 gew % bezitten (zie Scholz (7, p. 55)), dan blijkt uit de bedoelde analyse, dat gemiddeld 5 à 10% van het uit de kleien te verdrijven water niet aan de kleimineralen gebonden kan zijn. Dit water zou bijvoorbeeld adsorptief gebonden kunnen zijn.

4.3 De bedoelde analyse, aangevuld met een oriënterende kwantitatieve contrôle op de hoeveelheid water die bij verhitting van een klei ontwijkt, geeft aanleiding als globale vuistregel te stellen, dat in het algemeen ongeveer tweederde deel van het met ( $W_a + W_c$ ) aangeduide water in het temperatuurgebied tussen 450 en 650°C ontwijkt.

4.4 Op grond van het bovenstaande werd voor wat betreft de specificatie van het adsorptief- en chemisch gebonden water, het navolgende kleimodel ontwikkeld.

Per 100 g totaal aanwezig water ( $W_a + W_c$ )	
Verwijderd tussen 100 en 250°C, bij nominaal 175°C	Verwijderd tussen 450 en 650°C, bij nominaal 575°C
10 g voornamelijk adsorptief water	24 g chem. geb. water aan kaolinit
23 g chem. geb. water aan interme- diaten etc. doch niet aan kaolinit	43 g chem. geb. water aan inter- mediaten etc.
33 g totaal, bij nom. 175°C	67 g totaal bij nom. 575°C

## 5. DE REACTIE-WARMTE BIJ HET UITDRIJVEN VAN HET ADSORPTIEF EN CHEMISCH GEBONDEN WATER

De vakliteratuur verschaft slechts spaarzaam gegevens over de reactiewarmte bij de verdrijving van het adsorptief en chemisch gebonden water uit klei Scholze (7, pp. 194 en 195) geeft de volgende waarden:

kaoliniet,	$r = 220 \text{ kcal/kg kaoliniet}$	$(922 \cdot 10^3 \text{ J/kg})$
montmorilloniet,	$r = 60 \text{ kcal/kg montm.}$	$(251 \cdot 10^3 \text{ J/kg})$
illiet,	$r = 40 \text{ kcal/kg illiet}$	$(168 \cdot 10^3 \text{ J/kg})$

Voor het in dit rapport ontwikkelde kleimodel werden bij gebrek aan verdere gegevens de volgende reactiewarmten aanvaard.

### 5.1 Voor kaoliniet,

$r = 220 \text{ kcal/kg}$  ~~van~~ kaoliniet bij  $575^\circ\text{C}$ , overeenkomende met  $1835 \text{ kcal}$  per kg uit kaoliniet in dampvorm te verdrijven water ( $7,7 \text{ MJ/kg}$  te verdrijven water).

### 5.2 Voor de intermediaten, het glimmer en het chloriet

$r = 40 \text{ kcal/kg}$  kleimineraal bij  $575^\circ\text{C}$ , overeenkomende met  $500 \text{ kcal}$  per kg hieruit in dampvorm te verdrijven water ( $2,1 \text{ MJ/kg}$  te verdrijven water).

### 5.3 Voor kaoliniet, intermediaten etc, tezamen bij $575^\circ\text{C}$

Op grond van het gestelde in 4.4 wordt voor het temperatuurgebied van  $450$  tot  $650^\circ\text{C}$ ;

$r = 978 \text{ kcal/kg}$  in dampvorm te verdrijven water bij normaal  $575^\circ\text{C}$  ( $r = 4,1 \text{ MJ/kg}$  te verdrijven water)

### 5.4 Voor adsorptief- en chemisch gebonden water bij $175^\circ\text{C}$

$r = 600 \text{ kcal/kg}$  in dampvorm te verdrijven water bij nominaal  $175^\circ\text{C}$  ( $2,5 \text{ MJ/kg}$ )

Niet gebonden water zou bij deze temperatuur een verdampingswarmte van  $485 \text{ kcal/kg}$  vragen.



## 6. DE ONTLEDING EN VERBRANDING VAN DE HUMUS

Nederlandse grofkeramische kleisoorten bezitten meestal een humusgehalte tussen 0,5 en 2 gew %. Zelfs bij humusgehalten van 0,5 % toont de differentiaalthermische analyse (DTA) van de betreffende kleien een duidelijke exotherme reactie aan in het temperatuurgebied van 200-500°C (1). De meest reactieve temperatuur blijkt 350°C te zijn. Dit exotherm effect wordt veroorzaakt door de verbranding van de afbraakprodukten van voornamelijk plantaardige stoffen en door de oxydatie van de uit deze afbraakprodukten ontstane humuszuren.

Humus heeft geen vaste structuur of samenstelling. De samenstelling van de humuszuren is van het type: (C6 H7 O3) x; (C6 H4 O3) x of (C48 H80 O25) (Ullmann). Internationaal wordt het humusgehalte Hu van een grond gedefinieerd door:

$$\text{Hu} = 1,724\text{C}$$
, waarin C het koolstofgehalte van de grond voorstelt.

Dit betekent, dat het koolstofaandeel in een vastgesteld humusgehalte per definitie 58% bedraagt.

De calorische benedenwaarde van humus bij 350°C wordt in het hier ontwikkelde kleimodel gesteld op 4400 kcal per kg aanwezige humus (18,45 MJ/kg) (9).

De verbrandingsprodukten zijn CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O en wel 0,42 Hu gew % H<sub>2</sub>O en 2,127 Hu gew % CO<sub>2</sub>, berekend ten opzichte van de droge klei.

Aangenomen wordt, dat alle humus in het aangegeven temperatuurtraject verbrandt. In de werkelijkheid zal het voorkomen, dat koolstofresten alsmede het door de humus tot FeO gereduceerde Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alsnog in het temperatuurgebied van 650 tot 800 C geoxydeerd dienen te worden.

4

### 7. DE ONTLEDING VAN CALCIUMCARBONAAT

De ontbinding van calciumcarbonaat ( $\text{CaCO}_3$ ) in  $\text{CaO}$  en  $\text{CO}_2$  is een sterk endotherme reactie.

Onderstaande tabel die de ontbindingswarmte voor verschillende temperaturniveaus aangeeft, is ontleend aan berekeningen van Fasotte en Saussez (8).

temperatuur °C	partiële druk $\text{CO}_2$ in mmHg	ontbindingswarmte in kcal/kg $\text{CaCO}_3$
25	-	424,7
700	23,8	400,8
800	161	396,9
898	760	392,7

De ontbindingswarmte bij  $850^\circ\text{C}$  zal dan 394,8 kcal per kg  $\text{CaCO}_3$  bedragen. (1,655 MJ/kg).

Per kg ontstaan  $\text{CaO}$  bedraagt de ontbindingswarmte bij  $850^\circ\text{C}$  dan:

705 kcal/kg  $\text{CaO}$  (2,96 MJ/kg)

Per kg ontstaan  $\text{CO}_2$  wordt de ontbindingswarmte bij  $850^\circ\text{C}$ :

898 kcal/kg  $\text{CO}_2$  (3,77 MJ/kg)

## 8. OVERZICHT VAN DE GEVONDEN REKENWAARDEN

De in de vorige hoofdstukken besproken rekenwaarden zijn in bijlage 01 overzichtelijk gerangschikt. In bijlage 02 zijn ze verder uitgewerkt tot rekenwaarden, die direct bruikbaar zijn bij het opstellen van warmte- en stofbalansen van keramische bakprocessen.

9. GERAADPLEEGDE LITERATUUR

- (1) H. van Amerongen en J.H. v.d. Velden,  
Samenstelling en eigenschappen van 31 kleisoorten,  
rapport CTI-TNO 70-04032.
- (2) A. Simon en R. Meier,  
Beiträge zur Kenntnis der Ausblühungen keramischer Massen,  
Berichte DKG 23 (1942) p. 3-24.
- (3) W.E. Brounell,  
Efflorescence resulting from pyrit in clay raw materials,  
Journal American Society 41 (1958) p. 261.
- (4) H. Etherington,  
Modern Furnace Technology,  
3rd edition, revised (1961), Charles Griffin & Com. Ltd London; p. 142.
- (5) E. Schmidt,  
Chemische Reaktionen während des Ziegelbrandes,  
Ziegeltechnisches Jahrbuch 1962; p. 297
- (6) E. Schmidt,  
Die Physikalischen und chemischen Veränderungen beim Ziegelbrand,  
Ziegeltechnisches Jahrbuch 1968; p. 208.
- (7) H. Scholze, (Salmang) die physikalischen und chemischen Grundlagen der  
Keramik,  
5e Auflage (1968) Springer-Verlag-Berlin.
- (8) W. Fassotte en M. Saussez,  
Onderzoekingen over de kinetica van het decarbonateren van kalksteen,  
Technisch Tijdschrift Mijnen en Groeven nr. 132 juli 1971, van  
"Institut National des Industries Extractives, Belgique-Bois du Val-Benoît,  
rue du Chéra" 4000 Liege.
- (9) H.M. Spiers,  
Technical data on Fuel Sixth Edition (1962)  
The British National Committee World Power Conference,  
Trafalger Square London WC2.

Analysegegevens in gew% v.d. droge klei

- |                             |  |
|-----------------------------|--|
| - Restwatergehalte: $W_r\%$ | - $CO_2$ uit carbonaat: $CO_2\%$ (0,785x% CaO) |
| - Gloeiverlies: $Glv\%$     | - Humus $Hu\%$                                 |

Verdampen van poriënwater (endotherm)

- |   |  |
|---|--|
| - Temperatuurtraject: $15-100^\circ C$                | - Verdampingswarmte per kg gevormde waterdamp bij $50^\circ C$ |
| - Nominale reactietemp.: $50^\circ C$                 | 571,7 kcal/kg  |
| - $H_2O$ -ontwikkeling in gew% v.d. droge klei: $W_r$ | 2,4 MJ/kg  |

Verdrijven van adsorptiewater en chemisch gebonden water (endotherm)

- |  |   |
|--|---|
| - Temperatuurtraject: $100-250^\circ C$                                    | - Reactiewarmte per kg gevormde waterdamp bij $175^\circ C$ |
| - Nominale reactietemp.: $175^\circ C$                                     | 600 kcal/kg   |
| - $H_2O$ -ontwikkeling in gew% v.d. droge klei: $W_a=0,33 (Glv-(CO_2+Hu))$ | 2,5 MJ/kg   |

Ontleden en oxyderen van humus (exotherm)

- |  |  |
|--|--|
| - Temperatuurtraject: $200-500^\circ C$  | - Reactiewarmte per kg humus bij $350^\circ C$ |
| - Nominale reactietemp.: $350^\circ C$   | 4400 kcal/kg                                   |
| - $H_2O$ -ontwikkeling in gew%: 0,42 Hu  | 18,45 MJ/kg                                    |
| - $CO_2$ -ontwikkeling in gew%: 2,127 Hu |  |

Verdrijven van chemisch gebonden water (endotherm)

- |  |   |
|--|---|
| - Temperatuurtraject: $450-650^\circ C$                                    | - Reactiewarmte per kg gevormde waterdamp bij $575^\circ C$ |
| - Nominale reactietemp.: $575^\circ C$                                     | 978 kcal/kg   |
| - $H_2O$ -ontwikkeling in gew% v.d. droge klei: $W_c=0,67 (Glv-(CO_2+Hu))$ | 4,1 MJ/kg   |

Ontleden van calciumcarbonaat (endotherm)

- |   |   |
|---|---|
| - Temperatuurtraject: $(650^\circ) 800-900^\circ C$   | - Reactiewarmte per kg gevormd $CO_2$ bij $850^\circ C$ |
| - Nominale reactietemp.: $850^\circ C$                | 898 kcal/kg   |
| - $CO_2$ -ontwikkeling in gew% v.d. droge klei $CO_2$ | 3,77 MJ/kg  |

Overzicht van exotherme en endotherme reacties in klei, bij de warmtebehandeling in de oven.

CTI-TNO

Werkgroep Grofkeramiek

Doss: 02-6-00060

bijl: 720420-01

rekenwaarden be- trokken op toestands- 1 kg droge veranderingen onge- van de klei	componenten van het rookgas m <sup>3</sup> n per kg klei			Theor. hoe- veelheid ver- brandingslucht m <sup>3</sup> n/kg	Theor. nat rookgasvolume m <sup>3</sup> n/kg	Warmeffecten in MJ per kg klei	
	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>			endotherm	exotherm
verdampen van poriën- water; 15-100°C, nom. 50°C	0,01245 Wr	-	-	-	0,01245.Wr	0,024. Wr	-
verdrrijven van ad- sorptiewater en chem.geb.water; 100-250°C, nom. 175°C	0,01245 Wa	-	-	-	0,01245.Wa	0,025. Wa	-
ontleden en oxyde- ren van humus; 200-500°C, nom. 350°C (200-800)	0,005227Hu	0,01083 Hu	0,04074 Hu	0,05157 Hu	0,0568 . Hu	-	0,1845 Hu
verdrrijven van chem. geb.water; 450-650°C, nom. 575°C	0,01245 Wc	-	-	-	0,01245. Wc	0,041. Wc	-
ontleden van CaCO <sub>3</sub> , 800-900°C, nom. 850°C	-	0,00509CO <sub>2</sub>	-	-	0,00509CO <sub>2</sub>	0,0377.CO <sub>2</sub>	-
Analysegegevens in gew% v.d.droge klei	1m <sup>3</sup> n = 1m <sup>3</sup> bij 0°C en 100 KN/m <sup>2</sup>					1 kcal = 4,19.10 <sup>3</sup> J	
Wr =restwatergehalte Wa =0,33 (Glv-(CO <sub>2</sub> +Hu)) Wc =0,67 (Glv-(CO <sub>2</sub> +Hu)) CO <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> uit carbonaat CO <sub>2</sub> = 0,785 CaO Hu =humusgehalte Glv=glouiverlies	Opm.: Voor berekeningen betrokken op 1 kg gebakken klei dienen bovenstaande waarden te worden vermenigvuldigd met: 100 100-Glv						

Rekenwaarden t.b.v. de warmte-en stofbalans  
van een bakproces van keramische producten

CTI-TNO  
Werkgroep Grofkeramiek  
Doss.: 02-6-00060  
Bijl.: 720420-02