



CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 77-06092

Dossier: 8711-4006

RAPPORT

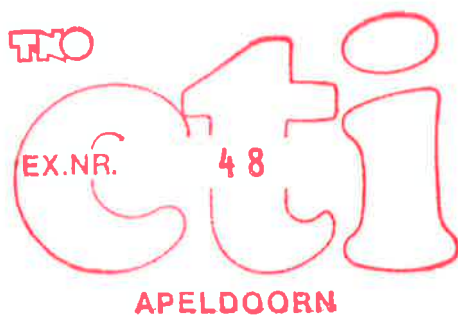
Voorbehandeling van de klei  
bij de  
granulometrische analyse

door

J.H.van der Velden

Datum : 15 juni 1977

Bestemd voor: De Nederlandse Grofkeramische Industrie



	pag.
INHOUD	3
SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. METHODE VAN ONDERZOEK	6
3. BIJ HET ONDERZOEK BETROKKEN KLEIMONSTERS	7
4. UITVOERING	8
5. RESULTATEN	10
<b>APELDOORN</b>	
6. BESPREKING VAN DE RESULTATEN EN CONCLUSIES	11
6.1 Reproduceerbaarheid van analyse-uitkomsten	11
6.2 Keuze van de inweeg	11
6.3 Keuze van de concentratie van natriumoxalaat	11
6.4 Voorbehandeling met waterstofperoxide	12
6.5 Het disperseermiddel natriumpyrofosfaat	12
6.6 Keuze van de warmtebehandeling	12
6.7 Afzeven van de suspensie voor de bezinkingsproef.	12

Bijlagen : 01.-2 bladen

#### SAMENVATTING

De betrouwbaarheid van de granulometrische analyse van klei staat of valt met de kwaliteit van de voorbehandeling van het monster.

De voorbehandeling bepaalt bovendien in sterke mate de tijdsduur van de analyse.

De tot nu toe op Nederlandse keramische laboratoria toegepaste werkwijze wordt aan een kritisch onderzoek onderworpen met het doel een snelle, redelijk nauwkeurige methode van kleionderzoek voor fabriekslaboratoria te kunnen ontwikkelen.

Onder meer blijkt, dat een andere dosis van het dispergeermiddel aanbeveling verdient en dat een kortere warmtebehandeling van de te bereiden klei-suspensie tot de mogelijkheden behoort.

## 1. INLEIDING

Verschillende steen- en dakpannenfabrieken hebben belangstelling voor een snelle eenvoudige methode van granulometrisch grondonderzoek, die op de fabriek zelf toepasbaar is. De voor dit doel ontwikkelde areometermethoden lenen zich wellicht voor een verdere rationalisering.

Een tijdrovend onderdeel van de bepaling is de voorbehandeling van de proefeenheid klei.

Die voorbehandeling heeft ten doel de klei fijn in water te verdelen, te dispergeren. De betrouwbaarheid van de analyse staat of valt met de kwaliteit van die voorbehandeling (rapport 77-06089 "Grondslagen van de slibanalyse"). De op Nederlandse keramische laboratoria toegepaste wijze van voorbehandeling is in rapport CTI TNO 76-07287 "Onderzoeksvorschrift granulometrische analyse van keramische grondstoffen" uitvoerig beschreven. De grondslag voor dit voorschrift werd reeds vier decennia geleden gelegd.

De beweegredenen voor de keuze van elk van de voorgeschreven handelingen zijn niet meer tot in alle bijzonderheden bekend. Het lag voor de hand, de op de voorbehandeling betrekking hebbende onderdelen van het voorschrift, opnieuw te bezien. De navolgende punten werden onderzocht:

- de reproduceerbaarheid van de analyse-uitkomsten,
- de keuze van de inweeg,
- de keuze van de concentratie van het dispergeermiddel natriumoxalaat,
- de invloed van een voorbehandeling met waterstofperoxide,
- de geschiktheid van het dispergeermiddel natriumpyrofosfaat,
- de keuze van de warmtebehandeling van de suspensie,
- de noodzaak tot het afzeven van de suspensie voor de bezinkingsproef.

Het dispergeren van kleisuspensies door een ultrasoonbehandeling bleef buiten beschouwing. Hiervoor wordt verwezen naar CTI rapport 76-06064.

"Oriënterend onderzoek naar de toepassingsmogelijkheid van de Coulter-Counter voor het uitvoeren van kleianalyses" door H.M van der Laan.  
Het rapport ligt bij de werkgroep ter inzage.

## 2. METHODE VAN ONDERZOEK

Van enige met zorg gekozen monsters klei werden, onder variatie van de wijze van voorbehandeling, de korrelfracties kleiner dan  $10 \mu\text{m}$  en kleiner dan  $2 \mu\text{m}$  vastgesteld. De bepalingen werden uitgevoerd met de beweegbare pipet van köhn (rapport 76-07287).

De in de voorbehandeling van de klei aangebrachte wijzigingen werden aan de hand van de analyse-uitkomsten beoordeeld.

De vragen die gesteld werden waren:

- Leidt de wijziging tot hogere uitkomsten voor de fractie kleiner dan  $2 \mu\text{m}$  en tot een betere ontsluiting van het monster ?
- Levert de verandering een besparing op in de tijdsduur van de analyse en in de hoeveelheid te verrichten werk ?

## 3. BIJ HET ONDERZOEK BETROKKEN KLEIMONSTERS

Het onderzoek werd uitgevoerd aan enkele sterk verschillende Nederlandse kleisoorten.

Gekozen werden de monsters:

NIN : uitzonderlijk vette kalkarme klei uit de provincie Utrecht, gebruikt als grondstofcomponent bij de dakpannenfabricage.

ALN : kalkarme klei uit Zuid-Holland, gebruikt voor dakpannenfabricage.

VEP : kalkhoudende jonge rivierklei uit Gelderland, gebruikt voor metselbaksteenfabricage.

MAT : kalkarme magere lössleem uit Zuid-Limburg gebruikt voor metselbaksteenfabricage.

ZAD : sterk met zand gemagerde klei ALN, met:

fractie > 250  $\mu\text{m}$  : 12% ( m/m<sub>d</sub> )

fractie > 125  $\mu\text{m}$  : 20% ( m/m<sub>d</sub> )

fractie > 63  $\mu\text{m}$  : 23% ( m/m<sub>d</sub> )

Deze massa werd op het laboratorium samengesteld.

## 4. UITVOERING

De laboratoriummonsters werden voorafgaand aan het onderzoek bij een temperatuur lager dan  $40^{\circ}\text{C}$  gedroogd, in een slagmolen over een zeef van 4 mm  $\phi$  gemalen en in luchtdroge toestand bewaard. Bij de voorbehandeling van de proefeenheid klei werd aan de inweeg steeds 200 ml gedemineraliseerd water toegevoegd.

Alle analyses werden met zorg in duplo door de heer W.J.de Zoete van de werkgroep Grofkeramiek uitgevoerd.

Voor de duplo-bepalingen werden twee pipetten gebruikt. De uitvoeringsvorm hiervan is beschreven in rapport nr.76-07287 .

Het effect van een modificatie van de warmtebehandeling van de suspensie werd niet alleen voor de pipetmethode volgens Köhn nagegaan doch ook voor de areometermethode volgens Verhorst (mededeling nr. 1 van het Keramische Instituut TNO-1944, alsmede C.T.I.-rapport nr. 70-0752) Steeds werd de suspensie langzaam roerend in 15 minuten tot het kookpunt verwarmd. De modificatie had uitsluitend betrekking op het al dan niet doorkoken van de suspensie.

Wel werd aan de hand van afzonderlijke aan het hier beschreven onderzoek voorafgaande proeven nagegaan of een verwarming tot  $70^{\circ}\text{C}$  toepasbaar zou zijn. Ofschoon het resultaat van deze oriënterende proeven positief was, werd om praktische redenen besloten tot het handhaven van een 15 minuten durende verwarming tot het kookpunt. De verwarming geschiedde met een elektrische kookplaat. Bij gebruik van porseleinen uitdampschalen met een ronde bodem was een energietoevoer nodig van 750 watt; bij toepassing van bekerglazen en een magnetische roerder : 500 watt.

In een vooronderzoek werd ook beproefd de suspensie door een directe doorleiding van een elektrische stroom snel te verwarmen.

Voor een opwarming tot het kookpunt binnen vijf minuten, bleek een relatief groot electrodeoppervlak en een wissel-spanning hoger dan 42 volt nodig te zijn.



Het was noodzakelijk koolstofelectroden te gebruiken. Tijdens de verwarming bleef het roeren van de suspensie onvermijdelijk. Het liet zich aanzien, dat het ontwikkelen van een snelle verwarmingsmethode langs deze weg veel tijd zou vergen.

Het onderzoek in deze richting werd op grond hiervan voorlopig gestaakt. Bij de behandeling van de klei met waterstofperoxide werd aan de suspensie van klei en 200 ml water, ongeveer 1,5 ml  $H_2O_2$  (30%) toegevoegd. De suspensie werd vervolgens al roerend langzaam verwarmd tot  $70^{\circ}C$ . Te sterke schuimvorming tijdens deze behandeling werd bedwongend door aanpassing van het verwarmingstempo.

De behandeling dient voor het oxideren van de humus in de klei. De procedure wordt bij het grondonderzoek in de landbouw toegepast. Na de behandeling met  $H_2O_2$  werd het dispersiemiddel toegevoegd en werd de suspensie tot het kookpunt gebracht.

## 5. RESULTATEN

De resultaten van het onderzoek zijn in de bladen 1 en 2 van bijlage 01 tabellarisch gerangschikt. Elke proef is voorzien van een volgnummer. Voor wat betreft de voorbehandeling van de klei verschaft de tabel gegevens over :

- de grootte van de inweeg in grammen,
- een al dan niet toegepaste  $H_2O_2$  behandeling,
- de keuze van het dispergeermiddel
- de concentratie van het dispergeermiddel in de tot 1 liter verdunde suspensie in mol per liter,
- de aard van de warmtebehandeling,
- het al dan niet afzeven van de suspensie over zeven met maaswijdten van 125 en 63  $\mu m$ .

De toevoeging van waterstofperoxide bleek de tijdsduur van de voorbehandeling van de klei met ten minste 15 minuten te verlengen.

De schuimontwikkeling op de suspensie maakte die verlenging noodzakelijk. De toepassing van anti-schuimmiddelen bleek niet mogelijk. Deze middelen hechten zich ondermeer aan het glas van de pipet waardoor de bepaling onnauwkeurig wordt.

De analyseuitkomsten zijn weergegeven in massaprocenten betrokken op de drogemassa, ( $m/m_d$ ).

Het betreft de fracties volgens Köhn kleiner dan 10  $\mu m$  ( $f_{10}$ ), kleiner dan 2  $\mu m$  ( $f_2$ ) en ( $f_{10}-f_2$ ), dan wel het percentage afslibbaar onder 10  $\mu m$  ( $S_{10}$ ) volgens Verhorst.

Van de in duplo verrichte bepalingen zijn gemiddelde uitkomsten vermeld. De gemiddelde werden door toepassing van de afrondregel bepaald ( NEN 1047 bl 2.1). De individuele uitkomsten bleken bij geen enkele proef meer dan 2% ( $m/m_d$ ) van elkaar te verschillen . Ook ten aanzien van bepalingen die met een tussenpoos van ongeveer een jaar door dezelfde analist werden verricht, werd deze spreiding geconstateerd.

## 6. BESPREKING VAN DE RESULTATEN EN CONCLUSIES

### 6.1 Reproduceerbaarheid van analyseuitkomsten

De uitkomsten van bepalingen van  $f_{10}$  en  $f_2$  en van  $S_{10}$  blijken op lange termijn bezien reproduceerbaar te zijn tot op 2% ( $m/m_d$ ). Dit geldt bij een zorgvuldige uitvoering van de analyses door één analist, aan de hand van een gedetailleerd voorschrift.

### 6.2 Keuze van de inweeg

De uitkomsten van de proeven 04,08,10 en 11, van de proeven 03 en 07, alsmede van de proeven 02 en 06 met betrekking tot  $f_2$  geven aan, dat althans bij deze uitzonderlijk vette klei, een inweeg van 10 grammen een iets hogere waarde van  $f_2$  oplevert.

Op theoretische gronden mag worden verwacht, dat bij magerder kleien, de invloed van de inweeg op het proefresultaat geringer zal zijn.

De uitkomsten met proefeenheden van 20,30 en 40 g verschillen onderling niet. Gemeend wordt, dat voor bedrijfsinterne kwaliteitscontrole - doeleinden een inweeg tot 40 g per liter bezinkingssuspensie toepasbaar is.

### 6.3 Keuze van de concentratie van natriumoxalaat

De invloed van de concentratie van het dispergeermiddel natriumoxalaat op de uitkomst voor  $f_2$  komt het duidelijkst tot uiting in de proeven 01,02,03,04 en 05.

Concentraties van 0,004 en 0,005 mol/liter leveren bij klei NIN de hoogstewaarden voor de fractie kleiner dan  $2 \mu\text{m}$  op. Bij de kleien VEP en MAT heeft een verhoging van de concentratie geen effect op  $f_{10}$  en  $f_2$ . De tot heden gebruikelijke concentratie bedraagt 0,0025 mol/liter. Een verdubbeling van de concentratie van natriumoxalaat lijkt zinvol.

#### 6.4 Voorbehandeling met waterstofperoxide

De invloed van een voorbehandeling met waterstofperoxide op  $f_2$  werd onderzocht aan klei NIN, omdat die invloed zich bij deze uitzonderlijk vette klei, met een relatief hoog gehalte aan organische stof, waarschijnlijk het sterkst zou manifesteren.

Bij een inweeg van 20 g. klei is het effect goed merkbaar.

Men vergelijke daaroo  $f_2$  van de proeven 07 en 08 met  $f_2$  van de proeven 14 en 15. Bij een inweeg van 10 g. is die invloed niet zo duidelijk (proeven 04,12,05,13).

De  $H_2O_2$ -behandeling bleek zo tijdrovend (Hoofdstuk 5), dat een algemene toepassing ervan in de keramische industrie wordt ontraden.

#### 6.5 Het dispergeermiddel natriumpyrofosfaat ( $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ )

De uitkomsten van de proeven 18 tot en met 23 geven bij vergelijking met de resultaten van de proeven 01 tot en met 09 geen aanleiding over te gaan op het gebruik van natriumpyrofosfaat als dispergeermiddel.

#### 6.6 Keuze van de warmtebehandeling

Met de proeven 16,17,25,26,28,32 en 35 werd nagegaan of het koken van de suspensie gedurende 15 minuten van essentieel belang is voor het verkrijgen van een voldoende fijn dispers systeem. De resultaten tonen aan, dat dit niet het geval is. Zeker voor fabrieksanalyses verdient het aanbeveling, de vijftien minuten vergende kookperiode bij de voorbehandeling te laten vervallen.

#### 6.7 Afzeven van de suspensie voor de bezinkingsproef.

Wanneer de suspensie aan het einde van de voorbehandeling niet wordt afgezeefd, zouden de grove korrels een ongewenst effect kunnen hebben op de bezinking van de fijnere.

Met de proeven 36 en 37 kon die invloed evenwel niet aangetoond worden, ofschoon die proeven werden uitgevoerd met een vette klei, die 20% zand groter dan  $125 \mu\text{m}$  bevatte, Voor zover geen gegevens nodig zijn over het percentage zand in de klei kan worden overwogen, fabrieksanalyses zonder zeefbewerking uit te voeren.

volgnummer.	monsteraanduiding	voorbehandeling van proefeenheid								methode köhn			meth. Verhorst.
		inweeg. Gd. grammen	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -behandeling	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mol per liter	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O mol per liter	opwarmen tot het kookpunt	15 min. koken	afzeven op 125 μm	afzeven op 63 μm	f <sub>10</sub> % (m/m <sub>d</sub> )	f <sub>2</sub> % (m/m <sub>d</sub> )	(f <sub>10</sub> - f <sub>2</sub> )	Σ <sub>10</sub> % (m/m <sub>d</sub> )
01	NIN	10	-	0,0025	-	+	+	+	+	87	57	30	-
02	NIN	10	-	0,0032	-	+	+	+	+	89	61	28	-
03	NIN	10	-	0,0040	-	+	+	+	+	93	64	29	-
04	NIN	10	-	0,0050	-	+	+	+	+	91	63	28	-
05	NIN	10	-	0,0100	-	+	+	+	+	90	60	30	-
06	NIN	20	-	0,0032	-	+	+	+	+	88	59	29	-
07	NIN	20	-	0,0040	-	+	+	+	+	91	61	30	-
08	NIN	20	-	0,0050	-	+	+	+	+	90	61	29	-
09	NIN	20	-	0,010	-	+	+	+	+	90	61	29	-
10	NIN	30	-	0,0050	-	+	+	+	+	91	61	30	-
11	NIN	40	-	0,0050	-	+	+	+	+	91	60	31	-
12	NIN	10	+	0,0040	-	+	+	+	+	89	63	24	-
13	NIN	10	+	0,0050	-	+	+	+	+	90	66	24	-
14	NIN	20	+	0,0040	-	+	+	+	+	92	65	27	-
15	NIN	20	+	0,0050	-	+	+	+	+	91	66	25	-
16	NIN	10	+	0,0040	-	+	-	+	+	90	64	26	-
17	NIN	20	+	0,0040	-	+	-	+	+	90	66	24	-
18	NIN	10	-	-	0,001	+	+	+	+	86	56	30	-
19	NIN	10	-	-	0,002	+	+	+	+	81	56	25	-
20	NIN	10	-	-	0,003	+	+	+	+	84	59	25	-

EX.NR. 48  
APELDOORN

RESULTATEN VAN SLIBANALYSES

+ : VAN TOEPASSING  
- : NIET VAN TOEPASSING.

CTI - TNO

Werkgr. Grofkeramiek  
doss: 4006  
10/77 bijl. bl: 1

volgnummer	monster aandoeding	voorbehandeling van proefeenheid.								methode köhn			meth. Verborst
		Inweeg. Gd. Grammen	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - behandeling	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> mol per liter	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O mol per liter	opwarmen tot het kookpunt	15 min. koken	afzeven op: 125 µm	afzeven op: 63 µm	f <sub>10</sub> , % (P <sub>m</sub> /m <sub>f</sub> )	f <sub>2</sub> , % (P <sub>m</sub> /m <sub>f</sub> )	f <sub>10</sub> -f <sub>2</sub> , % (P <sub>m</sub> /m <sub>f</sub> )	
21	NIN	20	-	-	0,001	+	+	+	+	86	53	33	-
22	NIN	20	-	-	0,002	+	+	+	+	84	59	25	-
23	NIN	20	-	-	0,003	+	+	+	+	84	58	26	-
24	NIN	40	-	0,006	-	+	+	+	-	-	-	-	80
25	NIN	40	-	0,006	-	+	-	+	-	-	-	-	78
26	NIN	40	-	0,004	-	+	-	+	-	-	-	-	78
27	ALN	40	-	0,006	-	+	+	+	-	-	-	-	50
28	ALN	40	-	0,006	-	+	-	+	-	-	-	-	52
29	ALN	25	-	0,0025	-	+	+	+	+	60	41	19	-
30	VEP	25	-	0,0025	-	+	+	+	+	41	24	17	-
31	VEP	25	-	0,005	-	+	+	+	+	42	24	18	-
32	VEP	25	-	0,005	-	+	-	+	+	40	22	18	-
33	MAT	25	-	0,0025	-	+	+	+	+	25	17	8	-
34	MAT	25	-	0,005	-	+	+	+	+	24	17	7	-
35	MAT	25	-	0,005	-	+	-	+	+	24	16	8	-
36	ZAD	40	-	0,005	-	+	-	+	+	51	34	17	-
37	ZAD	40	-	0,005	-	+	-	-	-	50	34	16	-

RESULTATEN VAN SLIBANALYSES

+ : VAN TOEPASSING  
 - : NIET VAN TOEPASSING

CTI - TNO  
 Werkgr. Grofkeramiek  
 class: 4006  
 dat: 10/37 bijl. 01, bl 2