

Karakterisering van droogkinetiek van klei via vochtprofielen en droogcurven

Citation for published version (APA):

Ketelaars, A. A. J., Coumans, W. J., & Kerkhof, P. J. A. M. (1997). Karakterisering van droogkinetiek van klei via vochtprofielen en droogcurven. *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 18(3), 6-12, 17.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1997

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Karakterisering van Droogkinetiek van Klei via Vochtprofielen en Droogcurven



WETENSCHAP



A.A.J. Ketelaars



W.J. Coumans



P.J.A.M. Kerkhof

Auteurs

Dr.ir. A.A.J. Ketelaars, promoveerde in 1992 aan de TU Eindhoven op het drooggedrag van deformeerbare systemen, met speciale aandacht voor kleimaterialen. In een tweetal publikaties wordt hier een beknopt overzicht gegeven van de belangrijkste resultaten en conclusies, die uit dit promotieonderzoek zijn voortgekomen. Deze eerste publikatie gaat over de kinetiek van het droogproces en beperkt zich tot kleien met een laag vochtgehalte, waarbij geen krimp meer optreedt. Een tweede publikatie beschouwt ook kleien met een hoog vochtgehalte en richt zich op het optreden van krimp, deformaties en mechanische spanningen tijdens het droogproces van een kleivormling.

Dr.ir. W.J. Coumans is Universitair Hoofd-Docent op het gebied van droogprocessen.

Prof. dr.ir. P.J.A.M. Kerkhof is hoogleraar Scheidingstechnologie en Transport Verschijnselen. Technische Universiteit Eindhoven, Faculteit Scheikundige Technologie, Laboratorium voor Scheidingstechnologie en Transport Verschijnselen, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven.

Internet: <http://www.tcp.chem.tue.nl>

E-mail: tgctjc@chem.tue.nl

Samenvatting

Een klassieke manier om de droogkinetiek van materialen te karakteriseren is gebaseerd op de bepaling van de droogcurve, d.i. het gewicht van een monster tijdens een droogproces als functie van de tijd. Een droogcurve als zodanig is afhankelijk van de gekozen droogcondities tijdens de meting, zoals luchttemperatuur, monster-temperatuur, luchtvochtigheid, afmetingen van het monster, e.d. Voor een juiste fysische modellering van het droogproces is er behoefte aan intrinsieke materiaalparameters, die het drooggedrag karakteriseren, zoals de diffusiecoëfficiënt van vocht. Een intrinsieke materiaal-eigenschap is per definitie onafhankelijk van de gekozen droogcondities en staat toe dat via modellering extrapolerende scenario's voor het droogproces kunnen worden doorgerekend. In dit onderzoek wordt aangetoond, dat een vertaling van de droogcurve in een vochtafhankelijke diffusiecoëfficiënt, zekere risico's met zich mee brengt. De oorzaak hiervan is gelegen in het macroscopische karakter van de droogcurve, zij representeert immers het gemiddelde drooggedrag van het gehele monster. Het blijkt dat de bepaling van diffusiecoëfficiënten op basis van gemeten vochtprofielen tijdens een droogproces in principe wel tot goede resultaten leidt. Hierbij is in dit onderzoek succesvol gebruik gemaakt van de neutronen-

absorptie-methode bij het Interfacultair Reactor Instituut in Delft. Deze niet-destructieve methode, ten tijde van het onderzoek het best haalbare, is nogal omslachtig en eigenlijk meer geschikt voor academisch onderzoek. Voor meer routinematige toepassingen van de vochtprofiel-methode zijn er thans nieuwe en veelbelovende ontwikkelingen op het terrein van NMR-imaging in aantocht.

Summary

A classical way to characterise drying kinetics of materials is based on the determination of the drying curve, which represents the weight of a drying sample as function of time. Basically a drying curve depends on the chosen drying conditions, such as air temperature and humidity, sample temperature, sample geometry and size, etc. For a correct physical modelling of the drying process there is a need for intrinsic material properties to characterise its drying behaviour, e.g. moisture diffusion coefficient. By definition intrinsic material properties are independent of drying conditions and, therefore, allow -via modelling- that alternative and extrapolating scenarios of the drying process may be simulated. In this research it appears that deriving moisture dependent diffusion coefficients from drying curves is more or less tricky. This is due to the macroscopic nature of the drying curve, which represents the average drying behaviour for the whole sample. It also appears that diffusion coefficients based on developing moisture profiles in a sample during a drying process are more reliable. In this research moisture profiles are measured by means of the neutronabsorption method at Interfacultair Reactor Instituut at Delft. This non-destructive method, the best option available at that time, is rather laborious and actually more suitable for academic approaches. Fortunately, nowadays promising new developments are coming up with NMR-imaging.

1. Inleiding

Droogprocessen in de grofkeramische industrie worden voorafgegaan door een vormgevingsproces. Ter verkrijging van een plastisch materiaal met een goede verwerkbaarheid in het vormgevingsproces, wordt de klei gemengd met een voldoende grote hoeveelheid water. Het initieel vochtgehalte van kleivormlingen bij het droogproces is daardoor zodanig hoog dat tijdens het drogen in de beginfase krimp optreedt. Bij een uniforme verdeling van het vocht hangt het volume van de kleivormling af van het vochtgehalte (zie Figuur 5). Tijdens het droogproces zullen echter vochtprofielen in het materiaal ontstaan, waardoor er binnen het materiaal verschillen in krimp gaan optreden. Zo zal het vochtgehalte aan de buitenkant van de vormling lager zijn dan het vochtgehalte in de binnenkant, waardoor de lokale krimp aan de buitenkant groter zal "willen" zijn dan de binnenkant kan toestaan. Hierdoor ontstaan mechanische drukspanningen in de binnenkant en trekspanningen aan de buitenkant. Teneinde deze spanningen te kunnen beschrijven, is het essentieel om de vochtprofielen in het materiaal te kunnen voorspellen en hiervoor is het noodzakelijk te beschikken over goede fysisch/mathematische modellen voor vochttransport in de vormling.

Traditioneel wordt het vochttransport beschreven met diffusiecoëfficiënten en eveneens traditioneel is het om deze te bepalen aan de hand van *experimentele droogcurven* (vochtgehalte als functie van tijd, of droogflux als functie van vochtgehalte). Uit deze droogcurven worden relevante

materiaaleigenschappen gehaald zoals de diffusiecoëfficiënt. Met deze intrinsieke materiaaleigenschap zou de droogkinetiek voorspeld moeten kunnen worden bij willekeurige droogcondities (luchttemperatuur, luchtvochtigheid, afmetingen en vorm van vormling, e.d.). Er zij op gewezen dat diffusiecoëfficiënten zelden een constante waarde hebben, maar meestal sterk van het vochtgehalte (en in mindere mate ook van de temperatuur) afhangen.

Meer geavanceerde meetmethoden, zoals *NMR-imaging en neutronenabsorptie*, welke voor dit soort toepassingen nu steeds meer binnen handbereik komen, richten zich op het continu "scannen" van de vochtverdeling in monsters tijdens een droogproces. Dit levert vochtprofielen op vele tijdniveau's, welke als basis dienen voor de berekening van de vochtafhankelijke diffusiecoëfficiënt.

In dit artikel zullen beide methoden, meten van droogcurven c.q. vochtprofielen, verder worden toegelicht. Alvorens hiermee te beginnen zullen eerst enkele belangrijke materiaal karakteristieken de revue passeren.

2. Eigenschappen van Onderzochte Soorten Klei

Drie typen klei, min of meer representatief voor de grondstoffen die toegepast worden in de grofkeramische industrie, zijn in dit onderzoek gebruikt. De eerste kleisoort komt uit "Kaolins d'Arvor" in Frankrijk en zal hier, zoals gebruikelijk, worden aangeduid met Kaolien klei. Deze klei is gekozen vanwege de zuiverheid en de relatief goed gedefiniëerde materiaal eigenschappen, zoals porie- en deeltjesgrootteverdelingen. De tweede klei komt uit Son en zal hier als SON-klei worden aangeduid. Deze klei droogt relatief "gemakkelijk", d.w.z. relatief snel en zonder al te veel problemen met krimp en scheurvorming, en veroorzaakt dus niet al te veel problemen in de industriële droogpraktijk. De derde klei wordt gewonnen in Woerden en zal hier verder WON-klei worden genoemd. In tegenstelling tot SON-klei veroorzaakt WON-klei wel vele problemen tijdens het drogen en kan in de industriële praktijk zelfs niet zonder additieven worden verwerkt. In deze studie zijn geen additieven gebruikt. Zowel de WON-klei als de SON-klei werden in poedervorm verkregen van het Technisch Centrum voor de Keramische Industrie in De Steeg. De Kaolien-klei werd verkregen via TNO/TPD Eindhoven.

Gedurende het gehele onderzoek werden van elke kleisoort monsters bereid uit een en dezelfde "batch". Voor droogexperimenten verliep deze monsterbereiding als volgt. Onder mengen werd aan het poeder een hoeveelheid gedomineerd water toegevoegd, totdat het gewenste beginvochtgehalte werd verkregen. Ongewenste insluitingen van lucht (opgelost of als belletjes) werden verwijderd in een exsiccator, waarin zeer snel vacuüm werd gecreëerd. Deze "ontluchttings"-procedure werd enkele malen herhaald.

2.1 Chemische samenstelling

De samenstelling van de drie *droge* kleien is weergegeven in onderstaande tabel 1. Het vochtgehalte van bevochtigde klei wordt experimenteel bepaald door monsters te drogen in een vacuümoven bij 105°C gedurende 24 uur.

Gew. %	Kaolien	SON	WON
SiO ₂	49.4	65.0	65.0
Al ₂ O ₃	35.7	6.4	14.9
TiO ₂	0.11	-	-
Fe ₂ O ₃	0.77	2.4	5.3
CaO	0.04	11.8	1.3
MgO	0.30	1.2	1.7
Na ₂ O	0.04	0.02	0.03
K ₂ O	1.60	1.4	2.4

Tabel 1:

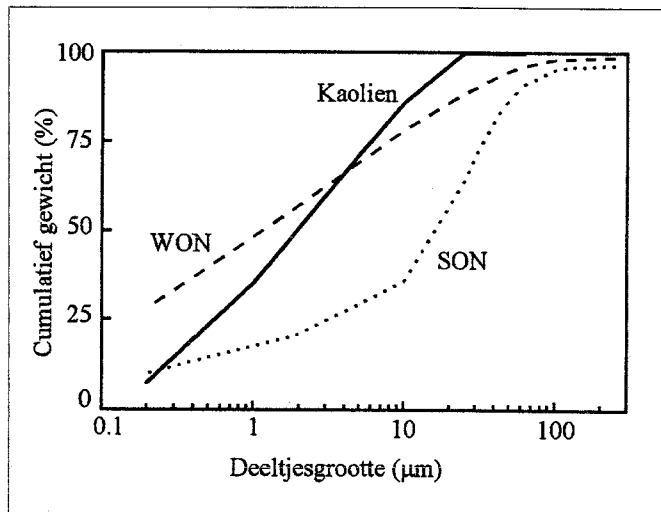
■ Chemische samenstelling [van der Zwan en Smulders, 1988].

2.2 Deeltjesgrootte en Porige-grootte Verdelingen

De deeltjesgrootte verdelingen van de kleien zijn gemeten via de sedimentatie methode (Micromeritics Sedigraph 5100) en zijn weergegeven in Figuur 1.

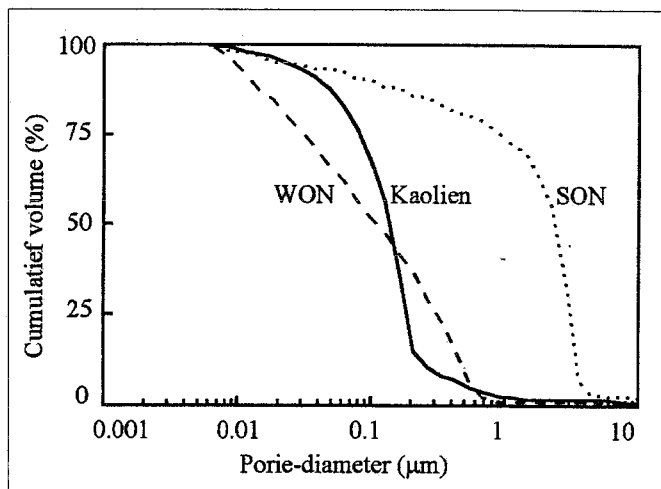
De poriegrootte verdelingen zijn bepaald met kwikporosimetrie (Micromeritics Porosizer 9310) en zijn weergegeven in Figuur 2.

Beide genoemd meetmethoden zijn standaard en behoeven hier geen verdere toelichting.



Figuur 1:

■ Deeltjesgrootte verdelingen.



Figuur 2:

■ Porige-grootte verdelingen.

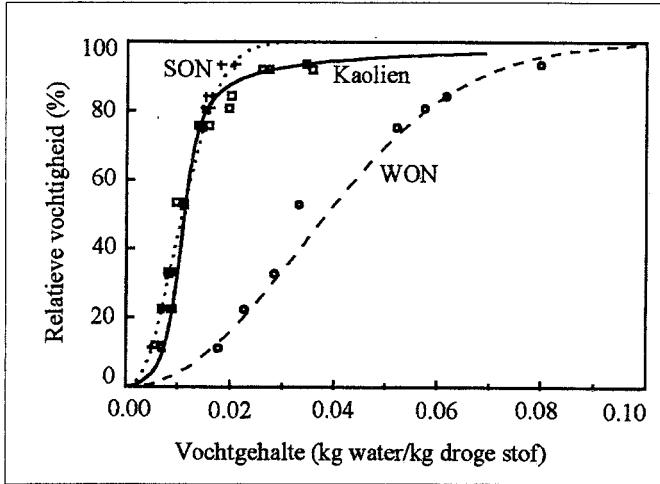
2.3 Sorptie-Isotherm

De sorptie-isotherm is de *evenwichtsrelatie* bij een gegeven temperatuur tussen de relatieve vochtigheid van de lucht en het vochtgehalte van de klei. Bij gegeven condities van de drooglucht kan dus uit de sorptie-isotherm worden afgelezen wat het evenwichtsvochtgehalte van de klei zal zijn en of een gewenst eindvochtgehalte bij deze luchtcondities wel gehaald kan worden. Verder geldt dat tijdens drogen aan het grensvlak klei/lucht *lokaal* evenwicht heerst tussen een dun grenslaagje klei en een zeer dun grenslaagje lucht. Dit betekent dus dat in de mathematische beschrijving van de *randvoorwaarden* van het droogproces de sorptie-isotherm een uitermate belangrijke rol speelt. Sorptie-isothermen worden experimenteel bepaald door bij een bepaalde temperatuur een monster in evenwicht te laten komen met lucht die een bekende relatieve vochtigheid heeft. Meestal worden oververzadigde zoutoplossingen gekozen om de gewenste relatieve vochtigheid van de lucht, die dan alleen afhangt van gekozen temperatuur en type zout, te creëren.

In Figuur 3 zijn de sorptie-isothermen van de drie typen klei weergegeven. Het blijkt dat experimentele data zeer goed kunnen worden "gefit" met de zgn. GAB-vergelijking:

$$u = \frac{C_g k a_w}{u_1 (1 - k a_w + C_g k a_w) (1 - k a_w)}$$

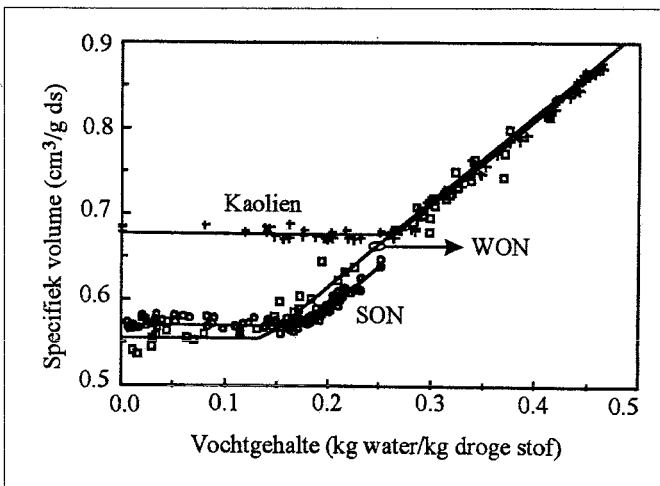
De drie fitparameters zijn u_1 , C_g en k .



Figuur 3: Sorptie-isothermen bij 25°C.

2.4 Volumecurve

Voor de bestudering van het krimpgedrag van kleien tijdens drogen is kennis van de volumecurve (ook wel krimpcurve of zwellingscurve genoemd) noodzakelijk. De volumecurve is de *evenwichts*relatie tussen het *specifiek* volume (in m^3/kg droge stof) van een monster klei en het *uniforme* vochtgehalte (in kg water/ kg droge stof). De methode voor de bepaling van het volume van een monster klei is gebaseerd op de wet van Archimedes, waarbij het monster zowel boven als onder water wordt gewogen. Ter voorkoming van vocht opname wordt het monster vooraf gecoat met paraffine of hair-spray. Voor het volume c.q. gewicht van de coating wordt gecorrigeerd. Het vochtgehalte van de monster werd door *zeer langzaam* drogen op de gewenste waarde gebracht. Voorkomen moet worden dat door te snel drogen het volume wordt beïnvloed door optredende spanningen en deformaties. In Figuur 4 zijn de experimentele volumecurven weergegeven. Alle drie de kleien vertonen een soortgelijk gedrag. Bij lage vochtgehalten worden de poriën tussen de deeltjes opgevuld zonder dat het monstervolume verandert (de poriën lo-



Figuur 4: Specifiek volume als functie vochtgehalte.

pen "vol"). Bij een toenemend vochtgehalte wordt lucht uit de poriën vervangen door water. Vanaf een bepaald vochtgehalte zijn alle poriën gevuld en neemt het volume van het monster lineair toe. De volumetoename is nu gelijk aan het volume van toegevoegde water. Het maximale vochtgehalte van de kleien in Figuur 4 komt overeen met een conditie waarbij de kleien net geschikt zijn voor verwerking in vormgevingsprocessen. Figuur 4 geeft dus aan dat in een droogproces eerst krimp zal optreden en na het bereiken van een karakteristiek vochtgehalte er een fase van niet-krimp zal optreden. Dit karakteristieke vochtgehalte, waarbij de helling van de volumecurve plotseling sterk verandert, zal hier worden aangeduid met *vochtgehalte bij de krimp grens*.

Op grond van voorgenoemde fysische beeld kan de volume curve volledig beschreven worden met twee parameters, nl. de *schijnbare* (d_{sap}) en de *ware* dichtheid (d_s) van de droge klei (zie Figuur 5). Het specifieke porievolume ϵ in cm^3/g droge stof volgt onmiddellijk uit:

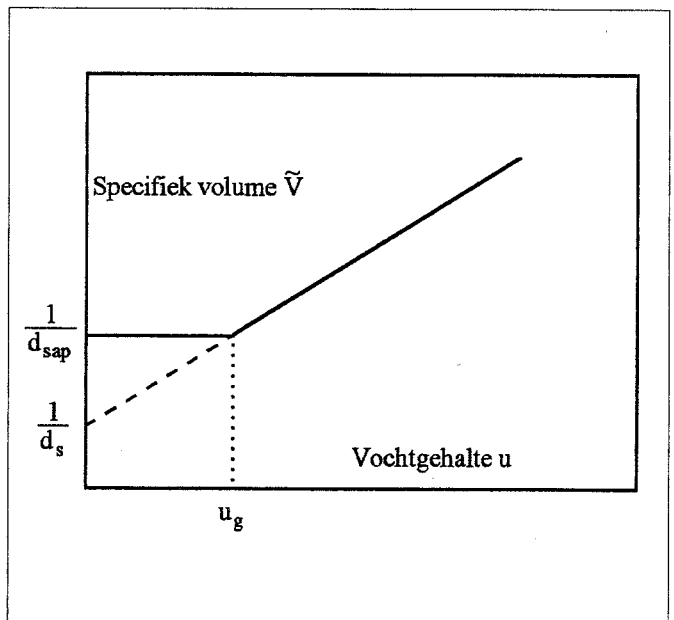
$$\epsilon = \frac{1}{d_{sap}} - \frac{1}{d_s}$$

en met de dichtheid d_w van water volgt voor het vochtgehalte bij de krimp grens $u_g = \epsilon \cdot d_w$. Het specifiek volume in cm^3/g droge stof wordt dan gegeven door:

$$\bar{V} = \frac{1}{d_s} + \epsilon = \frac{1}{d_{sap}} \quad \text{indien } u \leq u_g$$

en

$$\bar{V} = \frac{1}{d_s} + \frac{u}{d_w} \quad \text{indien } u > u_g$$



Figuur 5: Schematische representatie van specifiek volume als functie van vochtgehalte.

In plaats van volumecurven te meten m.b.v. de bewerkelijke en tijdrovende Archimedes methode kan dus ook worden volstaan met het bepalen van de ware dichtheid en het specifiek porievolume van de droge klei. In Tabel 2 zijn de resultaten van deze metingen te zien, waarbij de ware dichtheid is bepaald met helium pycnometrie (Quantachrome Stereopycnometer) en het specifiek porievolume is verkregen via de eerder genoemde kwikporosimetrie. Bovendien zijn de resultaten uit deze metingen vergeleken met de waarden verkregen uit de experimentele volumecurven.

Type klei	Ware dichtheid droge stof (d_s) (g ds/cm ³ ds)		Specifiek porievolumen (e) (cm ³ /g ds)	
	helium	volumecurve	kwik	volumecurve
	pycnometrie		porosimetrie	
Kaolien-klei	2.6 (±0.1)	2.45 (±0.03)	0.28 (±0.01)	0.27 (±0.01)
SON-klei	2.6 (±0.1)	2.56 (±0.05)	0.16 (±0.01)	0.18 (±0.01)
WON-klei	2.6 (±0.1)	2.4 (±0.1)	0.13 (±0.01)	0.14 (±0.02)

Tabel 2:

■ Vergelijking van ware vaste stof dichtheid d_s en specifiek porievolumen verkregen uit experimentele volumecurven enerzijds en verkregen uit heliumpycnometrie en kwikporosimetrie anderzijds.

Uit deze tabel blijkt dat er een zeer goede overeenstemming bestaat.

2.5 Diffusiecoëfficiënt van Vocht

Het kan worden aangetoond (Coumans, 1987) dat ongeacht het krimpgedrag, en dus ook ongeacht het al dan niet aanwezig zijn van een poreuze structuur, de massaflux van water (n_w) kan worden beschreven met:

$$n_w = -D \frac{\partial \rho_w}{\partial r}$$

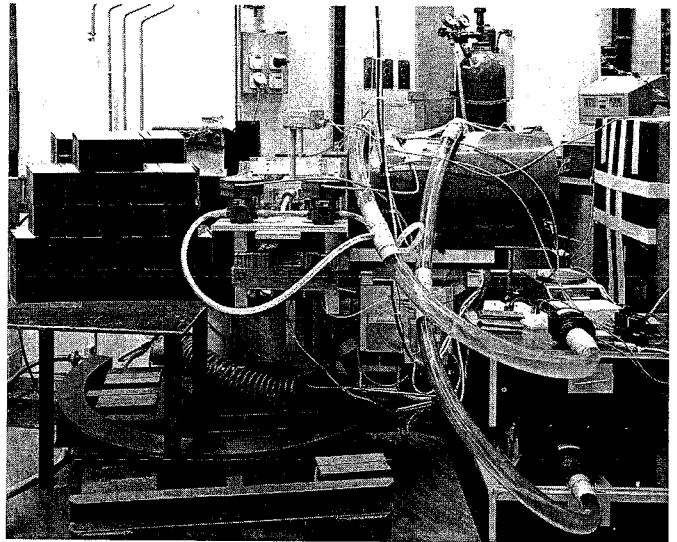
In feite wordt door deze vergelijking de effectieve diffusiecoëfficiënt D gedefinieerd. In een krimpende suspensie, zoals klei bij hoge vochtgehaltes, zal vochttransport voornamelijk bepaald worden door Darcy-stroming van vloeibaar water. In poreuze systemen, zoals klei bij lage vochtgehaltes, treden meerdere mechanismen voor stoftransport op, met name *capillaire stroming* van vloeibaar water (eveneens Darcy) bij hogere vochtgehaltes en *dampdiffusie* bij lagere vochtgehaltes zijn hierbij van groot belang. Elk mechanisme kent zijn eigen drijvende kracht en zijn eigen transportparameters. Het zal duidelijk zijn dat bovengenoemde diffusiecoëfficiënt sterk afhankelijk zal zijn van de mate waarin deze mechanismen werkzaam zijn en dit hangt, zoals we zagen, weer sterk af van het vochtgehalte en in mindere mate van de temperatuur. Voor het meten van diffusiecoëfficiënten staan diverse methoden ter beschikking (Crank, 1975). In dit onderzoek zijn twee methoden, beide sterk met het droogproces gerelateerd, met elkaar vergeleken, nl. diffusiecoëfficiënten uit vochtprofielen en uit droogcurven. Om de interpretatie niet extra gecompliceerd te maken zijn alle experimenten uitgevoerd met zeer geringe temperatuurgradiënten in het monster. Bovendien blijkt uit onderzoek (de Vries en de Jong, 1992) dat tijdens drogen van kleivormingen temperatuurverschillen binnen de vormling in de orde grootte liggen van slechts 2-5°C.

3. Diffusiecoëfficiënten uit Vochtprofielen

3.1 Meting van Vochtprofielen

Een klassieke manier om vochtprofielen te meten is de "plakjesmethode", waarbij het monster in plakjes wordt gesneden en vervolgens van elk plakje het vochtgehalte wordt bepaald. Deze simpele methode is helaas onvoldoende nauwkeurig, omdat het aantal plakjes in de regel daarvoor te gering is (lage ruimtelijke resolutie). Een tweede ernstig nadeel is het destructieve karakter van deze aanpak. In het kader van dit onderzoek is dan ook een nieuwe meetmethode ontwikkeld, die gebaseerd is op neutronenabsorptie (Pel, Ketelaars, Adan, van Well, 1993). Met deze geavanceerde methode kunnen op een nauwkeurige, snelle en niet-destructieve manier lokale vochtgehaltes gemeten worden op vele posities en op vele tijdstippen tijdens het droogproces. Het principe van deze meetmethode berust op de sterke absorptie van neutronen door waterstofkernen. De verzwakking van de neutronenbundel is dan ook sterk afhankelijk van de aanwezigheid van waterstofkernen in het monster, hetgeen hier gebruikt wordt om het watergehalte (in dit geval als *volumefractie*) in klei te bepalen. De experimentele opstelling is ontwikkeld in samenwerking met en bij het

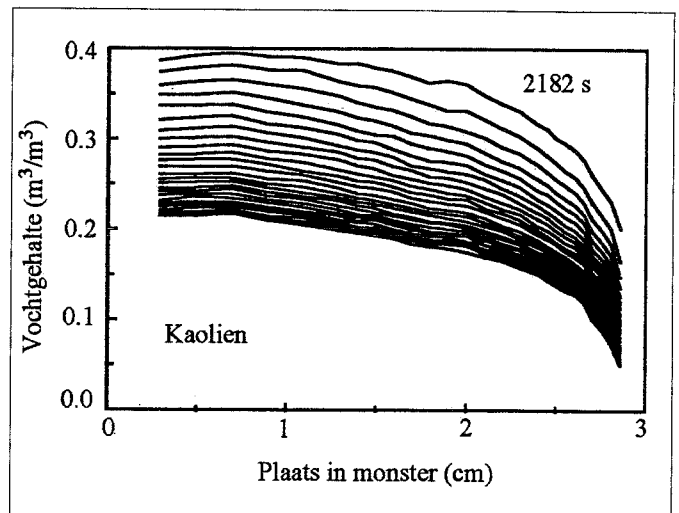
Interfacultair Reactor Instituut in Delft, alwaar een neutronenbundel wordt gegenereerd in een "swimming-pool" type kernreactor. Met een smalle neutronenbundel en een goede positioneringstechniek van het monster in de bundel kan op vele posities het locale vochtgehalte worden gemeten. De ruimtelijke resolutie bedraagt ca. 1 mm. Het "scannen" van een profiel met 30 meetpunten duurt ongeveer 20 minuten, zodat naderhand een correctie moet worden aangebracht voor de ongelijktijdigheid van deze meetpunten. Tenslotte zij vermeld dat tijdens het experiment eveneens het gewicht van het monster m.b.v. een elektronische balans wordt geregistreerd. Voor meer details omtrent deze meetmethode zij verwezen naar de literatuur (Ketelaars, 1992, Pel et.al., 1993). Het moge duidelijk zijn dat deze meetmethode zich niet leent voor toepassingen in de industriële praktijk, maar wel uitermate geschikt is voor wetenschappelijk onderzoek.



Figuur 6:

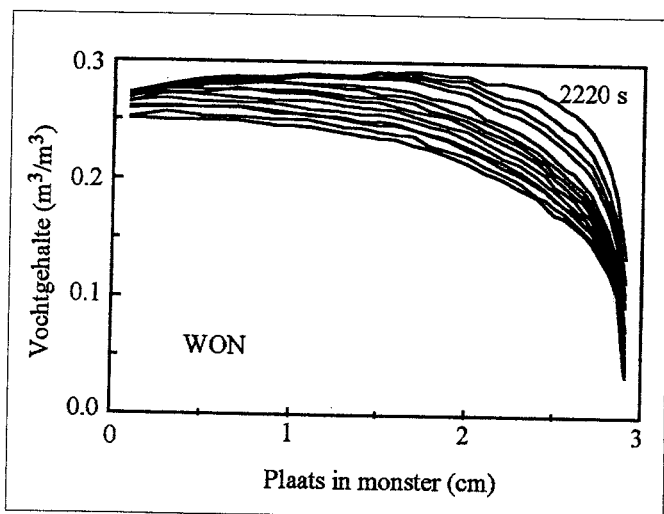
■ Meetopstelling ter bepaling van vochtprofielen tijdens het drogen van klei bij Interfacultair Reactor Instituut te Delft (neutronenabsorptie methode).

In de volgende twee figuren zijn enkele typische experimentele resultaten gegeven. Het beginvochtgehalte in deze droogexperimenten is zodanig gekozen dat nauwelijks of geen krimp optreedt. De dikte van de monsters bedroeg 2,95 cm en de monstertemperatuur was 21°C.



Figuur 7:

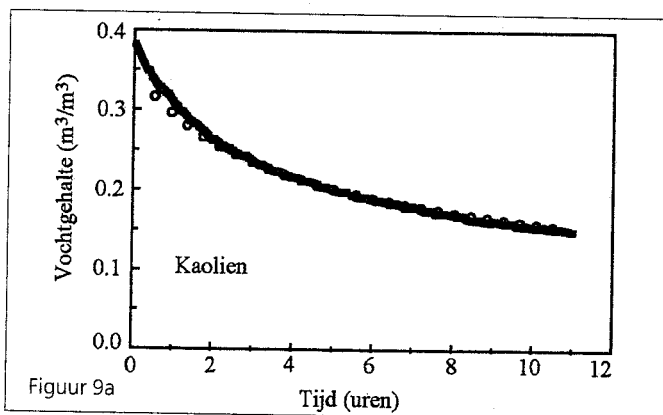
■ Vochtprofielen in kaolien-klei op diverse tijdstippen. Eerste profiel na 2182 seconden drogen. Tijdsinterval tussen twee achtereenvolgende profielen bedraagt 1460 seconden. Totale droogtijd is 11 uren.



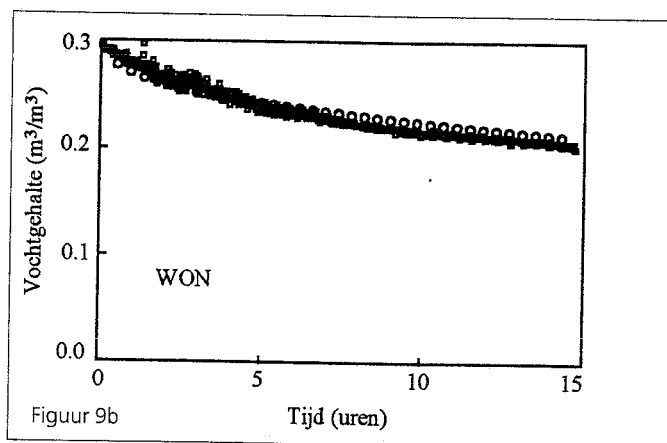
Figuur 8:

■ Vochtprofielen in WON-klei op diverse tijdstippen. Eerste profiel na 2220 seconden drogen, tijdsinterval tussen achtereenvolgende profielen is 1472 seconden. Totale droogtijd is 15 uren.

Bij dezelfde externe droogcondities, dezelfde monsterafmetingen en dezelfde monstertemperatuur (21°C) is er een duidelijk verschil te zien in het drooggedrag van Kaolien-klei en de grofkeramische WON-klei. Voor deze laatste klei zijn de gradiënten in het vochtgehalte bij het drogende oppervlak erg groot, d.w.z. dat de aanvoer van vocht vanuit de binnenzijde van het materiaal veel langzamer gaat dan de verdamping van vocht aan het oppervlak. Daardoor droogt het oppervlak veel sneller. Dit interne vochttransport is bepalend voor de snelheid van het droogproces. Wij kunnen een en ander ook zo formuleren: het transport van vocht naar het oppervlak verloopt bij Kaolien-klei gemakkelijker dan bij



Figuur 9a



Figuur 9b

Figuur 9a en 9b:

■ Droogcurven van Kaolien-klei en van WON-klei; (o) via integratie vochtprofielen, (□) via directe weging.

WON-klei; met behulp van de diffusiecoëfficiënt kan deze vochtgeleidbaarheid worden gekwantificeerd. Indien intern vochttransport snelheidsbepalend is voor het droogproces spreken wij van een *diffusiegelimiteerd proces*.

In Figuur 9 zijn de droogcurven voor beide materialen weergegeven. Bedenk dat uit deze experimenten op twee onafhankelijke manieren de droogcurve volgt: (1) via integratie van de vochtprofielen kan op elk tijdstip het gemiddeld vochtgehalte worden berekend en (2) via directe registratie van de gewichtsafname van het monster. Beide droogcurven laten een zeer goede overeenkomst zien, waarmee is aangetoond dat de gemeten vochtprofielen consistent zijn met de massabalans over het drogende monster.

3.2 Evaluatie van Experimentele Vochtprofielen

In voornoemde droogexperimenten is uitgegaan van eenzijdig drogende vlakke lagen. Voor vlakke lagen luidt de diffusievergelijking:

$$\frac{\partial \rho_w}{\partial t} = -\frac{\partial n_w}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial \rho_w}{\partial r} \right)$$

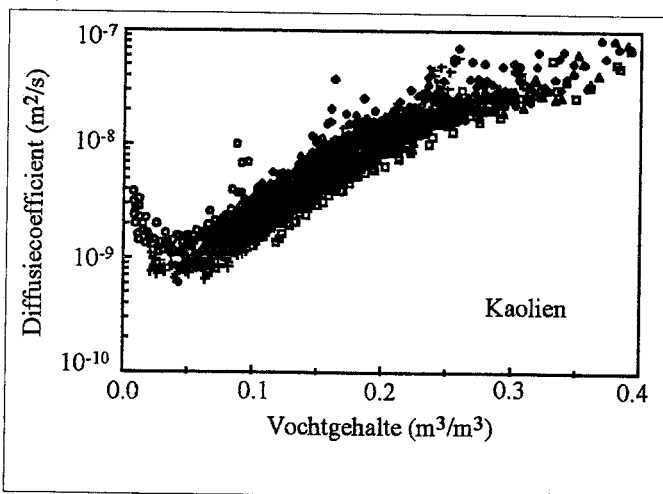
De neutronenabsorptie techniek geeft vochtgehaltenes op basis van de volumefractie θ (m^3 water/ m^3 totaal). De diffusievergelijking wordt dan herschreven als:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial \theta}{\partial r} \right)$$

Via integratie van deze vergelijking kan de diffusiecoëfficiënt expliciet worden geschreven volgens:

$$D = \frac{\int_0^x \frac{\partial \theta}{\partial t} d\xi}{\frac{\partial \theta}{\partial \xi} \Big|_x}$$

waarin $x=0$ bij de onderkant van het monster, x is de positie in het monster. In elk meetpunt x kan D worden berekend. Voor Kaolien-klei zijn de aldus berekende diffusiecoëfficiënten weergegeven in Figuur 10.



Figuur 10:

■ Diffusiecoëfficiënt van Kaolien-klei als functie van het vochtgehalte. De figuur bevat ca. 2000 meetpunten en bij de berekeningen zijn geen regressie- of ruisfilteringstechnieken toegepast.

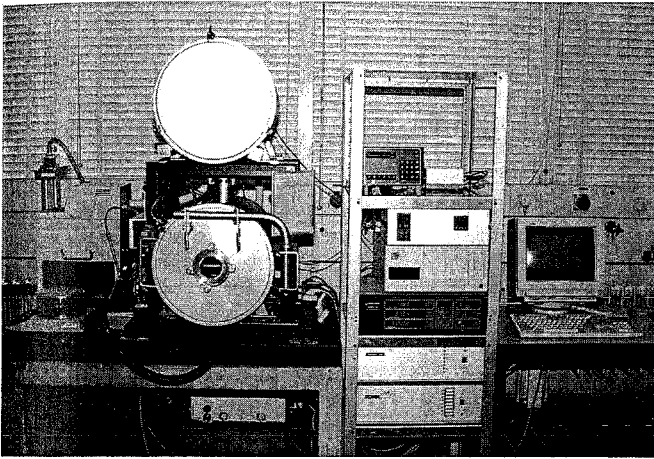
Het gevonden verloop is vrij karakteristiek voor poreuze materialen. De toename van de diffusiecoëfficiënt bij lage vochtgehaltenes kan worden toegeschreven aan de toenemende bijdrage van dampdiffusie aan het totale vochttransport.

4. Diffusiecoëfficiënten uit Droogcurven

4.1 Meting van Droogcurven

De droogopstelling bestaat uit twee aparte cilindervormige kamers met elkaar verbonden door een buis (zie Figuur 11). In de onderste kamer bevindt zich een monsterhouder, waarin een laag van het te onderzoeken materiaal onder goed gedefinieerde condities kan worden gedroogd. De monsterhouder is opgehangen aan een precisiebalans, die zich in de bovenste kamer bevindt. De energie voor de verdamping van het vocht wordt geleverd door een stralingsbron, die direct boven het monster is geplaatst. De gevormde waterdamp wordt afgevoerd door een luchtstroom, die parallel over het monsterooppervlak stroomt. Droogexperimenten worden uitgevoerd bij een constante en homogene temperatuur van het monster. Alhoewel de droogkamer op onderdruk kan worden gebracht, zijn alle experimenten uitgevoerd onder atmosferische condities.

Tijdens een droogexperiment wordt het gewicht van het monster als functie van de tijd, de zgn. *droogcurve* geregistreerd. Droogcurven worden in de literatuur ook vaak weergegeven als vochtgehalte van het monster als functie van de tijd, of als droogsnelheid als functie van het vochtgehalte.



Figuur 11:
 ■ Geautomatiseerde meetopstelling TU Eindhoven ter bepaling van droogcurven: gewichtsafname monster wordt continu geregistreerd tijdens droogexperiment.

4.2 Evaluatie van Experimentele Droogcurven

De diffusievergelijking met de bijbehorende begin- en randvoorwaarden kan numeriek worden opgelost, mits een functioneel verband tussen D en het vochtgehalte u is gegeven. Als dat verband a priori niet bekend is dan wordt vaak een min of meer arbitraire relatie gekozen, bijv. :

2 parameters a en D_0	3 parameters a, b en D_0
1. $D = D_0 + a \cdot u$	4. $D = D_0 \exp\left(\frac{a \cdot u}{b + u}\right)$
2. $D = D_0 u^a$	5. $D = D_0 \exp(a(1 - \exp(b \cdot u)))$
3. $D = D_0 e^{a \cdot u}$	

Tabel 3:
 ■ Enkele (arbitrair gekozen) relaties tussen diffusiecoëfficiënt D en het vochtgehalte u .

De bepaling van D uit droogcurven is gebaseerd op het vergelijken van de numeriek berekende droogcurve met de experimentele droogcurve. In andere woorden: er wordt net zo lang aan bovengenoemde fitparameters gesleuteld, totdat het

verschil tussen de numerieke oplossing en de experimentele droogcurve minimaal is (kleinste kwadratensom).

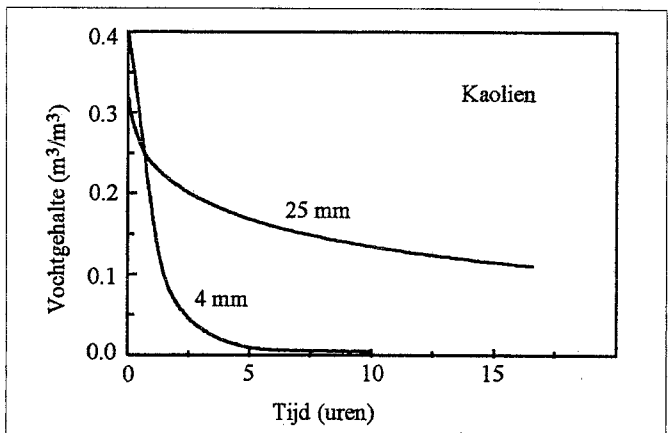
In deze droogcurve methode dient dus op voorhand het type verband tussen D en u bekend te zijn, maar helaas, meestal is dat niet bekend. Het is dan de vraag welke (fysische) waarde moet worden gehecht aan D die volgens deze methode bepaald zijn. In dit onderzoek zijn diverse relaties voor de concentratieafhankelijkheid van D , zoals samengevat in Tabel 3 onderzocht. Wij zullen onze beschouwingen nu illustreren aan de hand van Kaolien-klei, waarbij een exponentieel verband tussen D en u is verondersteld (vergelijking 3 in tabel 3). Voor de andere kleien en andere relaties kunnen soortgelijke conclusies worden getrokken.

Droogcurven van Kaolien-klei zijn gemeten bij verschillende laagdiktes en verschillende beginvochtgehaltenes. In onderstaande tabel staan de resultaten samengevat en in Figuur 12 zijn de droogcurven van experiment 1 en 4 weergegeven.

Exp.	Vochtgehalte		Dikte (mm)	Exponentiële relatie		
	(kg w/kg ds)	(m^3/m^3)		a	D_0	KKS
1	0.27	0.40	4	4.5	1.6e-9	1.8e-4
2	0.27	0.40	4	6.3	1.1e-9	1.2e-3
3	0.25	0.37	25	25	5.7e-10	5.2e-4
4	0.20	0.30	25	27	4.2e-10	1.8e-4

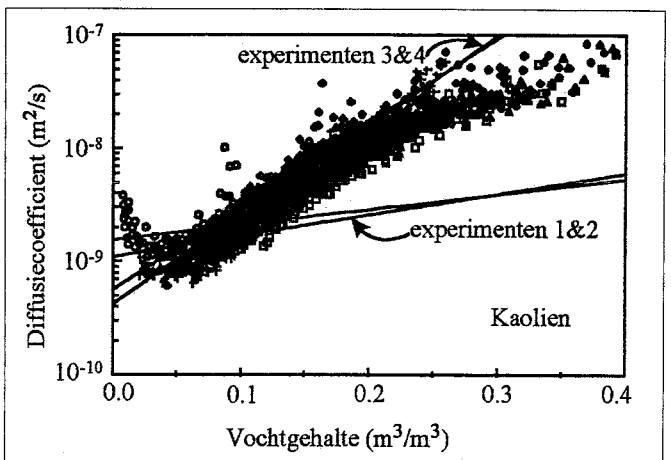
Tabel 4:

- Resultaten van minimalisatie procedure voor Kaolien-klei. (KKS=Kleinste KwadratenSom)



Figuur 12

- Droogcurven van Kaolien-klei bij twee verschillende laagdiktes. Droogtemperatuur is 25 °C. Laagdikte is 4 mm in experiment 1 en 25 mm in experiment 4.



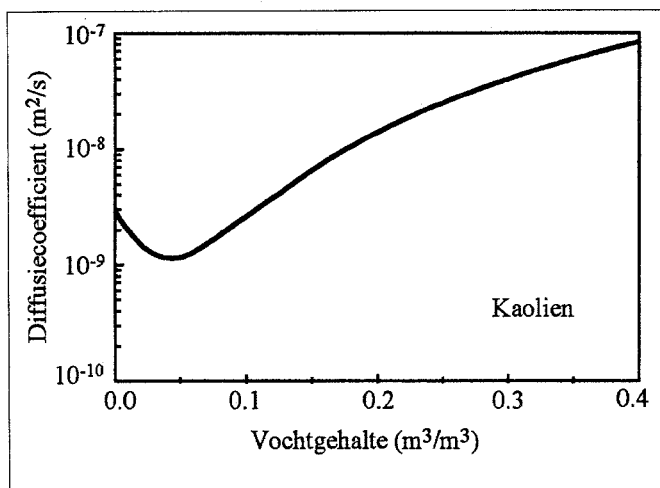
Figuur 13:

- Diffusiecoëfficiënten als functie van het vochtgehalte voor Kaolien-klei. De lijnen komen overeen met de waarden uit Tabel 4 en zijn dus gebaseerd op droogcurve methode. De punten in deze figuur zijn afkomstig van de vochtprofiel methode.

In alle gevallen blijkt het mogelijk om een uitstekende aanpassing van de numerieke oplossing aan de experimentele droogcurven te verkrijgen. Echter, het is opvallend dat de waarden van a en D_0 zo sterk variëren van experiment tot experiment. Verder blijkt dat zowel a als D_0 over een vrij groot bereik gevarieerd mogen worden zonder dat de kwadraten-som noemenswaardig begint toe te nemen. In overeenstemming hiermee zijn de waarden van a en D_0 nogal gevoelig voor kleine meetverschillen. Ook geldt dat de keuze van de relatie tussen D en u er niet zo veel toe doet: in alle gevallen wordt een redelijke tot uitstekende aanpassing verkregen. Verder blijkt dat met de waarden van de fitparameters verkregen in het ene experiment de droogcurve in een experiment met andere droogcondities niet voorspeld kan worden, m.a.w. elke set van waarden voor de fitparameters mag alleen toegepast worden voor het experiment waaruit deze waarden zijn bepaald. We kunnen dus concluderen dat de D uit droogcurven geen intrinsieke stoffeigenschap voorstellen. In Figuur 13 worden de resultaten van Tabel 4 nog eens grafisch weergegeven en vergeleken met de D die bepaald zijn met de vochtprofiel-methode.

Aangezien we met één materiaal te maken hebben en de diffusiecoëfficiënt een intrinsieke materiaaleigenschap behoort te zijn zou in Figuur 13 één lijn verkregen moeten worden. De vraag is nu waarom dit niet zo wordt gevonden.

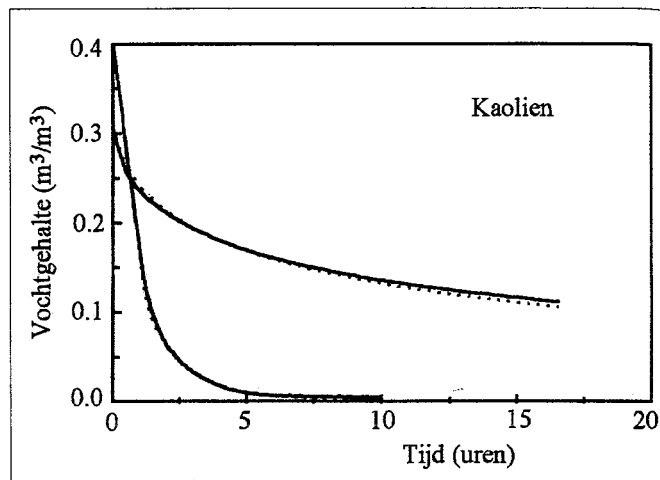
Voor de beantwoording van deze vraag vergelijken we de resultaten van de twee meetmethoden met elkaar. Het grote principiële voordeel van de profiel methode is dat vooraf geen veronderstelling hoeft te worden gedaan over het verband tussen de diffusiecoëfficiënt D en de concentratie u . Bovendien levert de profiel methode lokale informatie over het diffusiegedrag. Om deze twee redenen mag verwacht worden dat D uit de profielmethode ook de werkelijke D is. Het blijkt ook inderdaad dat, met de diffusiecoëfficiënt uit vochtprofielen, zoals weergegeven in Figuur 14, de droogcurven bij duidelijk verschillende laagdiktes (Figuur 15) uitstekend kunnen worden voorspeld.



Figuur 14:
 ■ Diffusiecoëfficiënt van Kaolien-klei, na ruisfiltering verkregen uit Figuur 10.

De vraag rijst nu of het omgekeerde ook mogelijk is, nl. of op basis van experimentele droogcurven ook een uitspraak kan worden gedaan over de concentratieafhankelijkheid van de werkelijke diffusiecoëfficiënt?

Droogcurven verschaffen informatie over het gemiddeld gedrag van het materiaal en daardoor zal ook het diffusiegedrag zich manifesteren met een of andere gemiddelde waarde van D , een gemiddelde dat afhankelijk is van de gekozen procescondities, zoals o.a. de laagdikte. We zullen daarom D uit droogcurven aanduiden als een schijnbare diffusiecoëfficiënt. In Figuur 13 is duidelijk te zien, dat droogcurven van



Figuur 15:
 ■ Vergelijking van experimentele en berekende droogcurven van Kaolien-klei.

dunne lagen een schijnbare diffusiecoëfficiënt opleveren die overeenkomt met de werkelijke diffusiecoëfficiënt voor lage vochtgehaltes. Blijkbaar treedt interne diffusielimitering van het stoftransport pas op bij vrij lage gemiddelde vochtgehaltes. Dat kan wel kloppen, want dunne lagen hebben een relatief lange beginperiode met constante droogflux, waarbij de snelheid van het droogproces nog volledig wordt bepaald door de luchtcondities (snelheid, vochtigheid, temperatuur). Dit betekent tevens dat diffusiecoëfficiënten bij de hogere vochtgehaltes vrijwel geen invloed hebben op het macroscopische droogverloop. Derhalve is de gevonden schijnbare diffusiecoëfficiënt alleen significant voor lage vochtgehaltes.

Bij dikkere lagen zal interne diffusielimitering bij een hoger gemiddelde vochtgehalte gaan optreden, zodat ook diffusiecoëfficiënten bij hogere vochtgehaltes meer hun stempel zullen drukken op het middelingsproces. Bovendien worden binnen de tijdsduur van de hier uitgevoerde experimenten geen al te lage vochtgehaltes bereikt, zodat het diffusiegedrag behorende bij deze vochtgehaltes ook geen rol kan spelen.

Geconcludeerd kan worden dat de diverse relaties voor de diffusiecoëfficiënt, zoals weergegeven in Tabel 3, een schijnbare diffusiecoëfficiënt beschrijven, die binnen bepaalde bereiken van het vochtgehalte samenvalt met de werkelijke diffusiecoëfficiënt.

5. Conclusies

De diffusiecoëfficiënt bepaald via de droogcurve kan alleen gebruikt worden om diezelfde droogcurve te beschrijven. De kwaliteit van deze diffusiecoëfficiënt bij het voorspellen van droogcurven bij andere experimentele condities is gering. Voor het doen van juiste voorspellingen dient de diffusiecoëfficiënt te worden bepaald via de methode van vochtprofielen. Niettemin zou het voor de droogpraktijk van grote betekenis zijn als via de relatief eenvoudige droogcurve methode toch betrouwbare diffusiecoëfficiënten zouden kunnen worden verkregen. Daarvoor is echter nader onderzoek gewenst naar het karakter van de diffusiecoëfficiënt. In een drogend poreus systeem, zoals bij kleimaterialen, is de diffusiecoëfficiënt het resultaat van diverse mechanismen voor massa- en warmtetransport, zoals Darcy stroming van vloeibaar water, dampdiffusie in poriën, e.d. (Kroes, 1996). Vanuit een betere microscopische en fysische onderbouwing van het 'overall' diffusiegedrag, kunnen wellicht wel goede evaluatietechnieken voor de experimentele droogcurven worden ontwikkeld.

Vervolg op pagina 17 >>

MAGF 3 in gebruikname testen zijn in oktober 1996 afgerond, waarna de oven voor de leden van het consortium ter beschikking kwam. De testperiode heeft vier maanden in beslag genomen en is benut om de verschillende stookprogramma's en wagenconfiguraties uit te proberen, zodat de consortium leden zich alleen nog maar behoeven te richten op het testen van hun produkten.

Terugkijkend op het project kan vastgesteld worden dat de samenwerking tussen Drayton Kilns en EA Technology uitstekend is geweest. De afgelopen twee jaren hebben aangetoond dat microgolf ondersteund sinteren een goede mogelijkheid vormt en in de toekomst ongetwijfeld een belangrijke rol zal gaan spelen in de keramische industrie. De eerste commerciële MAGF oven is inmiddels door

Drayton Kilns gebouwd en afgeleverd bij één van de consortium leden in Groot Brittannië, een producent van technische keramiek. Het is een periodiek oven die in juni 1996 in gebruik is genomen. Ook voor de overige consortium leden zijn nu MAGF ovens beschikbaar. Drayton Kiln onderhandelt met enkele van hen, als gevolg van succesvolle experimenten in MAGF 1 en 2.

Samenvattende kan gezegd worden dat de voordelen van microgolf ondersteund sinteren bestaan uit procesflexibiliteit, verkorting van de procesduur, en energiebesparing. De methodiek is geschikt voor technologie overdracht naar de industrie.

>> *vervolg van pagina 12.*

Karakterisering van Droogkinetiek van Klei via Vochtprofielen en Droogcurven

Het meten van vochtprofielen in kleimaterialen is niet mogelijk met commercieel beschikbare NMR-imaging apparatuur. Door de hoge concentraties van paramagnetische "verontreinigingen", zoals ijzer, hebben de waterstofkernen zeer korte relaxatietijden en een grote resonantielijnbreedte. Echter, door het toepassen van grotere magnetische veldsterktes en zeer korte RF pulsen, gepaard gaande met een zeer snelle data-acquisitie en dataverwerking, zijn non-destructieve metingen van vochtprofielen tijdens het drogen van klei en ander bouwmaterialen inmiddels zeer succesvol gebleken (Pel, 1995).

6. Literatuur

- Coumans, W.J., Power law diffusion in drying processes, Proefschrift TU Eindhoven, 1987
- Crank, J., Mathematics of diffusion, 2nd edition, Clarendon Press, Oxford, 1975
- Ketelaars, A.A.J., Drying of deformable media; kinetics, shrinkage and stresses, Proefschrift TU Eindhoven, 1992
- Ketelaars, A.A.J., Pel, L., Coumans, W.J., Kerkhof, P.J.A.M., Drying kinetics; a comparison of diffusion coefficients from moisture concentration profiles and drying curves, Chemical Engineering Science, Vol.50, No 7, pp.1187-1191, 1995
- Kroes, B., Coumans, W.J., Kerkhof, P.J.A.M., Drying behaviour of deformable porous media: a mechanistic approach to clay drying, Proc.10th Int. Drying Symp., Vol.A, pp.159-166, 1996
- Pel, L., Ketelaars, A.A.J. en Adan, O.C.G., van Well, A.A. Determination of moisture diffusivity in porous media using scanning neutron radiography, Int. Journal of Heat and Mass Transfer, 36, 1261-1267, 1993
- Pel, L. Moisture transport in porous building materials, Proefschrift TU Eindhoven, 1995

- de Vries, A.H., de Jong, J.W., Onderzoek naar het drogen van grofkeramische massa's, TNO-rapport TPD-KK-RPT-92-063, 1992
- van der Zwan, J., Smulders, H. Het drogen van grofkeramische massa's, deel 3, TNO-rapport 853.202-3, 1988

7. Symbolenlijst

a_w	wateractiviteit	[-/-]
C_b	constante in GAB-vergelijking	[-/-]
D	diffusiecoëfficiënt	[m ² /s]
d_w	dichtheid van water	[kg/m ³]
d_s	ware dichtheid van vaste stof	[kg/m ³]
d_{sp}	schijnbare dichtheid van poreuze vaste stof	[kg/m ³]
k	constante in GAB-vergelijking	[-/-]
n_w	massa flux water	[kg w/m ² s]
r	plaatscoördinaat	[m]
t	tijd	[s]
u	vochtgehalte	[kg w/kg ds]
u_b	beginvochtgehalte	[kg w/kg ds]
u_1	constante in GAB-vergelijking	[kg w/kg ds]
u_s	vochtgehalte bij krimp grens	[kg w/kg ds]
\bar{v}	specifiek volume	[m ³ /kg ds]
ε	specifieke porositeit	[m ³ /kg ds]
θ	volumefractie	[m ³ /m ³]
ρ_w	vochtconcentratie	[kg w/m ³]
ρ_s	vaste stof concentratie	[kg ds/m ³]
ξ	integratie variabele m.b.t. plaats	[m]

Dankbetuiging

Dit onderzoek, dat is uitgevoerd in samenwerking met de afdeling grofkeramiek van TNO-TPD te Eindhoven, is mogelijk gemaakt door financiële ondersteuning van NOVEM, KNB en NeDaCo.

WEZO metaal en hout

DROOGPLATEN

voor de steen-, tegel-, plavuiskeramische en vuurvaste industrie

- in elke maat
- van elk materiaal
- zo nodig versterkt
- met of zonder perforatie

Bel/schrijf voor omgaande prijsopgave:

WEZO metaal en hout


Telefoon (038) 453 05 11
 Telefax (038) 454 46 76

Postbus 1051
 8001 BB ZWOLLE

Ceintuurbaan 6
 8024 AA ZWOLLE