

Briques perforées en nids d'abeilles / Honeycomb bricks

UTILISATION D'AGENTS DE POROSITÉ POUR RÉDUIRE LA CONSOMMATION D'ÉNERGIE *

USING PORE-FORMING AGENTS TO REDUCE THE ENERGY DEMAND*

Par / By Michael BECKMANN, Klaus VOLKE** and Hans HOHMANN***

Afin d'abaisser la consommation d'énergie nécessaire pour produire et améliorer les propriétés fonctionnelles des matériaux de construction céramiques, l'addition lors de la préparation de la masse, soit de matières à base de carbone ou de composés organiques tels que du polystyrène, de la sciure, du laitier de charbon, des déchets de l'industrie papetière, etc. peut s'avérer une solution efficace.

To reduce the energy demand for the production and improvement of functional properties of ceramic building materials, adding carbon or organic compounds such as Styrofoam, sawdust, coal slag, recovered stock from the paper industry etc. to the ceramic mass, etc. can be an efficient solution.

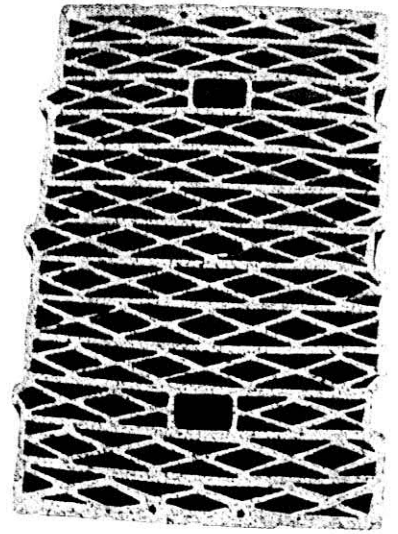


Figure 1 – Brique en nid d'abeilles
Honeycomb brick

Pendant la cuisson, la transformation de ces additifs (voir IC&V n° 970) entraîne la formation de pores, qui améliorent l'isolation thermique du produit final. Une brique perforée en nid d'abeilles à structure poreuse et d'une conductivité thermique spécifique basse de $\lambda=0,16 \text{ W/(mK)}$ offre les meilleures caractéristiques possibles. De plus, la transformation des substances organiques pendant la cuisson libère de l'énergie pour le processus de combustion. Toutefois, le degré de porosité est limité d'une part par la diminution de la résistance liée à l'augmentation du pourcentage de pores.

**Article présenté lors de la 6^e Conférence européenne sur les fours et chaudières industriels, (2-5.04.2002 à Lisbonne au Portugal) / Paper presented at the 6th European Conference on Industrial Furnaces and Boilers ((2-5.04.2002, Lisbon, Portugal)*

***Chaire d'Ingénierie Environnementale et de Process, Bauhaus University Weimar
Chair of Process and Environmental Engineering, Bauhaus-University Weimar*

**** Institut für Bau- und Grobkeramik GmbH*

D'autre part, à des températures supérieures à 600 °C, l'augmentation de la teneur en carbone produit une combustion lente du produit, qui peut entraîner une répartition irrégulière de la chaleur dans la brique et par conséquent des problèmes de qualité. L'extraction de l'énergie libérée par la combustion lente, en particulier, pendant les cycles courts de cuisson de briques hautement perforées, peut désormais être faite de manière sélective en appliquant des conditions optimisées de circulation dans le four et, de ce fait, en évitant les pics de température dans la pièce, ainsi qu'en réduisant la consommation d'énergie primaire.

Les éléments technologiques de base sont brièvement présentés ci-après. Ensuite, les résultats initiaux des tests thermogravimétriques conduits en laboratoire pour déterminer les paramètres de réaction cinétique seront abordés.

Le coke de pyrolyse, à base de carbone, a été utilisé pour ces essais. La

concentration en carbone de pyrolyse dans la masse céramique, la température, l'atmosphère gazeuse et le débit étaient variées.

Les résultats ont permis de faire les premières observations, tant sur le plan qualitatif que quantitatif, en ce qui concerne le comportement de variation du poids par rapport à des valeurs caractéristiques telles que celles de la combustion, du degré de combustion ou du temps de combustion etc. qui dépendent de la composition de la matière première, de la courbe de température, ainsi que la composition du gaz de réaction.

La formation/libération de composants gazeux pendant la transformation du produit à base d'argile-carbone dans des périodes de temps de combustion isothermes et non isothermes, l'évaluation des mesures de résistance à la compression ainsi que la porosité des échantillons de combustion en fonction des variables indépendantes seront également abordées.

GÉNÉRALITÉS SUR LA CUISSON ET LES AGENTS DE POROSITÉ

La cuisson a des répercussions sur l'ensemble des propriétés que le produit final doit ou devrait posséder, selon la composition des matières premières. Or, il est nécessaire d'abaisser de manière plus significative l'énergie consommée pendant la cuisson.

En raison du processus de frittage, les altérations de la structure/texteure du produit influent sur des caractéristiques qualitatives importantes comme la résistance à la compression, la densité apparente, la conductivité thermique, la couleur du produit ainsi que la résistance aux sollicitations thermiques (résistance aux cycles de gel/dégel). Par exemple, le frittage s'accompagne d'un phénomène de retrait et d'apparition de phases fluides (diminution des distances entre les molécules ou augmentation de la résistance ou de la compacité). Ces procédés augmentent également la conductivité thermique.

Afin d'améliorer les propriétés d'isolation thermique des briques perforées en nids d'abeilles, on utilise en particulier des agents porogènes pendant la combustion. Les pores créés demeurent. Dans l'industrie céramique, on utilise de préférence des produits à faible densité apparente, tels que le polystyrène.

Lors de la combustion d'agents porogènes, des produits de réaction et une quantité spécifique d'énergie sont libérés dans la masse céramique. L'atmosphère gazeuse et la température de la masse en seront naturellement affectées. Le facteur temps, de même que l'atmosphère gazeuse ambiante, influence les procédés de frittage. Lors du frittage, aucun équilibre ne peut être obtenu. Une courbe de cuisson optimale est une fonction spécifiquement liée aux paramètres température-temps de chaque produit, qui peut être influencée par les propriétés des matériaux (caractéristiques des matériaux de base/masse), les paramètres du process (pression partielle de l'oxygène, température, temps de séjour, atmosphère gazeuse) ainsi que par le type d'additif (par exemple des additifs carbonés).

Comme mentionné précédemment, l'objectif ultime est de réduire la consommation d'énergie et de ménager les ressources en matières premières. Pour y parvenir, le process de cuisson du

produit initial (masse) doit être contrôlé de manière à obtenir la qualité finale souhaitée et à utiliser l'énergie libérée lors de la cuisson de la masse.

Toutefois, certaines difficultés apparaissent lors des procédés de cuisson traditionnels de masses carbonées dans des fours tunnel. La combustion du carbone dans un tesson céramique est un process contrôlé par diffusion sur de larges plages de températures [1-3]. Lorsque la transformation du carbone est trop rapide, une augmentation immédiate de la température est tout à fait possible. Des tensions peuvent alors se produire dans le tesson et provoquer des failles de contrainte. De plus, l'atmosphère du four peut localement devenir réductrice. Dans ce type d'atmosphère, une réduction des oxydes tels que SiO_2 , Fe_2O_3 ou TiO_2 est possible.

De cette manière, des cristaux mixtes (solutions solides) de $\text{FeO} \cdot \gamma \text{Ti}_2\text{O}_3$ peuvent se former et provoquer une décoloration du bleu en vert. Il est à noter toutefois que la formation de "cœurs noirs", en atmosphère réductrice est également possible. Ce phénomène n'est pas directement provoqué par le pourcentage de charbon non brûlé. Des analyses aux rayons infrarouges de ces couches foncées mettent en évidence des teneurs en carbone de $< 0,1\%$ en masse.

Cela signifie que le carbone est présent sous une forme très finement dispersée. Ce résultat est néanmoins peu vraisemblable [4]. On peut supposer que la décoloration est causée par la réduction des oxydes ou par la formation des composés correspondants. Dans les couches

foncées, on décèle d'une façon distincte, de grandes concentrations de fer bivalent (Fe II). Des études au microscope électronique à balayage ont mis en évidence des cristaux rhomboédriques de coloration très foncée (vraisemblablement du SiC , du Fe_2O_3 , du FeAl) [4]. En plus de la différence de coloration mentionnée plus haut, les cœurs noirs produisent un feuilletage de la structure et des variations correspondantes de la résistance à la compression. Couleur et résistance à la compression sont des critères importants pour la qualité du produit.

Le but est de contrôler les conditions de process et de structurer la masse céramique. Le dégagement de produits de réaction et d'énergie doit être très soigneusement ajusté en fonction des différentes phases en contrôlant le process. Les paramètres de variation sont les caractéristiques de l'atmosphère gazeuse et les fonctions spécifiques température-temps (par exemple la vitesse de chauffe). Plus la chauffe du produit se fait rapidement, plus les réactions à l'intérieur de la masse se feront à des températures élevées et/ou plus la superposition des différentes plages de réaction sera grande.

Lorsque ce type de contrôle de process est possible, des matières premières carbonées peuvent être utilisées en plus de l'utilisation d'additifs carbonés. De cette manière, on pourrait utiliser des matières premières plus riches en carbone au lieu d'argiles "pures" (teneur en carbone $< 1\%$ en masse). Cela permettrait de contribuer de façon significative à la préservation des ressources naturelles.

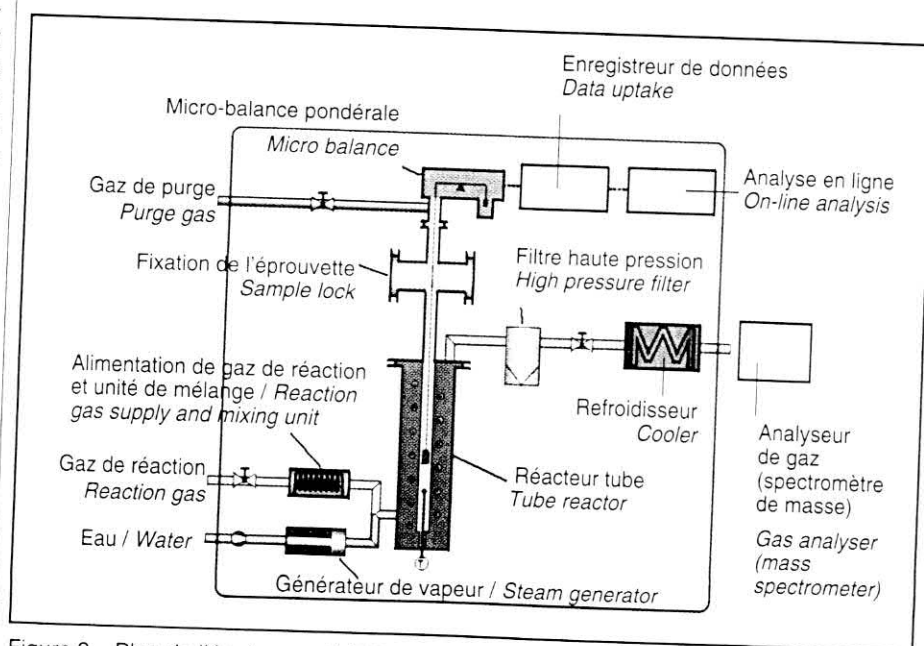


Figure 2 – Plan de l'équipement HP-TGA_MS / Scheme of the HP-TGA_MS equipment

ETUDES EXPÉRIMENTALES

L'épaisseur des cloisons des briques perforées en nids d'abeille est de l'ordre de 6 à 10 mm au maximum. Par conséquent, les conditions de circulation des gaz, sont relativement bonnes à l'intérieur des fours. Les conditions de transfert de la chaleur et de la masse sont homogènes, en particulier pour les procédés de cuisson rapide. Dans un premier temps, il est possible de mener des études sur des éprouvettes de plus petite taille. Les méthodes thermo-analytiques sont tout à fait appropriées à des essais sur des réactions cinétiques. Grâce à ces méthodes, les conditions de réaction, c'est-à-dire les compositions des matières premières ou de la masse, les fonctions température-temps (par exemple vitesse de chauffe, température de cuisson et temps de séjour dans le four constants, atmosphère gazeuse) peuvent être variées. Par ailleurs, les éprouvettes obtenues dans des conditions de cuisson spéciales peuvent ensuite être utilisées pour mener des études sur les matériaux.

Pour ces essais, un appareil thermogravimétrique à haute pression combiné à un spectromètre de masse a été utilisé (voir figure 2). Ce matériel est adapté pour faire des essais thermo-analytiques de réactions chimiques et physiques gaz-solides, gaz-liquides, gaz-gaz et de réactions gaz-solide-liquide. Avec ce dispositif, il est possible de déterminer les changements de masse d'un échantillon et les modifications quantitatives

des composants gazeux émis pendant la réaction dans des nombreuses atmosphères de gaz de réaction, à des pressions allant jusqu'à 100 bar et à des températures atteignant 1 100 °C. De cette manière, des conditions de temps-température et de temps-pression peuvent être établies et ensuite utilisées dans des recherches fondamentales et des process industriels.

Les principaux paramètres et variations du programme de recherches sont donnés au tableau 1. Les courbes changements de masse-temps, les courbes correspondantes de concentration des gaz-temps du débit de gaz sortant de l'analyseur thermogravimétrique (TGA) ainsi que les résistances à la compression des éprouvettes traitées thermiquement ont été utilisés comme base pour l'analyse des mesures. Pour ces essais, de l'argile de Nordhausen a été utilisée. L'additif carboné était du coke à pyrolyse provenant d'un site industriel de Freiberg. (voir tableau 2).

RÉSULTATS

Au cours du programme de prise de mesures, une cinquantaine de tests ont été réalisés. Un bref résumé des résultats obtenus à partir de ces recherches est communiqué ci-dessous.

Une attention toute particulière doit être portée aux variations de l'atmosphère des gaz ainsi qu'au temps de séjour.

En se basant sur la courbe de réaction vitesse-temps d'une éprouvette traitée

dans une atmosphère oxydante (air synthétique : 78 % du volume d'argon et 22 % du volume d'oxygène), à une vitesse de chauffe de 4 K/mn (voir figure 3), les résultats montrent que le démarrage de la conversion du carbone a lieu à des températures de l'ordre de $v=300$ °C. La réaction est achevée à $v=550$ °C.

Toutefois, le frittage à proprement parler ne commence qu'à des plages de température plus élevées. L'augmentation de la vitesse de chauffe de 4 à 10 K/mn n'a pas amené la conversion carbone dans la plage du procédé de frittage céramique de manière suffisante. Par conséquent, la transformation de l'atmosphère gazeuse initialement inerte (argon) vers une atmosphère gazeuse oxydante (air) a été étudiée au cours de l'étape suivante. Ceci a permis le passage de la conversion carbone dans la plage de température de frittage céramique.

La figure 4 confirme très clairement qu'il y a un pic à environ $t = 17\ 000$ s dû à la transformation de l'atmosphère inerte en atmosphère oxydante et à la conversion du carbone associée à ce phénomène. L'analyse des gaz présentée figure 4 le confirme, par exemple les dégagements de dioxyde de carbone sont visibles à 44, 45 et 46 unités de masse atomique u (amu).

Dans des essais comme le test 930 à des températures isothermes de combustion de $\vartheta=850$ °C, pour des conversions de carbone, une augmentation de courte durée de la température a été atteinte avec un maximum de $\vartheta=940$ °C, corres-

pondant à une différence en température de l'ordre de $\Delta\vartheta=80$ K à 100 K. La progression de la température à l'intérieur de l'éprouvette a été mesurée lors d'un essai séparé dans des conditions de process identiques à celles du test 930. Les résultats sont résumés figure 5, les paramètres déterminants des éprouvettes cuites étant la densité apparente et la résistance à la compression. La figure 5 montre que la résistance à la compression d'une éprouvette d'abord cuite dans une atmosphère inerte, puis oxydée à des températures isothermes dans la plage de température de la cuisson céramique,

Tableau 1 – Programme d'étude, principaux paramètres et leurs variations
Investigation programme, main parameters and their variations

Forme et taille de l'échantillon (d, l) <i>Sample form and size</i>	Poudre / <i>Powder</i>	
	Éprouvette / <i>Specimen</i> : cylindre / <i>cylinder</i>	
	Diamètre / <i>Diameter</i>	4 et / <i>and</i> 6 mm
	Longueur / <i>Length</i>	30-50 mm
Poids de l'échantillon <i>Sample weight</i>	Sous forme de poudre / <i>Powder form</i>	0,750-0,900 g
	Spécimen / <i>Specimen</i>	1 300-1 900 et / <i>and</i> 2 300-3 200
Teneur en carbone <i>Carbon content</i>	0 ; 1 ; 3 ; 6 (% de la masse) / (<i>mass-%</i>)	
Traitement de la température <i>Temperature treatment</i>	Non isotherme : vitesse de chauffe <i>Non-isothermal: heating rate</i>	4 et / <i>and</i> 10 K/mn
	Isotherme : temps de séjour <i>Isothermal: residence temperature v_H</i>	750 , 850 °C
Support/circulation gaz de réaction <i>Carrier/Reaction gas flow</i>	600 et / <i>and</i> 300 cm ³ /mn	
Support/atmosphère gazeuse de réaction <i>Carrier/Reaction gas atmosphere</i>	Argon, air synthétique / <i>Argon, synthetic air</i>	

atteint des valeurs correspondant à la résistance requise pour un produit de qualité^[6].

Ces éprouvettes, représentées par des triangles, cercles ou carrés de couleur, présentent des valeurs plus élevées de résistance à la compression et des densités apparentes légèrement plus élevées que les éprouvettes (les triangles, cercles et carrés blancs) cuites dans une atmosphère oxydante dès le début du test. En outre, on peut voir sur cette même figure que les éprouvettes cuites uniquement dans une atmosphère gazeuse inerte (triangles, cercles et carrés remplis en noir) présentent des valeurs de résistance élevées qui, en fait, demeurent supérieures à celles mentionnées ci-dessus. Toutefois, à cause de la teneur résiduelle en carbone après cuisson, ce comportement n'a pas d'incidence pratique.

Pour une comparaison complémentaire des résultats obtenus avec le processus traditionnel de cuisson dans des atmosphères oxydantes à des températures d'environ $\vartheta=1\ 000\ ^\circ\text{C}$, les résultats correspondants (carré noir sur la figure 5) peuvent être utilisés. Les valeurs les plus élevées de résistance à la compression et de densité apparente peuvent être atteintes en appliquant ce type de procédé thermique.

Tant dans la cuisson continue par oxydation que dans la cuisson thermique combinée, avec une atmosphère initiale-

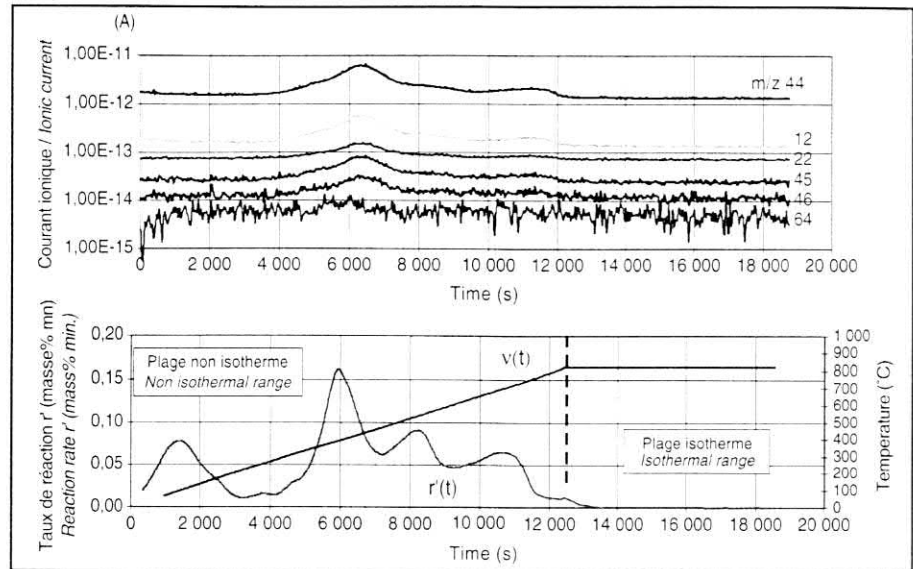


Figure 3 – Test 918 : l'oxydation, 4 K/min, éprouvette
Test 918: Oxidising, 4 K/min, cylinder

ment inerte suivie d'une atmosphère oxydante, la conversion du carbone de l'éprouvette est complète. L'analyse des éprouvettes cuites met en évidence une teneur en carbone de <0,05 % de la masse. Lorsque l'on cuit en continu en atmosphère inerte à des températures de $\vartheta=300\ \text{à}\ 800\ ^\circ\text{C}$, une petite quantité de carbone réagit avec les produits de réaction de la cuisson céramique (par exemple, l'eau de la déshydratation des minéraux argileux, CO_2 produit par la dissociation du carbonate de calcium). La transformation thermique inerte des éprouvettes ayant une teneur en carbone initiale de l'ordre de 3,5 % de la masse résulte en

une teneur résiduelle en carbone (TOC) située entre 2,4 et 2,7 % de la masse.

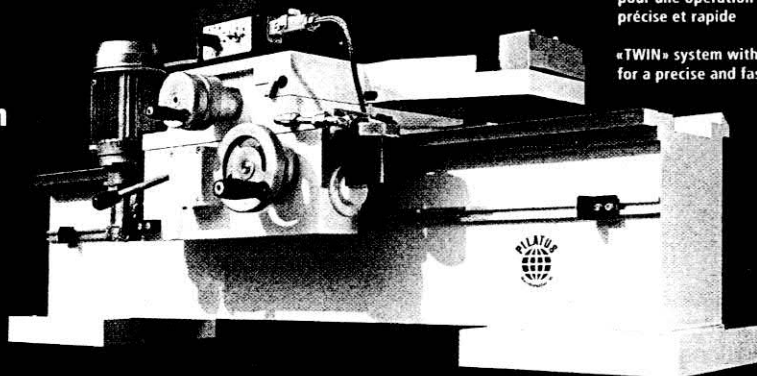
Le taux maximal de réaction de la conversion du carbone pour le traitement thermique oxydé en continu dépend de la concentration en oxygène ΨO_2 dans le gaz de réaction. Ce lien est un facteur dont les conséquences sont importantes sur le mécanisme de réaction. La dépendance linéaire du taux de réaction par rapport à la concentration en oxygène (voir figure 6) au même niveau de température ($\vartheta_{\text{RG}}\approx 450\ ^\circ\text{C}$) indique que la réaction est contrôlée par diffusion (voir ce point par exemple en [1, 2]).



Rectifieuses de cylindres PILATUS Le partenaire le plus fiable des broyeurs à cylindres

www.pilatus-ag.ch

CH-6102 Malters
Tél. +41(0)41 497 18 40
Fax +41(0)41 497 36 85
info@pilatus-ag.ch



Avec deux outils de tournage «TWIN» pour une opération de tournage précise et rapide

«TWIN» system with two turning tools for a precise and fast operation

The most reliable partners at each roller mill PILATUS Roller Turning Machines

CONCLUSIONS

A partir de ces recherches, on peut tirer deux conclusions principales. Premièrement, il semble impossible que des pores se forment dans les tessons céramiques et que de l'énergie soit économisée sans rencontrer de problèmes liés à l'ajout de coke de pyrolyse dans la masse céramique à l'intérieur de fours tunnels traditionnels, en atmosphère oxydante en continu à forte concentration en oxygène (par exemple, de l'air).

l'influence de l'ajout de carbone, des essais supplémentaires en laboratoire sont nécessaires avant que des réalisations pratiques puissent être entreprises. Ceci pourrait mener à l'élaboration de nouvelles techniques de cuisson.

Il est important de préciser que la technologie du four tunnel – avec une atmosphère oxydante et des matières premières presque dépourvues de carbone – développée et perfectionnée au cours du siècle dernier pour la cuisson

During the short firing cycles of highly perforated bricks in particular, the possibility now exists to selectively withdraw the energy released through the smouldering effect using optimised flow conditions in the kiln and thereby avoiding the temperature peaks in the stone and reducing the consumption of primary energy.

At the beginning of this paper, a short explanation of the technological background will be presented. Then first results from the thermogravimetric examinations on laboratory-scale will be discussed. The significant objective of these laboratory tests is the determination of reaction kinetic parameters. Pyrolysis coke was used as carbon substance in the investigations. The concentration of pyrolysis carbon in the ceramic mass, temperature, gas atmosphere and flow rate were varied.

The results allow first qualitative and quantitative statements concerning the weight change behaviour with respect to characteristic values such as burn-out behaviour or degree of combustion, combustion time etc. in dependence upon the composition of input material, the temperature profile, and the composition of the reaction gas. The formation/release of gas components during the conversion of clay-carbon material in isothermal and non-isothermal combustion time periods, the evaluation of compression strength measurements and the porosity of the combustion samples upon the independent variables will also be discussed.

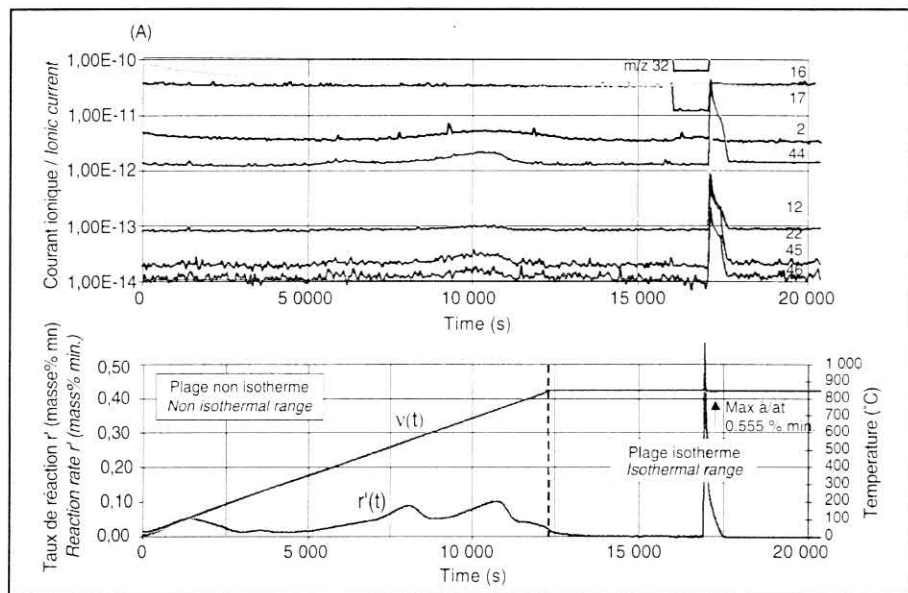


Figure 4 – Test 930 : Réduction / oxydation, 4 K/min, éprouvette
Test 930: Reducing/oxidising, 4 K/min, cylinder

Les réactions liées à la conversion du carbone sont contrôlées par diffusion. Toutefois, elles se produisent à des paliers de température allant de $\vartheta \approx 300$ à 550 °C, où les réactions de formation céramique de base ne font que démarrer ou ne sont pas achevées. Ce phénomène entraîne un risque important de tension et par conséquent de formation de fissures.

Pour créer des pores dans un tesson céramique par l'adjonction de substances à base de carbone (par exemple, dans ce cas précis, on a utilisé du coke de pyrolyse) avec une diminution simultanée des besoins en énergie primaire, il est nécessaire de modifier les flux du process de cuisson. Cela signifie que la cuisson est démarrée dans une atmosphère de gaz inerte et poursuivie ensuite dans une atmosphère gazeuse oxydante. Comme les essais le montrent, dans de telles conditions de cuisson, on atteint des résistances importantes, conformes aux standards.

Pour des recherches complémentaires des mécanismes de réaction et de

des briques pourrait être considérée comme un cas limite.

During the firing process, the conversion of these additives (see IC&V n°970) leads to hollow spaces improving the thermal insulation. A honeycomb brick with a porous ceramic body and a specific thermal conductivity of as low as ($\lambda = 0,16$ W/(mK) represents the state-of-the-art.

In addition, energy for the combustion process is released by conversion of the organic substances.

The degree of porosity is restricted on the one hand by decreasing strength associated with increasing void fraction. On the other hand, at temperatures above 600 °C the higher carbon content causes a "smouldering" in the material which can lead to an uneven temperature distribution in the stone and therewith to problems concerning quality.

GENERAL ASPECTS OF THE BURNING PROCESS AND PORE-FORMING MATERIALS

The burning process influences all required and desired properties of the final ceramic product depending on the composition of raw materials. Furthermore, a more extensive reduction of the energy demand of the burning process is necessary. Important qualitative objectives for the building ceramics described in this publication are compressive strength, bulk density, thermal conductivity, colour of the product and thermal fatigue resistance (freeze-thaw-cycling resistance).

Due to the sintering process, alterations in structure/texture of the material affect

Analyse chimique / Chemical analysis		
<i>Caractérisation / Characterisation</i>	<i>Argile / Clay Nordhausen</i>	<i>Coke de pyrolyse Pyrolysis coke Freiberg</i>
<i>Référence des échantillons Mark of the samples</i>	K/1 – 99	K6 - 99
<i>Valeurs mesurées de l'analyse chimique Measured values of chemical analysis</i>	% de la masse mass-%	% de la masse mass-%
SiO ₂	64,81	23,78
Al ₂ O ₃	15,68	3,74
Fe ₂ O ₃	4,89	12,95
Ca	1,03	8,53
MgO	2,56	1,13
K ₂ O	3,98	0,55
NaO ₂	0,18	0,33
SO ₃	0,04	6,94
<i>Perte au feu / Ignition loss (1 000 °C)</i>	5,64	39,70
C _{org}	0,10	31,69
H _{org}	< 0,02	1,33
CO ₂ / carbone / carbon	< 0,05	6,59
H ₂ Oate	5,50	< 0,05
Analyse minéralogique / Mineral Analysis		
<i>Méthode / Composants analysés Method / analysed components</i>	Qualitative	Qualitative
<i>Analyse au rayon X / X-ray analysis</i>		
CaCO ₃ comme la calcite / as calcite		++
CaSO ₄ comme l'anhydrite / as anhydrite		++
Oxyde de fer comme la magnétite / Iron oxide as magnetite Fe ₃ O ₄		++
SiO ₂ sous forme de quartz / as quartz	+++	++++
Illite	+++	
Montmorillonite	++	
Chlorite	+	
Kaolinite	+	
<i>Feldspath / Feldspar</i>	+	++

Tableau 2 – Caractérisation de l'argile (Nordhausen) et du coke de pyrolyse (Freiberg)
Characterisation of clay (Nordhausen) and pyrolysis coke (Freiberg)

important qualitative objectives for the building ceramics such as compressive strength, bulk density, thermal conductivity, colour of the product and thermal fatigue resistance (freeze-thaw-cycling resistance). For example the sintering process is associated with shrinkage and occurrence of fluid phases. Molecule distances decrease or the strengthening and compaction increases respectively. These processes also result in higher thermal conductivity.

To improve the thermal insulation of honeycomb bricks (see fig. 1) in particular, so-called pore-forming materials are used

during the burn-out and corresponding pores remain. For example, in ceramics, carbonaceous materials such as sawdust or coal are used as pore-forming materials. Materials with low bulk density such as Styropur are used preferably.

By burning out pore-forming materials, reaction products and a specific amount of energy is released in the inside of the ceramic batch. This means that there will be a certain gas atmosphere and a corresponding temperature in the batch.

Sintering processes are time-dependent. They are largely influenced by the

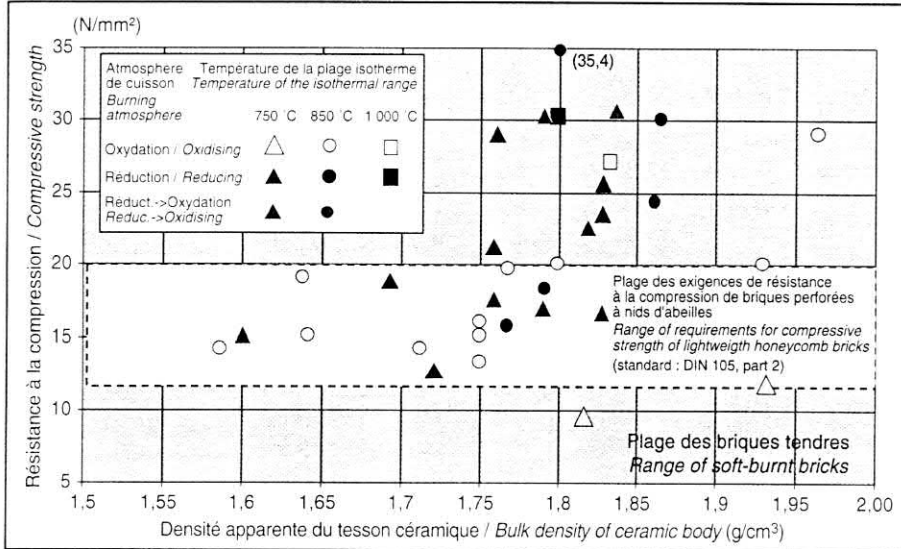
surrounding gas atmosphere. During the sintering process, an equilibrium state will not be reached. That represents the ongoing processes by extension or repetition of material treatment. It should be noted, that an optimal burning curve is a specific temperature-time-function for each product and can be influenced by the material properties (conditions of the starting materials/batch), the processing parameters of the material treatment (partial pressure of oxygen, temperature, residence time, gas atmosphere) and by the type of additive (e.g. carbonaceous admixtures).

As mentioned above, the objectives to consider are the reduction of energy consumption in general and the saving of energy and material resources respectively. Objective of the treatment is the control the burning process of a certain starting material (batch) in such a manner that the intended product quality can be achieved and energy released during the burn-out process inside the batch can be used.

However, the difficulties are situated in conventional burning processes of carbonaceous batches in tunnel kilns. The burning out of carbon in a ceramic body is a process which is diffusion-controlled over wide ranges (e.g. [1-3]). When the conversion of carbon takes place too quickly an immediate rise in temperature is possible. Tensions can then occur in the ceramic body which can also lead to stress cracking.

Furthermore, a reducing gas atmosphere can appear locally. In a reducing gas atmosphere, a reduction of oxides such as SiO₂, Fe₂O₃ or TiO₂ is possible. This way mix-crystals (solid solutions) of FeO*γTi₂O₃ can occur which results in a discoloration from blue to green. However, the formation of so-called "black cores" under reducing conditions is also possible. The formation of "black cores" is not immediately related to the unburned coal. IR-analyses of these dark layers show carbon contents of <0.1 mass-%. This indicates that carbon exists in a very finely dispersed form. This result is however rather implausible [4]. Perhaps one can assume that the discoloration is caused by reduction of oxides or by the formation of corresponding compounds. In the dark layers, distinctly higher concentrations of divalent iron (Fe II) was analysed. Investigations using scanning electron microscopy showed darkly coloured rhombohedral crystals (possibly SiC, Fe₂O₃, FeAl) [4]. In addition to the dissimilar coloration mentioned above, the "black

Figure 5 – Résistance à la compression de l'éprouvette calcinée par rapport à la densité apparente / Compressive strength of burnt specimen vs. bulk density



cores" lead to laminations with corresponding differences of compressive strength. Colour and strength are important criteria for product quality.

The objective is to control process conditions and to structure the batch. The release of reaction products and energy must be adjusted carefully to the different steps of ceramic conversion by means of process control. Variation parameters are special gas atmospheres and special temperature-time-functions (e.g. heating rates). The faster the burning product is heated, the higher the shifting of e.g. reactions in the batch to higher temperatures and/or the superposition of different reaction ranges.

When this type of process control is possible, carbon-containing raw material could be used in addition to the direct dosage of carbon-containing materials. This way the range of appropriate raw material will be shifted from the current "clean" clays (carbon content <1 mass-%) to starting materials with correspondingly higher carbon contents. An important contribution could then be given in the sense of resource conversation.

EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS

The strips in honeycomb bricks are of a thickness in a range of 6 mm up to 10 mm. The advantage of these are relatively good gas flow conditions in burning aggregates. This provides uniform heat and mass transfer conditions especially

for fast burning processes. In a first step it is possible to carry out investigations on specimens with smaller dimensions. Thermoanalytical methods are well suited for reaction kinetic investigations. With these methods, reaction conditions e.g. compositions of raw materials or the batch, temperature-time-functions (e.g. heating rate, constant burning temperature and residence time, gas atmosphere) can be varied. Furthermore, the specimens obtained under special burning conditions can then be used for material investigations.

For these investigations, a thermo-gravimetric high-pressure apparatus with coupled mass spectrometer was used (see fig. 2). The equipment is suitable for thermoanalytical investigations of chemical and physical processes with solid-gas, fluid-gas, gas-gas and solid-fluid-gas reactions. With this apparatus it is possible to determine the mass changes of a sample and the quantitative changes of gaseous components released during the reaction in various reaction gas atmospheres at

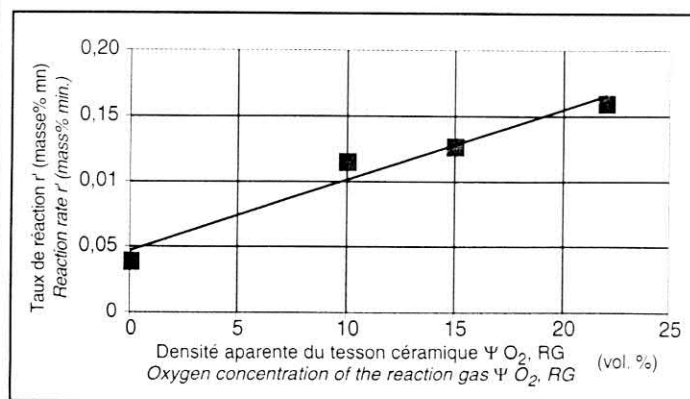


Figure 6 – Taux de réaction par rapport à la concentration en oxygène

Reaction rate vs. oxygen concentration

pressures up to 100 bar and at temperatures up to 1,100 °C.

Thereby temperature-time and respective pressure-time conditions can be realised which are then used in fundamental research as well as in industrial processes.

The main parameters and variations of the investigation programme are given in table 1.

As basis for the measurement analysis, the mass change-time-curves, the corresponding gas concentration-time-curves in the outgoing gas flow of TGA and the compressive strength of the thermally treated specimen are used.

As starting material, clay from Nordhausen was used for the investigation. The carbonaceous additive pyrolysis coke came from a plant in Freiberg (see table 2).

RESULTS

During the measurement programme ca. 50 experiments were carried out. A brief summary of the results attained from these investigations is given here. Special attention is paid to the variations in the gas atmosphere and the residence time.

Based on the reaction rate-time-curve of a cylindrical specimen treated in oxidising atmosphere (synthetic air: 78 vol.-% argon and 22 vol.-% oxygen) and at a heating rate of 4 K/min (see fig. 3), the results show the beginnings of carbon conversion at temperatures of about $t \approx 300$ °C. This process is complete at $t \approx 550$ °C.

However, the beginning of the real sintering processes takes places at a higher temperature range. Increasing the heating rate from 4 K/min. to 10 K/min. did not

shift the carbon conversion into the range of the ceramic sintering process sufficiently. Therefore, the change from initially inert gas atmosphere (argon) to an oxidising gas atmosphere (air) was investigated in the next step. This allowed for the shift of the carbon conversion into the temperature range of ceramic sintering.

Fig. 4 clearly shows a peak at ca. $t = 17,000s$ caused by changing the inert atmosphere to oxidising atmosphere and the associated conversion of carbon. The gas analysis shown in fig. 5 confirms this, e.g. the release of carbon dioxide is apparent at amu 44, 45 and 46.

In experiments such as test 930 with an isothermal burning temperature of $\bar{v} \approx 850^\circ C$ for the carbon conversion, a short-time temperature increase was reached with a maximum of ca. $\bar{v} \approx 940^\circ C$ corresponding to a temperature difference of ca. $\Delta \bar{v} \approx 80 K$ to $100 K$. The course of the temperature at the inside of the specimen was measured in a separate experiment under process conditions identical to those of test 930.

The results are summarised in fig. 5 with regard to the bulk density and compressive strength of the burnt specimens as an important objective.

Fig. 5 shows that the compressive strength of a specimen, which was burnt in inert atmosphere at first and then oxidised at isothermal temperatures in the range of ceramic burning, reaches values corresponding to the strength required for the product quality [6]. These specimens, characterised by coloured triangles, circles or squares in fig. 5, show higher values of compressive strength and slightly higher bulk densities than the specimens (white triangles, circles or squares) burnt in an oxidising atmosphere from the beginning of the test.

Furthermore, it can be seen in fig. 5 that the specimens burnt only in inert gas atmosphere (filled black triangles, circles or squares) have high strengths which are still in fact above the values mentioned above. However, this burning behaviour does not have any practical importance because of the residual carbon content remaining after burning process.

For a further comparison of the results with the conventional burning process under oxidising atmosphere at temperatures of ca. ($\approx 1,000^\circ C$, the corresponding results (black square in fig 5) can be used. The highest values of compressive strength and bulk density

***Bibliographie / References**

- [1] Haase, F.: *Untersuchung der optimalen Verbrennungsverhältnisse von in grobkeramischen Scherben enthaltenen Kohlenstoffs*. Dissertation Bauhaus-Universität Weimar (former HAB), Weimar, 1968.
- [2] Nicholson, P.S.; Ross, W.A.: *Kinetics of Oxidation of Natural Organic Material in Clays*. In *Journal of The American Ceramic Society*. Vol. 53, No. 3, March 1970. p. 154 - 158.
- [3] Longo, E.; Cava, S.; Gomes, J.W.; Herter, C.G.; Paskocimas, C.A.; Soledade, L.E.; Tasca, A.; Valera, J.A.: *Method for Reducing Defects in Ceramic Tiles Production by Kiln Atmosphere Control, Part I: Theoretical and Experimental Aspects*. *Tile & Brick Int.*, Vol. 17, No.1, 2001. p. 40-46.
- [4] Kloska, A.: *Alumosilikatische Feuerfest-Materialien mit natürlichem Kohlenstoff*. *Silikattechnik* 41(1990)5. P. 150-152.
- [5] Hohmann, H.; Klingenberg, S.: *Verbrennungs- und Vergasungsvorgänge beim Ziegelbrand aus kohlenstoffhaltigen Tonen*. In *Baustoffindustrie* 1986, 5 (September). p.150-153.
- [6] DIN 105 *Mauerziegel, Teil 1: Hochlochziegel; Teil 2: Leichtlochziegel*. Ausgabe August 1989.

can be reached by applying this type of thermal processing.

In both the continuously oxidised burning and the combined thermal mode of operation with initially inert followed by a second oxidising atmosphere, the carbon content of the specimen will be converted completely. The analysis of the burnt specimens shows carbon contents of $<0.05 \text{ mass-\%}$. When the continuous inert mode of operation is applied to temperature from ($\bar{v} \approx 300^\circ C$ to $800^\circ C$, a small amount of carbon reacts with the reaction products of the ceramic burning process (e.g. water from the dehydration of clay minerals, CO_2 from the dissociation of calcium carbonate). The inert thermal processing of specimens with starting carbon contents of ca. 3.5 mass-\% result in residual carbon contents (TOC) in the range of 2.4 and 2.7 mass-\% .

The dependence of the maximal reaction rate of the carbon conversion for continuously oxidised thermal treatment as function of the oxygen concentration ΨO_2 in the reaction gas is of interest with respect to the reaction mechanism. The linear dependence of the reaction rate vs. the oxygen concentration (see fig. 6) at the same temperature level ($\bar{v}_{RG} \approx 450^\circ C$) indicates that the reaction is diffusion-controlled (see for this e.g. [1, 2]).

CONCLUSIONS

From the investigations, two main conclusions can be drawn. First, it appears impossible to obtain pore formation in the ceramic body and save primary energy without problems through the addition of pyrolysis coke to the ceramic batch in conventional tunnel kilns under continuously oxidised atmosphere with high oxygen concentration (e.g. air).

The reactions related to the carbon conversion are diffusion-controlled. However, they run in temperature ranges of $\bar{v} \approx 300^\circ C$ to $550^\circ C$ in which the basic ceramic formation processes are just beginning or are not finished. This leads to a high risk of e.g. tension and consequently crack formation.

To reach the objective of pore formation in the body by addition of carbonaceous materials (e.g. here pyrolysis coke was used) with simultaneous reduction of primary energy demand, a corresponding variation of the process flow in thermal treatment is necessary. That means burning under inert gas atmosphere at first and then in oxidising gas atmosphere in a subsequent burning section. As the experiments show for such burning conditions, high strengths complying with the standards are attainable.

For the subsequent investigations of reaction mechanisms and of the influence of carbon addition, more laboratory experiments are needed before practical realisations can be carried out. This could result in new burning technologies.

It must be mentioned that the tunnel kiln technology - with oxidising mode of operation and use of treated and nearly carbon-free clay materials - developed in the last century to the state-of-the-art with regard to the history of burning bricks could be considered as a borderline case. ■