

# Het blauwstoken van dakpannen

door G. F. VERHORST

## Rijkskleiproefstation te Gouda

In een dissertatie van P. W. Berg, die het reducerend stoken tot onderwerp heeft, wordt aan het blauwstoken van dakpannen aandacht gewijd. Op dit gebied is weinig onderzoek verricht; het meest belangrijk is wel het werk van Ir. G. F. Verhorst in het vroegere Rijkskleiproefstation te Gouda.

Dit onderzoek leidde tot dezelfde eindconclusie als dat van Berg aan de Technische Hogeschool te Copenhagen.

Het leek derhalve van belang op de studie van Verhorst opnieuw de aandacht te vestigen, vooral daar velen niet meer over de oude jaargangen van „Klei” (1937 en 1938) beschikken.

In overleg met de schrijver werden de drie artikelen, die indertijd over dit onderzoek verschenen, in enigszins gewijzigde vorm door Ir. A. J. Rijken opnieuw geschreven en tot een geheel verenigd.

### Firing of roofing tiles in reducing atmosphere

Researchwork has been done on this subject.

The most interesting publications are those of G. F. Verhorst in the Dutch journal „Klei” of 1937 and 1938.

As these publications are hardly to be obtained, it seemed to be desirable to draw attention again to this work and therefore the papers of Verhorst have been rewritten by A. J. Rijken.

A recent study of P. W. Berg in Copenhagen led to the same conclusions as the investigations of Verhorst.

### Inleiding

Bij het „smoren” van dakpannen worden verschillende produkten verkregen; blauwe pannen aan de Oude Rijn en pannen met zilverachtig oppervlak in verschillende Limburgse fabrieken. Men schrijft dit verschil aan alle mogelijke oorzaken toe, zonder het zelfs over de meest eenvoudige dingen hierbij eens te zijn.

Het doel van het onderzoek was ten eerste een verklaring te zoeken voor dit verschil en ten tweede een leidraad te vinden voor de vervaardiging van de ene of de andere soort.

### Literatuur

In de literatuur vindt men over de oorzaak van het „blauw worden” slechts algemene opmerkingen.

In het vroeger veel geraadpleegde Handbuch der gesammten Tonwarenindustrie van Kerl vindt men op pag. 823:

Bij het blauw stoken wordt aan het ijzeroxide, dat in de klei aanwezig is, door reducerende stoffen (koolwaterstoffen) een gedeelte van de zuurstof onttrokken. Het  $Fe_2O_3$  wordt in  $Fe_3O_4$  of  $FeO$  omgezet, — bij zeer sterke reductie zelfs in  $Fe$  — zodat in plaats van de rode kleur van het  $Fe_2O_3$  de zwarte, resp. grijze kleur van de lagere oxiden ontstaat. De aanwezigheid van  $Fe_2O_3$  bevordert tevens de vorming van grafiet uit de koolwaterstoffen, waardoor het oppervlak de zilverglans krijgt. Een niet glanzende grijze of zwarte kleur kan ook door afzetting van fijn verdeelde koolstof in de vorm van grafiet ontstaan.

In de latere literatuur ligt de klemtoon nu eens meer op de reductie van  $Fe_2O_3$  en dan weer meer op de afzetting van koolstof.

Gegevens op grond van analyses ontbreken geheel.

### Analyses van diverse zilverkleurige en blauwe pannen

Allereerst werden enkele pannen uit de industrie onderzocht, waarbij het totale  $Fe_2O_3$  gehalte (d.i. de som van de ijzeroxiden, uitgedrukt als  $Fe_2O_3$ ) en het gehalte aan  $FeO$  en  $C$  werden bepaald. Ook werd nagegaan of  $Fe$  aanwezig was.

De resultaten waren:	blauwe pan	zilverkleurige pan
Totaal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,86%	3,37%
FeO	2,66%	1,91%
Percentage tot FeO omgezet Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,00%	62,98%
Fe	0,0 %	0,0 %
C	0,02%	0,14%

Tevens werden tal van analyses verricht van het bij de proeven gereduceerde materiaal.

TABEL I  
Analyses van blauwgestookte pannetjes

Klei uit	Kleur van de pan	Totaal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	FeO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Totaal C (%)	Smoor-temp.	Omgezet Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)
Rijnstreek	grijs	5,15	3,12	1,69	0,14	980°	67,3
dito	zilverglans	5,49	3,57	1,52	0,12	980°	72,3
Limburg	dito	3,71	2,41	1,03	0,09	980°	72,2
Friesland	blauwgrijs	5,25	3,26	1,62	—	1095°	69,0
dito	roodbruin	5,33	0,21	5,09	—	1100°*	4,5
Limburg	blauwgrijs	3,71	2,34	1,11	—	960°	70,0
dito	dito	3,71	2,25	1,21	—	910°	67,6
dito	grijs doch onvolledig	3,71	1,94	1,51	—	960°	58,0
dito	zilverglans	3,71	2,43	1,01	—	1050°	72,8

\* niet gesmoord.

TABEL II  
IJzeroxiden in Rijnklei na reductie

gereduceerd met	temp. bij reductie	totaal Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in %	FeO in %	gereduceerd Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in %
H <sub>2</sub>	900°	5,3	3,79	79,4
CH <sub>4</sub>	900°	5,3	2,91	61,0
lichtgas	900°	5,3	3,61	75,7

Geen enkele keer kon een reductie tot Fe worden aangetoond. Het percentage gereduceerd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varieerde tussen 67 en 73. In tabel II zijn de schommelingen groter tengevolge van een bijzondere wijze van reductie, die later wordt besproken.

Er zijn twee uitzonderingen, één keer werd slechts 58% omgezet, bij deze pan was de kleur niet geheel grijs, doch vlekkelig geelachtig grijs, hetgeen op onvoldoende reductie wees. De pan waarbij slechts 4,5% was omgezet, was in oxyderende atmosfeer bij 1100° C gestookt, om na te gaan hoe groot de invloed van de thermische ontleding van Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kon zijn.

Zoals verwacht werd, was deze invloed zeer gering.

In tabel I zijn verder nog gegevens over het koolstofgehalte van enkele grijze en zilverkleurige pannen vermeld. Het koolstofgehalte is ook nog bepaald in vier andere gereduceerde exemplaren; gevonden werd 0,05, 0,07, 0,05 en 0,03%.

Uit deze gegevens zijn de volgende conclusies te trekken:

1e. Zelfs bij de zilverkleurige pannen is de afzetting van koolstof gering. Het  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is in alle gevallen voor het grootste gedeelte gereduceerd. Bij de vorming van blauwe of grijze pannen speelt dus de reductie van  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  verreweg de voornaamste rol. Deze reductie gaat niet tot metallisch ijzer.

2e. Bij de zilverkleurige pannen wordt de grijze kleur van de scherf ook veroorzaakt door reductie van ijzerverbindingen. De zilverglans daarentegen, die zich uitsluitend op het oppervlak van de pan bevindt, is ondanks het geringe koolstofgehalte toch te danken aan de afzetting van grafietachtige koolstof.

Deze bovenste laag geleidt namelijk de elektrische stroom, terwijl bij de grijze en blauwe pannen hiervan geen sprake is.

Deze verschillen konden worden aangetoond met behulp van een 4 Volts-accu, die op de pan werd aangesloten.

Wanneer bij het in de stroomkring brengen van zilverkleurige pannen een klemspanning van 1,2—3,5 Volt kon worden gemeten, kreeg men bij grijze en blauwe pannen en ook bij het inwendige van zilverkleurige pannen in het geheel geen stroomdoorgang.

Het grafietlaagje heeft slechts een zeer geringe dikte.

Bij het zilverkleurige pannetje van Limburgse klei met 0,09% koolstof was uit het gemeten spanningsverschil, de elektrische geleidbaarheid van grafiet en het oppervlak van het pannetje te berekenen dat de laagdikte slechts 3,3  $\mu$  m bedroeg.

*Onder welke omstandigheden verkrijgt men een voldoende reductie in de oven?*

In de industrie-oven dient een voldoende reducerende atmosfeer aanwezig te zijn. Nadat de eigenlijke reductie heeft plaatsgevonden, moet het toetreden van lucht worden verhinderd om na-oxydatie te voorkomen.

Na het afstoken worden dan ook grote hoeveelheden brandstof toegevoerd, terwijl de oven zo goed en zo snel mogelijk wordt dichtgemaakt.

Onder deze omstandigheden ontstaat in de oven steeds een flink reducerende atmosfeer, zoals uit onderstaande gasanalyses blijkt.

	Oven met blauwe pannen in %	Oven met zilverkleurige pannen in %
"	31,6	34,6
"	19,0	25,6
CO	15,0	14,0
CO <sub>2</sub>	25,4	13,4
Zware koolwaterstoffen	1,0	1,4
O <sub>2</sub>	0,8	0,2
N <sub>2</sub>	7,2	10,8

Een dergelijke atmosfeer is bij temperaturen van 850—1000° C natuurlijk steeds in staat ijzerverbindingen te reduceren.

*Invloed van de samenstelling van de klei op de blauwe kleur*

In het proefstation werden semi-technische proeven genomen in een kleine proefoven (inhoud ca. 0,1 m<sup>3</sup>) met twee verschillende kleisoorten, één van de Oude Rijn en één uit Limburg.

De samenstelling er van was:

	Klei Oude Rijn in %	Klei Limburg in %
SiO <sub>2</sub>	62,5	71,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,4	16,0
TiO <sub>2</sub>	0,5	0,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8	3,4
CaO	2,8	0,9
	(waarvan 1,0 als carbonaat)	(geen carbonaat)
MgO	1,7	1,5
Gloeiverlies	7,3	5,4
	(waarvan 0,8 CO <sub>2</sub> )	(geen CO <sub>2</sub> )
Rest	5,0	0,6

Voor dit onderzoek is vooral het Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gehalte van belang.

Reeds bij de rode pannen ziet men dat de pannen van de Limburgse klei veel lichter van kleur zijn dan die van de Rijnklei.

Terwijl de verhouding  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  bij de Rijnklei 0,31 bedraagt, is deze bij de Limburgse klei 0,22.

Ook bij het blauwstoken komt dit verschil tot uiting.

Terwijl in beide gevallen ongeveer 70% van het ijzeroxide gereduceerd is, is de kleur van de blauwgestookte Limburgse klei veel lichter dan die van de Rijnklei.

Ook dit is weer een bewijs voor de geringe invloed van de koolstof op het kleureffect.

Voor de nuance van het blauw is dus het Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gehalte (resp. zoals Seger dit formuleerde de verhouding  $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ) van belang.

Door in de Limburgse klei kunstmatig het Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gehalte te verhogen, b.v. door toevoeging van een sterk ijzerhoudend afvalprodukt van de aluminium-fabricage, kan men zowel de rode kleur bij het oxyderend stoken als de blauwe kleur bij reducerend stoken veel donkerder maken.

De invloed van een hoger kalkgehalte op de blauwe kleur is niet nader bestudeerd, daar de goede pannenkleisoorten steeds weinig kalk bevatten. Reeds sedert de onderzoekingen van Seger is het voldoende bekend, dat veel kalk ongunstig werkt.

#### *Invloed van de temperatuur en van de verschillende reducerende bestanddelen in de ovengassen*

Er werden proeven genomen in een hardporseleinen buis van 2 cm doorsnede, die in een elektrisch oventje werd verhit. Door deze buis werden verschillende reducerende gassen geleid, waterstof, koolmonoxide en methaan. Na het bereiken van de gewenste temperatuur werd de lucht snel verdrongen door stikstof (ter vermijding van ontploffingen) en onmiddellijk daarna deze stikstof door het reducerende gas. Nadat de buis met het reducerende gas gevuld was, werd hij aan beide uiteinden afgesloten. De elektrische stroom werd uitgeschakeld en de oven werd voor de afkoeling aan zichzelf overgelaten.

Evenals in de praktijk werden dus de stukjes pan pas na het bereiken van de hoogste temperatuur aan reductie blootgesteld, terwijl de afkoeling in reducerende atmosfeer plaatsvond.

Ofschoon bij deze proeven de reducerende atmosfeer veel sterker was dan in de industrie-ovens en de duur van de reductie veel korter, bleken de resultaten bij de proefstukjes vergelijkbaar te zijn met die in de proef- en industrieovens.

Bij de proef met CO bleek dat bij 500° C nog geen reductie had plaatsgevonden. Bij 600° C was een reductie reeds zeer duidelijk waarneembaar. De kleur was bruinachtig grijs; 26% van het aanwezige Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was gereduceerd.

Van 700 tot 900° C nam de hoeveelheid gereduceerd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestadig toe, terwijl bij 1000° C geen merkbare toename meer was vast te stellen. De kleur werd nu grijs in verschillende nuancen.

Bij 1000° C en hoger kunnen ook nog allerlei reacties tussen FeO, TiO<sub>2</sub> en silicaten plaats hebben, die de kleur beïnvloeden.

Bij 1050° C heeft bovendien grafietafzetting plaats.

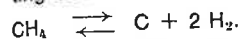
Vergelijkt men hiermede de met waterstof gereduceerde stukjes, dan vindt men een grote overeenkomst.

bij 1000° C gereduceerde stukje is minder sterk gesinterd, terwijl men bij 500° C vanzelfsprekend geen grafietafzetting heeft.

Iets anders was daarentegen het beeld bij de reductie met methaan. Bij 700° C was de kleur binnenin nog bruinachtig en men vond slechts 0,5% FeO.

Pas bij 800° C werd de scherf grijs.

Bij 1050° C en ook reeds bij lagere temperatuur constateerde men grafietafzetting door thermische ontleding van methaan volgens de reactie:



De percentages CH<sub>4</sub>, die bij verschillende temperaturen na het instellen van de evenwichtstoestand aanwezig zijn, zijn de volgende:

Temp. in ° C	600	700	800	900	1000
CH <sub>4</sub> in vol. %	31,7	11,1	4,4	3,0	0,5

Bij 700° C is er reeds een belangrijke ontleding van methaan, de reactiesnelheid is dan echter nog zeer gering, zodat men pas bij langere inwerking een zekere grafietglans op het oppervlak kan waarnemen.

Men onderzocht tevens het percentage tot FeO gereduceerd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bij de verschillende genomen proeven. Dit bleek in overeenstemming te zijn met de kleuren der proefstukjes.

TABEL 3  
Percentages tot FeO gereduceerd Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
gereduceerd in

temp.	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
600°	25	26	0,8
700°	40	44	1,7*
800°	64	50	75
900°	71	77	83
1000°	72	79	85

\* Bij een inwerkingsduur van 2 uur omgezet Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 70%.

Uit deze proeven volgt dat CO en H<sub>2</sub> de meest effectieve reductiemiddelen zijn, daar zij ook beneden 800° C en zelfs bij snelle afloop van de proef blijven doorwerken.

In de praktijk is in de ovenatmosfeer tijdens de reductie veel CH<sub>4</sub> aanwezig. Het verdient dus aanbeveling, dat men de temperatuur in de oven niet beneden

800° laat komen vóór men met het reduceren begint, ook al duurt de reductieperiode in de oven veel langer dan in de proefoven.

Voor de afzetting van grafiet op het oppervlak van de pan blijkt een hogere temperatuur (boven 900° C) gunstig te zijn.

Voor het bereiken van een zilverkleur zal men dus bij voorkeur bij hoge temperaturen moeten reduceren, terwijl de ovengassen zoveel mogelijk koolwaterstoffen moeten bevatten.

### *Proeven in een proefoven*

In een proefoventje werden pannen afgestookt tot 980° C. Daarna werden alle schuiven naar de schoorsteen zorgvuldig dichtgezet en werd de voor de reductie bestemde brandstof op het vuur geworpen. In dit geval werd een gasvlamkool gebruikt, n.l. Schotse nootjes met 5,4% vocht, 4,9% as en 36,6% vluchtige stoffen.

De vuurdeuren werden snel dichtgemaakt en na drie dagen afkoeling werd de oven geopend.

Bij deze proeven werden nagegaan:

1. De invloed van de hoeveelheid kolen.

Bij de beschreven wijze van werken bleek een hoeveelheid van 6 kg gasvlamkool een grijze pan te geven, 9 kg een grijze pan met zilveren vlekken en 15 kg een geheel zilveren pan.

Hieruit volgt dat voor het bereiken van een zilverkleurig oppervlak veel meer reductiemiddel nodig is dan voor het krijgen van de grijze kleur.

2. De invloed van de temperatuur, die op het moment van het reduceren heerst. (Bij gelijkblijvende hoeveelheid reductiemiddel).

Met een hoeveelheid gasvlamkool, die voor grafietvorming voldoende was, werd bij 750, 800, 850 en 900° C gesmoord.

Uit de proeven bleek dat men niet beneden 800° C en liever bij 900° of iets hoger moet smoren.

Verder werd gevonden dat voor het afzetten van grafiet bij lagere smooortemperatuur meer reductiemiddel nodig is dan bij hogere temperaturen.

3. De rol, die het soort reductiemiddel voor het kleureffect speelt.

Er werd gestookt tot 980° C, terwijl met 15 kg kolen werd gereduceerd.

Met antraciet bleef niet alleen de zilverkleur weg, men verkreeg ook geen behoorlijk grijs. Er ontstond een bruinachtig grijs met meer grijsgekleurde vlekken. Esskool (nootjes 5) met 1,1% vocht, 5,3% as en 17,1% vluchtige stoffen gaf goede blauwe pannen.

Met vetkool (nootjes 4) van 1,3% vocht, 5,3% as en 27,9% vluchtige stoffen verkreeg men grijs met veel zilveren vlekken.

Voor de vorming van een grafietlaagje is dus een groter gehalte aan vluchtige stoffen gunstig; voor het blauwstoken kan men geen kool met een te laag gehalte aan vluchtige stoffen gebruiken.

Er werden ook enkele proeven met olie en hout genomen, deze leverden echter geen nieuwe gezichtspunten op.

Deze resultaten komen volkomen overeen met die in de praktijk. Op grond van de proeven kan men de volgende algemene regels geven:

Wil men zilverkleurige pannen stoken, dan zal men de beste resultaten bereiken in een kleinere oven, die zo ingericht is, dat de bij het reduceren ontstaande vlammen zoveel mogelijk met de inzet in aanraking komen. De reductie moet geschieden bij 900° C of hoger. Als reductiemiddel zal men bij voorkeur een brandstof kiezen, die zoveel mogelijk gassen, waaronder vooral koolwaterstoffen, ontwikkelt.

Deze brandstof moet men in grote overmaat toevoegen.

Wil men daarentegen blauwstoken, dan zal men omgekeerd liefst in een oven werken, waarin de inzet meer tegen de vlammen beschermd is. De reductie-temperatuur kan dezelfde zijn, de smoorstoffen behoeven ook niet te verschillen van die welke voor „zilverstoken" worden toegepast.

Men heeft kleinere hoeveelheden smoorstof nodig en men kan met een minder gasrijke kool volstaan.

Anders dan bij de zilverkleurige pannen speelt de samenstelling van de klei bij de blauwe pan een belangrijke rol; vooral het ijzergehalte is een factor van importantie.

Voor het verkrijgen van een mooie blauwe pan dient men in ieder geval een kleicompositie met voldoende  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  te kiezen.

Ten slotte dient er op te worden gewezen, dat volgens onderzoekingen van Krause ook een ander bestanddeel van de klei bij de vorming van donker gekleurde verbindingen een grote invloed kan hebben, n.l. het titaanoxide. Bij onderzoekingen aan porseleinaarde vond hij, dat ijzer- en titaanoxide in reducerende atmosfeer reeds bij  $750^\circ\text{C}$  een diepzwarte verbinding, n.l. een ijzer-titaanspinel  $\text{FeO-Ti}_2\text{O}_3$  vormen. Beide kleisoorten, die voor het onderzoek werden gebruikt, bevatten  $\pm 0,5\%$   $\text{TiO}_2$ , zodat men zeker met de invloed van deze stof rekening moet houden.

#### *Het verloop van het blauwstookproces in de praktijk*

Hoewel het onderzoek reeds vrij veel tot de kennis van het proces heeft bijgedragen, leek het gewenst het verloop van het blauwstookproces in de praktijk te bestuderen.

Met medewerking van het Rijksinstituut voor Brandstoffeneconomie werd een aantal onderzoekingen aan bedrijfsovens verricht.

Het onderzoek bestond in hoofdzaak uit het meten van temperaturen en het analyseren der rookgassen.

Voor het meten der temperaturen werden ijzer-constantaan thermo-elementen gebruikt. Deze waren aangebracht in 1-duims smeedijzeren pijpen, voorzien van een sok en wel zodanig, dat zij hierin verschoven konden worden.

Op deze wijze was het mogelijk de temperaturen op verschillende plaatsen van de oven te meten.

Daar de oven tijdens het smoren zeer moeilijk toegankelijk was en de bedrijfs-gang van de metingen zo min mogelijk hinder mocht ondervinden, kon slechts in één bepaalde doorsnede, n.l. het midden van de oven, worden gemeten.

Vier van deze pijpen waren in de kijkopeningen in het gewelf van de oven bevestigd eikten tot de vloer. Een vijfde pijp was horizontaal door een opening onder in de poort gestoken en reikte ongeveer 2 meter diep in de inzet.

In het algemeen werden de temperaturen in verticale richting gemeten op 0,20 en 1,20 m beneden het gewelf en in de nabijheid van de vloer, een enkele maal ook op andere plaatsen.

Het thermo-element in de poort bleef steeds op dezelfde plaats in de oven.

Uit alle metingen, waarop steeds de vereiste correcties werden aangebracht, bleek, dat de temperatuurverschillen in horizontale richting betrekkelijk gering waren en op enkele uitzonderingen na niet meer dan ten hoogste  $30^\circ$  bedroegen. De temperatuurcurven hadden een vrij regelmatig verloop. Daarentegen waren de temperatuurverschillen in verticale richting veel groter. Zij bedroegen maximaal ongeveer  $150^\circ\text{C}$ , een verschil dat tijdens de gehele duur van de metingen praktisch constant bleef.

Voor het bepalen van het vochtgehalte van de ovenatmosfeer werd een apparaat geconstrueerd dat veel overeenkomst vertoonde met een condensor. Dit

apparaat, dat gedeeltelijk uit roodkoper vervaardigd was, bestond uit twee concentrische cilinders, waarvan de binnenste loden cilinder door inleiden van water sterk gekoeld kon worden.

Het toestel werd tijdens het afzuigen van de ovengassen met een wartel gasdicht verbonden aan een van asbestkoord voorziene roodkoperen pijp van vrij grote doorsnede, die aan het andere einde in verbinding met de oven stond.

Hierdoor werden verstoppingen door roet enz. zoveel mogelijk uitgeschakeld, terwijl in de ruimte van de condensor tussen de binnenste en buitenste cilinder de waterdamp van de ovengassen tot condensatie kon worden gebracht. Het condenswater werd in een flesje opgevangen.

Figuur 1 geeft een opstelling van de gehele apparatuur. Verder werden met een Orsat-gasanalyseapparaat het CO<sub>2</sub>-gehalte van de ovengassen, de totale contractie (die een maatstaf is voor de reducerende bestanddelen van de ovenatmosfeer, t.w. koolwaterstoffen, waterstof en koolmonoxide) en het „CO<sub>2</sub>-naverbrand“, d.w.z. het CO<sub>2</sub>, dat ontstaat bij verbranding van eventueel aanwezige koolwaterstoffen en koolmonoxide, bepaald.

In figuur 2 zijn de resultaten van een dergelijk onderzoek grafisch weergegeven. Andere diagrammen gaven ongeveer hetzelfde beeld, zodat met een toelichting van de hier weergegeven grafiek volstaan kan worden.

In de grafiek is op de horizontale as de tijd afgezet, terwijl de verticale as van een schaal is voorzien, waarop het CO- en het CO<sub>2</sub>-gehalte, de totale contractie en het water(damp)-gehalte (in ml per liter gas) van de ovenatmosfeer kunnen worden afgelezen.

Volgt men allereerst de curven, die het CO<sub>2</sub>-verloop van de gassen boven- en onderin de oven aangeven, dan blijkt, dat vrijwel onmiddellijk na het dichten van de oven het CO<sub>2</sub>-gehalte sterk stijgt, totdat na ongeveer 10 uur een maximum wordt bereikt.

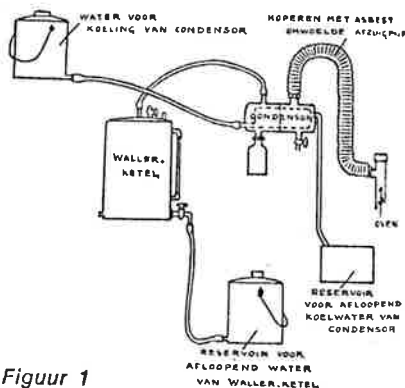
Dit gedeelte van de CO<sub>2</sub>-curven wijst dus op een sterke reductie in de oven ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{FeO} + \text{CO}_2$ ).

Na het passeren van het maximum treedt dan een geleidelijke, nagenoeg lineaire daling van het CO<sub>2</sub>-gehalte op, die na ongeveer 24 uur tot stilstand komt. Daarna blijft het CO<sub>2</sub>-gehalte gedurende het verdere verloop van het proces — afgezien van enkele onbetekenende schommelingen — praktisch constant.

De beide CO<sub>2</sub>-curven lopen ongeveer parallel en liggen over het algemeen weinig uit elkaar. Hierin kan men een eerste aanwijzing zien voor een praktisch gelijke gassamenstelling boven- en onderin de oven.

De curven die het verloop van de „contractie“ aangeven en die vrijwel parallel lopen, zijn ongeveer het spiegelbeeld van de CO<sub>2</sub>-curven.

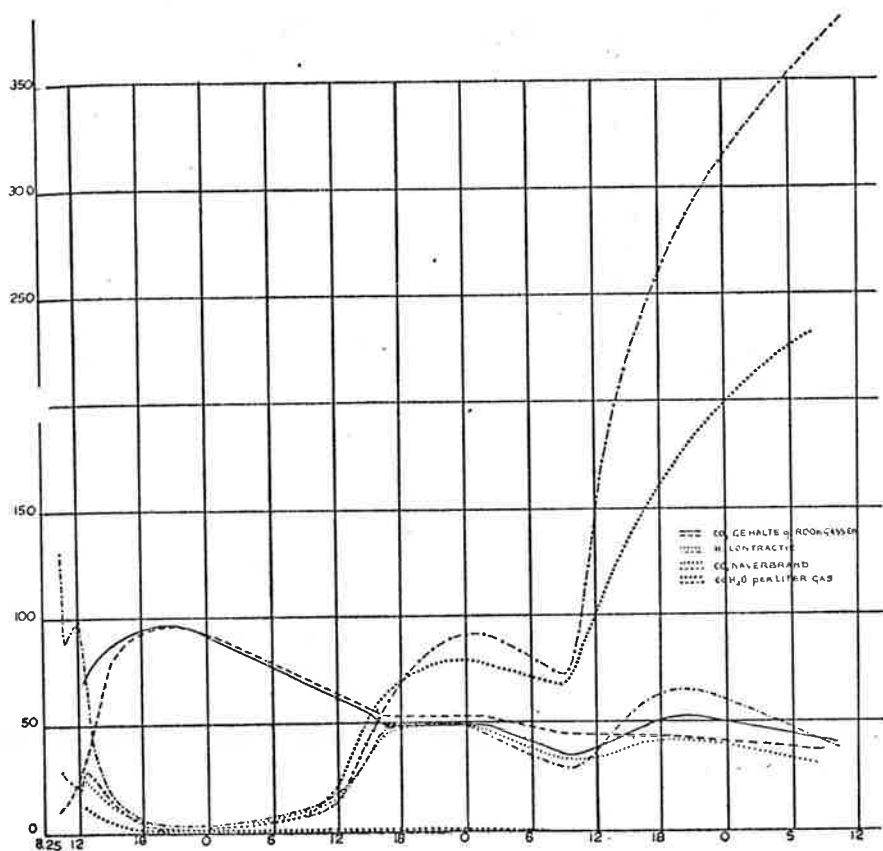
Het eerste deel van deze curven daalt zeer sterk en wijst dus op een sterke afname van het gehalte aan reducerende bestanddelen (waterstof en eventueel koolwaterstoffen\*) in de ovenatmosfeer.



Figuur 1

\* Deze laatste zullen wegens de hoge temperaturen (in deze periode gemiddeld 820° C) praktisch niet aanwezig zijn.





Figuur 2

Dit deel valt dus blijkbaar samen met de eigenlijke periode van reductie en eindigt op het tijdstip, waarop de „contractie” minimaal en het CO<sub>2</sub>-gehalte van ovensgassen maximaal wordt, d.w.z. ongeveer 10 uur na het dichtens van de pannen. De gemiddelde temperatuur in de oven is dan ongeveer 780° C, dus ca. 150° C lager dan bij het begin van het smoren.

Zowel het verloop van de CO<sub>2</sub>-curven als van de „contractiecurven” bewijst dus, dat de eigenlijke reductie reeds vrij spoedig beëindigd is en in vergelijking tot de totale duur van het proces — gewoonlijk 6 tot 7 dagen — maar zeer kort duurt.

Verreweg de langste tijd komt dus op rekening van de afkoeling, hetgeen ook door de andere proeven bevestigd wordt.

De afkoeling is van grote betekenis, slechts een doelbewust geleide afkoeling kan in de bedrijfsgang een behoorlijke kwaliteit van de pannen garanderen.

Na het overschrijden van het contractieminimum stijgen de contractiecurven en die van het waterdampgehalte eerst langzaam en ongeveer parallel tot het tijdstip waarop de contractiecurve min of meer plotseling overgaat in een vlak stuk,

dat vrijwel hetzelfde verloop heeft als het laatste gedeelte van de CO<sub>2</sub>-curve

Ongeveer op dit tijdstip begint de curve van de waterdamp merkbaar af te wijken van de contractiecurve. Het gehalte aan waterdamp neemt dan zo sterk toe, dat de atmosfeer in de oven reeds na enkele uren praktisch geheel uit waterdamp bestaat. De waterdamp is dus tijdens de afkoeling, die op de reductie volgt, verreweg het meest belangrijke bestanddeel van de ovenatmosfeer.

Deze waterdamp was afkomstig van het water dat op de oven gesproeid werd. Langzamerhand drong dit water door capillaire werking en (of) door scheuren in het gewelf in de oven, waar het onmiddellijk in stoom overging.

Welke rol speelt nu het water, resp. de waterdamp bij het smoren?

In de eerste plaats worden wegens de hoge verdampingswarmte van het water ( $\pm 600$  Cal per kg) grote hoeveelheden warmte aan de inzet en aan de muren van de oven onttrokken, hetgeen een snelle afkoeling bevordert.

In de tweede plaats zal het water, resp. de waterdamp, reageren met de gloeiende cokes, die na de ontgassing van de steenkool, d.i. na de reductie, op de roosters achterblijft. Hierdoor ontstaat watergas.

Het is dus te verklaren, waarom na de reductie de curve van de contractie, die zoals reeds gezegd een maatstaf is voor het gehalte aan waterstof, parallel met de curve van het waterdampgehalte stijgt. Dit wordt nog bevestigd door de aan de literatuur ontleende gegevens betreffende het zgn. „watergasevenwicht” en de snelheid van de reactie tussen waterdamp en cokes, waarmee de CO<sub>2</sub>-afname gedurende de watergasperiode eveneens in overeenstemming is.

Berekent men n.l. de evenwichtsconstante van het watergasevenwicht, d.w.z. van de reactie:  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  aan de hand van de proefondervindelijk verkregen resultaten betreffende de gassenstelling en de temperatuur, dan blijkt deze met vrij grote nauwkeurigheid overeen te komen met gegevens uit de literatuur. Zo wordt voor de evenwichtsconstante K bij een gemiddelde temperatuur van 720° C (de gassenstelling is dan, uitgedrukt in volume procenten: 90% H<sub>2</sub>O, 0,1% CO, 7,5% CO<sub>2</sub> en 1,0% H<sub>2</sub>) gevonden K = 1,2, terwijl deze zou moeten zijn K = 1,0.

Berekeningen bij andere temperaturen gaven eveneens bevredigende resultaten. Ook het in de praktijk geconstateerde feit, dat het waterstofgehalte niet meer toeneemt wanneer de gemiddelde temperatuur in de oven ongeveer 600° C is, is in goede overeenstemming met de gegevens uit de literatuur. Hieruit blijkt, dat de reactie tussen waterdamp en cokes bij deze temperatuur nagenoeg tot stilstand komt.

De praktische betekenis hiervan voor het blauwstoken is, dat de waterstof, die tijdens de zgn. watergasperiode ontstaat, de reductie tot op zekere hoogte ondersteunt; men zou dus kunnen spreken van een na-reductie.

Bij deze beschouwingen is geen aandacht besteed aan de variatie van het CO-gehalte, daar het CO-gehalte na een sterke afname tijdens de reductie vrijwel constant en in ieder geval zeer laag bleef.

De laatste, maar zeker niet de minst belangrijke rol van het water is, dat het bij de overgang tot stoom resp. waterdamp een neutrale atmosfeer in de oven doet ontstaan, waarbij tevens een zekere overdruk wordt gehandhaafd.

De waterdamp zou nog kunnen reageren met het bij de reductie ontstane FeO resp. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; door de verdamping van het water is de temperatuur in de oven echter reeds zo ver gedaald (gemiddeld tot ongeveer 550° C), dat de reactiesnelheid uiterst gering is.

De kans dat de pannen op het oppervlak een heroxydatie ondergaan (overgang van  $\text{FeO}$  resp.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tot  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is dus zeer klein. Bovendien belet de door de waterdamp veroorzaakte overdruk het binnendringen van buitenlucht in de oven, zodat ook om die reden een heroxydatie van de pannen niet te vrezen is.

### *Eindconclusie*

Uit het voorgaande blijkt, dat het blauwstookproces zowel technisch als theoretisch zeer interessant is en dat het zeker niet waar is, dat de waterdamp — zoals hier en daar wel eens wordt beweerd — schadelijk is voor de kleur van de gereduceerde pannen. Ook is het niet waar, dat men niet kan ingrijpen in de gang van het proces.

Integendeel, het sproeien met water levert wel het duidelijkste bewijs, dat men een handeling kan verrichten die voor het proces in de oven van grote betekenis is en men kan beredeneren dat het beter zou zijn om het water niet op, c in de oven te sproeien resp. te verstuiven.

Niet alleen, omdat het effect dan — zoals te verwachten is — veel groter zou worden, maar ook omdat deze handelwijze een aanmerkelijke tijdsbesparing zou kunnen geven.

Dat het inderdaad mogelijk is het water in de oven te spuiten, bewijzen de resultaten van de verschillende proeven, die op beperkte schaal in het Rijksproefstation zijn genomen.

Nadat de pannen op normale wijze in een proefoventje tot  $950^\circ\text{C}$  waren afgestookt, werd het rooster geheel met kolen bedekt en het oventje zo goed mogelijk dicht gemaakt. Daarna werd het aan zichzelf overgelaten tot de temperatuur gezakt was tot ongeveer  $780^\circ\text{C}$ , de temperatuur, waarbij volgens de metingen aan de onderzochte bedrijfsovens, de reductie tot stilstand komt.

Zodra deze temperatuur was bereikt, werden grote hoeveelheden water in het oventje gespoten, doch zo, dat de waterdamp niet rechtstreeks met de pannen in aanraking kon komen. Dit werd voortgezet tot na enkele uren de temperatuur  $450^\circ\text{C}$  was geworden.

Bij een temperatuur lager dan  $450^\circ\text{C}$  is nl. reductie niet meer mogelijk, terwijl een heroxydatie van de pannen zeker niet meer is te vrezen. De pannen werden dan onmiddellijk uit het proefoventje gehaald en bekeken.

In alle gevallen bleek, dat — afgezien van enkele kleine scheurtjes, die bij de snelle afkoeling in het proefoventje niet te vermijden waren — de pannen gaaf, zeer goed van kleur en door en door gereduceerd waren. Ook wanneer de pannen bij hogere begintemperatuur werden uitgevoerd, bleken de resultaten vrijwel dezelfde te zijn.

Dit is misschien wel het meest frappante bewijs, dat zelfs grote hoeveelheden waterdamp geen nadelige invloed hebben op de pannen en dat er bij versnelde afkoeling minstens even gunstige resultaten te bereiken zijn als bij gewone afkoeling.

Er is dus alle reden te verwachten, dat de versnelde afkoeling in de praktijk met succes zal kunnen worden toegepast, mits men er voor zorgt, dat het water zo gelijkmatig mogelijk in de oven wordt verstoven. Hiermee mag men niet eerder beginnen dan na afloop van de reductie, om zeker te zijn dat de pannen behoorlijk gereduceerd worden. Omdat deze procesvoering bovendien nog de mogelijkheid opent voor een meer rationele bedrijfsgang, resp. tot tijdsbesparing en tot verhoogde capaciteit van de ovens, is er met recht alle reden om de beschreven methode in de praktijk toe te passen.