

B 11
 Die Ziegelindustrie
 1964 Heft 7/8
 P.W. Berg
B 11



DÄNEMARK

Verfahren zum Blaudämpfen von Ziegeln

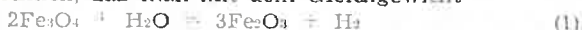
P. W. BERG

Mitteilung aus dem Laboratorium für Mörtel, Glas und Keramik an der Dänischen Technischen Hochschule Kopenhagen

Ein allgemein bekanntes und benutztes Verfahren zur Herstellung blaugrauer Ziegel ist der sogen. Blaudämpfprozeß. Dieses Verfahren beruht auf einer Reduktion des Gehaltes der gebrannten Ziegel am roten Fe_2O_3 in das dunkle Fe_3O_4 oder FeO . Es kann auch von einer Ausscheidung von Kohlenstoff die Rede sein, aber die Mengen sind in der Regel so klein — unter 0,05% —, daß es die Eisenoxyde sind, die für die Farbe der Ziegel die entscheidende Rolle spielen. Die in Frage kommenden Tone enthalten normalerweise 5% Fe_2O_3 [1]. Vermutlich braucht man beim Blaudämpfen nicht so kräftig zu reduzieren, daß eine vollständige Verwandlung der Eisenoxyde in FeO geschieht. Eine Reduktionswirkung entsprechend einer vollständigen Verwandlung des roten Fe_2O_3 in das fast schwarze Fe_3O_4 muß voraussichtlich genügen. Demnach handelt es sich im wesentlichen lediglich darum, beim Brennen und Abkühlen solche Zustände zu schaffen, daß der Eisengehalt des Fertigerzeugnisses als Fe_3O_4 vorliegt.

Das Blaudämpfen erfolgt in der Praxis normalerweise dadurch, daß man nach Erreichen der Brenntemperatur (900—1000° C) einen Überschuß an Brennstoff in den Ofen einführt, den Ofen schließt und ihn erst nach Absinken der Temperatur auf ca. 300° C öffnet. Erst dann, wenn die Abkühlung so weit fortgeschritten ist, kann man damit rechnen, daß keine Rückoxydation der niedrigeren Eisenoxyde in der Oberfläche der porösen Ziegelmasse vorkommen kann, was Mißfärbungen verursachen könnte.

Infolge der besonderen Abkühlungsverhältnisse findet das Blaudämpfen gewöhnlich in periodischen Öfen statt. Da der gesamte Eisengehalt in dem zum Dämpfprozeß verwendeten Ton in der Hauptsache als Fe_2O_3 vorliegt, und da das Blaudämpfen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen — unter 1000° C — erfolgt, kann man in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen damit rechnen, daß man mit dem Gleichgewicht

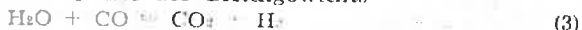


zu tun hat.

In dem vorliegenden Fall braucht man sich nicht für die Reduktion des Ferrioxyds mit CO



zu interessieren, da man infolge des Zusammenhanges zwischen den Gleichgewichtskonstanten der beiden erwähnten Gleichgewichte (1) und (2) und der Gleichgewichtskonstante des Gleichgewichts



nur eines der Verhältnisse $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ oder $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ zu kontrollieren braucht, um die Möglichkeit einer Reduktion von Fe_2O_3 beurteilen zu können.

Die Gleichgewichtskonstante K des Gleichgewichts (1) kann berechnet werden, und man findet im Temperaturbereich 400—1000° C

$$3,16 \cdot 10^{-9} < K = p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} < 3,16 \cdot 10^{-5}$$

Das heißt, daß im genannten Temperaturbereich bei allen Werten von $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ größer als ca. $3 \cdot 10^{-6}$ eine Neigung zur vollständigen Verwandlung von Fe_2O_3 in Fe_3O_4 bestehen wird.

Demgemäß sollte es deshalb möglich sein, den Blaudämpfprozeß auch bei einem außerordentlich geringen Überschuß an Wasserstoff in der Ofenatmosphäre durchzuführen.

Für den Fall, daß man eine Atmosphäre verwendet, die außer einem verhältnismäßig niedrigen Gehalt an H_2 hauptsächlich nur Wasserdampf enthält, wird der dem Gleichgewicht der Reaktion (1) entsprechende Hydrogenteildruck aus dem Ausdruck $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}} = K \approx 3 \cdot 10^{-5}$ hergeleitet werden können. Der Hydrogenteildruck wird von der Größenordnung $3 \cdot 10^{-5} \cdot 760 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg sein, d. h. 0,003 Vol.-% H_2 entsprechend.

Zur Durchführung des Blaudämpfprozesses bedarf es somit nur eines ganz geringen Überschusses an Brennstoff im Ofen. Man muß deshalb erwarten, daß es u. a. aus Gründen der Wirtschaftlichkeit vorteilhafter sein wird, den genannten Überschuß an Brennstoff z. B. dadurch herzustellen, daß man dem Ofen zu dem Zeitpunkt, in dem man das Blaudämpfen in Gang zu setzen wünscht, eine stark verdünnte Emulsion eines Mineralöls zuführt. Das Öl, das aus Carbonhydrat besteht, wird bei der hohen Temperatur im Ofen u. a. in Wasserstoff zersetzt, und der gebildete Wasserdampf wird für einen Überdruck im Ofen sorgen und damit das Sauerstoff aus dem Freien fernhalten.

Übereinstimmend hat es sich in der Praxis gezeigt, daß Ziegel aus eisenoxydhaltigem Ton blaugedämpft werden können, wenn man im Zeitpunkt der Einleitung des Dämpfprozesses den Ofenraum mit Wasserdampf füllt, indem man in den Ofenraum Wasser in einer solchen Menge eingießt, daß das Volumen des sich entwickelnden Wasserdampfes mindestens größer wird als etwa das Zweifache des Ofenvolumens, und daß man dann beim fortgesetzten Abkühlen auf ca. 300° C Wasser sowie einen brennbaren Stoff in einer Menge von 1 bis 5% der Wassermenge zugibt, wobei man zugleich während der ganzen Wasserzuführungsperiode durch Schließen der Zugöffnungen und durch passendes Absperren der Rauchzüge für einen geringen Überdruck im Ofenraum sorgt. Hierdurch wird nicht nur ein Brennstoffersparnis erzielt, indem das Sauerstoff aus dem Freien durch die Entwicklung des Wasserdampfes an einer Reaktion mit dem zur Durchführung des Dämpfprozesses zugeführten brennbaren Stoff, dem Reduktionsmittel, verhindert wird, sondern die Zeitdauer, bis die Abkühlung des Ofens so weit fortgeschritten ist, daß keine Gefahr einer Rückoxydation der Ziegel besteht, kann wesentlich abgekürzt werden. Statt einer Abkühlungsdauer, die gewöhnlich ca. drei Wochen beträgt, hat es sich in der Praxis als möglich erwiesen, genau so schnell abzukühlen wie es dauert, den Ofen anzuhetzen, d. h. daß die Abkühldauer auf etwa $1/10$ der sonst erforderlichen Zeit heruntergebracht werden kann.

An weiteren Vorteilen bei diesem Verfahren sei erwähnt, daß die kräftige Wasserdampfbildung für die ständige Erneuerung und Aufrechterhaltung des richtigen $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ -Verhältnisses in der Ofenatmosphäre

wird, so daß das weitere Fortschreiten des Reduktionsprozesses hierdurch gesichert wird. Ferner kann die reduzierende Fähigkeit der kontrollierten Atmosphäre mühelos und zuverlässig durch Einstellen des Verhältnisses Wasser-Brennstoff geregelt werden; vgl. [2].

Besondere Vorteile knüpfen sich an das Verfahren, wenn als brennbarer Stoff Methylalkohol benutzt wird. Dieser Stoff läßt sich leicht in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, was die Dosierungsfrage besonders erleichtert. Ferner erfolgt die Krackung des Methylalkohols in ausgesprochenem Grad ohne Kohlenstoffausscheidung (Verrußung), da der Methylalkohol einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Hydrogen hat.

In den Fällen, wo das Blaudämpfen in einer Anlage vorgenommen wird, bei der die Heizaggregate aus Kohlenfeuerungen bestehen, ist das Verfahren besonders zweckmäßig, wenn die in den Ofen zunächst eingespritzte Wassermenge, die zum Ausfüllen des Ofenraumes mit Wasserdampf dient, in die glühenden Kohlenfeuerungen eingespritzt wird. Die mit dem Überschußbrennstoff gebildeten Wasserzuse werden hierdurch zur Durchführung des Dämpfprozesses beitragen.

Wenn die Dosiergeschwindigkeit des dem Ofen zugeführten Wassers so angepaßt wird, daß das Schema für die Abkühlung des Ofens umgekehrt dem Schema der Anheizung des Ofens entspricht, wird die bestmögliche Abkühlung erzielt, wobei die in bezug auf die Zeiteinheit maximal zulässigen Temperaturänderungen vorliegenden Erfahrungen berücksichtigt sind.

Das Verfahren sei im folgenden durch ein Beispiel genauer erläutert:

Ein Kammerofen mit einem Volumen von ca. 35 m³, ca. 6000 Dach- und Mauerziegel aus normal rotbrennendem Ton enthaltend, wurde im Laufe von ca. 36

Stunden auf ca. 930°C angeheizt. Der Ofen war vom Typ mit überschlagender Flamme und besaß vier Feueröfen, in denen Steinkohle verfeuert wurde.

Nach einer etwa halbstündigen Aufrechterhaltung der Ofentemperatur wurde der Ofenzug abgesperrt, und die Feueröffnungen wurden mit Sandverschlüssen geschlossen. Die Schornsteinverbindung des Rauchzuges wurde abgesperrt, hatte aber eine Öffnung zum Freien hinaus, die in einem Niveau unterhalb des Ofenbodens gelegen war. Jetzt wurden ca. 25 l Wasser in jede der Kohlenfeuerungen gegossen, und eine kräftige Dampfentwicklung an der Öffnung des Rauchzuges zum Freien hinaus wurde beobachtet. Nach einigen Minuten wurde an drei Stellen oben im Ofenraum eine 5prozentige wässrige Methylalkohollösung (mit Toluol vergällt) hineingespritzt, wobei die Dosiergeschwindigkeit ca. 5 l/min betrug. Als die Temperatur auf ca. 650°C abgefallen war, wurde nur ca. 1 l/min zugeführt, aber nach Absinken der Temperatur auf 500°C wurden wiederum ca. 5 l Lösung pro Minute zugesetzt. Insgesamt wurden ca. 5 m³ Lösung verwendet.

Nach dem Verlauf von ca. 36 Stunden konnte der Ofen geöffnet werden, und die Ziegel waren schön blaugedämpft. Ferner wurden die Ziegel und das Ofeninnere vollständig frei von Ruß- und Graphitabscheidungen gefunden. Wichtig ist es jedoch, daß die eingespritzte Lösung fein zerstäubt und gleichmäßig im Ofenraum verteilt wird, da sonst infolge einer zu kräftigen Abkühlung Schäden an den gebrannten Ziegeln vorkommen können.

LITERATURNACHWEIS:

- [1] Zimmermann, K.: „Untersuchungen über das Blaudämpfen von Dachziegeln“. Berichte der Deutschen Keram. Ges. 28 (1937), 110—120.
- [2] Berg, P. W.: „Die Einwirkung der Ofenatmosphäre während des Porzellanbrandes“. Berichte der Deutschen Keram. Ges. 30 (1963), 417—421.