

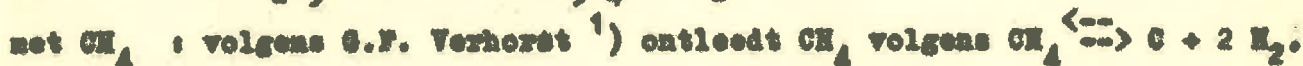
B13 1965
H. van Amerongen

Literatuur over het blauwstoken van dakpannen.

De literatuur over het blauwstoken van dakpannen is zeer beperkt. Sinds in 1937 een artikel verscheen van het toenmalige "Rijkakleiproefstation" zijn slechts enkele onderzoeken over dit onderwerp verricht, hoofdzakelijk door P.W. Berg.

Het proces van het blauwstoken berust op de reductie van het rode Fe_2O_3 in het donkere Fe_3O_4 of FeO , waarbij de omzetting in Fe_3O_4 de belangrijkste is.

De volgende reacties kunnen tijdens het reduceren plaatsvinden, afhankelijk van het gebruikte gas:



Dit laatste gas is voor ons van belang, daar dit het hoofdbestanddeel van het aardgas is.

Verhorst ¹⁾ die de reducerende werking van CO , H_2 en CH_4 onderzoekt, constateerde het volgende:

Bij gebruik van CO en H_2 trad bij 600 °C reeds een geringe reductie op (bruinkleurig), bij CH_4 werd deze reductie pas vastgesteld bij 700 °C. Dit wordt veroorzaakt doordat CH_4 pas bij hogere temperatuur ontleedt volgens bovengenoemde vergelijking. Dit is een thermische ontleding. De percentages CH_4 bij verschillende temperaturen zijn als volgt:

temperatuur	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
% CH_4	31,7	11,1	4,4	3,0	0,5

Bij reduceren met methaan dient dit boven 800 °C te geschieden. Hoewel ook bij 700 °C reductie plaatsvindt is de reactiesnelheid zo gering dat de reductie hierbij te langzaam verloopt. Bij het reduceren met CH_4 vindt ook een sterke grafietafzetting plaats, vooral merkbaar boven 1050 °C. Over de invloed van waterdamp op de reductie met CH_4 zijn geen gegevens bekend.

Interessant zijn de metingen verricht aan een praktijkoven. Nagegaan werd hoe de samenstelling van het gas tijdens de reductieperiode varieerde.

Direkt na het begin van het reduceren (het dichtstoppen van de oven) blijkt onder en boven in de oven het CO_2 gehalte sterk toe te nemen, totdat na ongeveer 10 uur een maximum wordt bereikt. Gedurende deze eerste 10 uur vindt dus sterke reductie plaats ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2 \text{FeO} + \text{CO}_2$). Hierna daalt het CO_2 gehalte totdat na 24 uur stilstand optreedt, waarna het CO_2 gehalte gedurende het verder verloop van het proces constant blijft.

Het gehalte aan reducerende bestanddelen in het gas, voornamelijk H_2 , daalt in het begin sterk tot een minimum na ca. 10 uur waarna een geleidelijke stijging optreedt totdat dit na ca. 24 uur vrijwel constant wordt. De eigenlijke reductie blijkt dus plaats te vinden in de eerste 10 uur van het smoren.

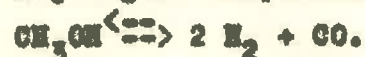
Na de reductie, dus tijdens het afkoelen, blijkt de waterdamp verreweg het belangrijkste bestanddeel te zijn van de ovenatmosfeer. Deze waterdamp dringt door het gewelf in de oven (water wordt bij het begin van de reductie op de oven gesproeid) en gaat onmiddellijk in stoom over. De toename van het percentage H_2 na reductie is terug te voeren naar de reactie van de waterdamp met de nog aanwezige steenkool. Dit percentage H_2 stijgt dan ook parallel met de aanwezige waterdamp. Dit betekent, dat de waterstof ontstaat tijdens deze "watergasperiode" de reductie verder ondersteunt.

Nadat door verdere afkoeling de temperatuur te laag is geworden voor deze reactie zorgt de stoomontwikkeling voor een neutrale atmosfeer en een overdruk, die anders niet verwezenlijkt zou kunnen worden. Gevozen wordt nog op de mogelijkheid om door het direkt in de oven verstuiven van water een snellere koeling te kunnen verkrijgen.

Laboratoriumproeven waarbij na de reductieperiode (de temperatuur waarbij de reductie tot stilstand komt is ca. 780°C) in grote hoeveelheden water in de laboratoriumoven werd gespoten totdat een temperatuur van ca. 450°C was bereikt (hierna is geen heroxydatie meer mogelijk) leverden door en door gereduceerde pannen van een goede kleur op.

P.W. Berg ²⁾ werkte met een methanol-oplossing in water.

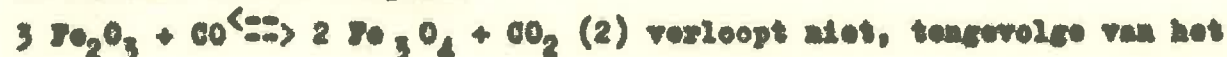
Bij hogere temperaturen ontleedt dit methanol als volgt:



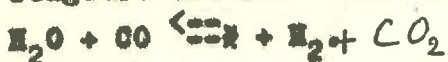
Deze waterstof reageert met het Fe_2O_3 :



De reactie met CO volgens:



verband tussen de evenwichtsconstanten van (1) en (2) maar het CO reageert met het water en wel:



Hij vond voor de evenwichtsconstante K van (1) dat deze in het temperatuurbereik van 400 - 1000 °C bedroeg,

$$3,16 \times 10^{-6} < K = \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} < 3,16 \times 10^{-5}.$$

Dit zou inhouden, dat als in het genoemde temperatuurbereik de waarde van $\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$ groter is dan 3×10^{-5} een volledige omzetting van Fe_2O_3 in Fe_3O_4 plaats vindt. Ook zou maar een zeer gering overschot aan H_2 nodig zijn. Hij maakt dan ook gebruik van een 1 - 5% methanol-oplossing in water.

Uit een onderzoek naar de invloed van de porositeit op het blauwteken van dakpannen door het toenmalige "Rijkskleiproefstation" in 1937 bleek dat bij een porositeit variërend tussen 16 en 34 vol.% geen verschil in blauwkleuring optrad. Ook werd de invloed van titaanoxyde nagegaan. De kleur bleek door de aanwezigheid van kleine hoeveelheden titaanoxyde niet te worden beïnvloed.

Nog enkele andere publicaties zijn verschenen, die zijdelings verband houden met het blauwteken. De ene is een Japans artikel van Medori Ota ³⁾, die de kleurreacties bestudeerde van Japanse dakpannenklei, veroorzaakt door de toevoeging van vitamine A, benzidine en p-aminophenol. De andere is een Russisch artikel ⁴⁾.

Hierin wordt door een waterinjectie tijdens de aanhoudtijd een reducerende atmosfeer gevormd, waardoor de kleur van rood in grijs overgaat. De grondstof voor de stenen bevat reeds 60 - 80% van de benodigde brandstof (van te voren ingebracht), zodat gemakkelijk reductie optreedt als de zuurstoftoevoer wordt afge^{smeden}maakt.

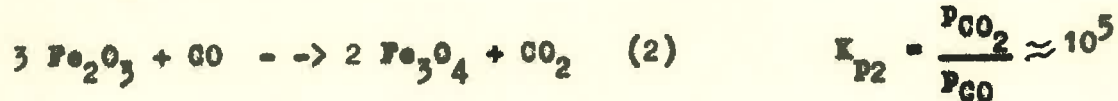
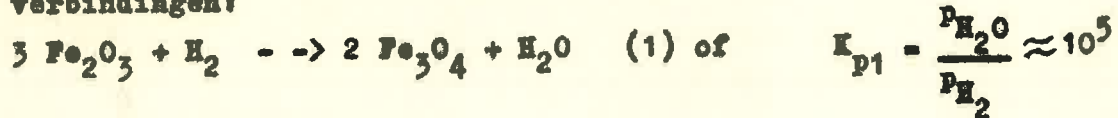
- 1) Blauwstoken van Dakpannen, Ir. G.F. Verhorst.
"Klei", 1937, blz. 109 en "Klei", 1938, blz. 117 + 129.
- 2) The Use of Controlled Atmospheres, P.W. Berg.
"Science of Ceramics", volume 2, 1965, blz. 203.
Verfahren zum Blaudämpfen von Ziegeln, P.W. Berg.
"Die Ziegelindustrie", 1964, 17/18, blz. 652.
- 3) Clay used for roofing-tiles, Midori Ota.
"Journal of the American Ceramic Society (Ceramic Abstracts)",
1963, blz. 71a.
- 4) Ziegelbrennen mit Befeuchtung in der Gasbrandzone, L.M. Lickunovitch.
"Die Ziegelindustrie", 1960, nr. 4, blz. 105.

Rijswijk, 11 juni 1965.

1965
H. van Amerongen

Blauwstoken van dakpannen met aardgas.

De blauwe kleur van dakpannen ontstaat door reductie van ijzer-verbindingen:



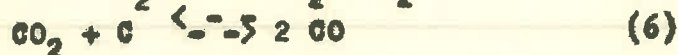
Hiervoor is een reductiemiddel nodig dat op verschillende manieren uit aardgas verkregen kan worden.

Kraken van methaan.



Hierbij treedt roetvorming op, hetgeen niet gewenst is.

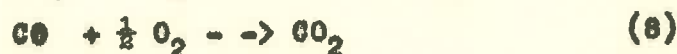
Methaan en stoom.



Hierbij kan roet gevormd worden volgens reactie (6) terwijl tevens reactie (3) nog op kan treden.

Door de hoeveelheid stoom is de ligging van de evenwichten te beïnvloeden. Deze kan zodanig gekozen worden dat geen roetvorming optreedt. Het blijkt dat hoe lager de temperatuur wordt hoe groter de overmaat stoom moet zijn om roetvorming te voorkomen.

Methaan en zuurstof.



Met de hoeveelheid zuurstof kunnen de evenwichten beïnvloed worden, zodanig dat geen roetvorming optreedt.

Experimenten.

Proeven zijn uitgevoerd waarbij de laatste twee methoden toegepast zijn.

Methaan met stoom.

Een aan één kant gesloten keramische buis werd vertikaal in een elektrische oven geplaatst. Een stukje rode dakpan werd onderin de buis gelegd. De elektrische oven werd op temperatuur gebracht en daarna werd, na eerst N_2 doorgeleid te hebben, aardgas via een kolf met water door een pijpje op het proefstukje geleid. Door de temperatuur van het water kon de verhouding aardgas-waterdamp gevarieerd worden. De hoeveelheid gas werd geregeld door de aardgasstroom, terwijl de temperatuur door de elektrische oven geregeld kon worden.

Er werden een aantal proeven gedaan waarbij de verhouding aardgas-waterdamp, de hoeveelheid aardgas en de temperatuur gevarieerd werden.

Er werd gekoeld in N_2 , in aardgas-waterdamp en in waterdamp-atmosfeer.

Uit de proeven bleek dat:

1. Reductie met waterdamp-aardgas mengsels mogelijk was.
2. Roetvorming voorkomen kon worden (hoewel lastig) door voldoende waterdamp te gebruiken.
3. Afkoelen in waterdamp dezelfde resultaten gaf wat betreft heroxydatie als mengsels van waterdamp en aardgas.
4. Bij koeling met waterdamp-aardgas mengsels grotere kans op roetvorming ontstond.
5. De temperatuur waarbij de reductie plaats vindt kon variëren van 900 °C - 1000 °C.

Methaan en lucht.

In een klein keramisch oventje werd door een opening een gas-vlam naar binnen geblazen met behulp van een brander met een gas- en een persluchtaansluiting. Door de verhouding gas-lucht te variëren kon een meer of minder reducerende vlam, tot oxyderend toe, verkregen worden.

Het oventje werd met een stukje rode dakpan ^{werd} opgewarmd tot de gewenste temperatuur met een oxyderende vlam. Daarna werd de luchttoevoer geknepen en reducerend gestookt op constante temperatuur. Daarna werd afgekoeld in waterdamp of gedeeltelijk met een reducerende vlam en verder met waterdamp.

De reductie werd gemeten met behulp van een "MONO" apparatuur die het percentage CO_2 en het percentage onverbrand gas meet. Erg nauwkeurig zijn deze metingen niet, maar wel kan geconstateerd worden of sterk reducerend, reducerend of oxyderend gestookt wordt.

Uit deze proeven bleek dat:

1. Reductie met onvolledig verbrand aardgas zeer vlot verloopt.
2. Roetvorming voorkomen kan worden.
3. Afkoelen in waterdamp heroxydatie voorkomt.
4. De temperatuur waarbij de reductie plaats vindt kan variëren van 800 °C - 1000 °C.
5. De reductie vlotter verloopt dan met aardgas-waterdamp mengsels.
6. Minder kans op roetvorming aanwezig is dan met aardgas-waterdamp mengsels.

Tenslotte is er nog een proef gedaan in een grote elektrische oven waarin een halve dakpan geplaatst kon worden.

De oven werd elektrisch op temperatuur gebracht en daarna werd door een opening een reducerende vlam naar binnen geblazen. Tot 800 °C werd in reducerende atmosfeer afgekoeld tot 700 °C in een mengsel van stoom en reducerende vlam en daarna alleen in stoom. Het bleek hierbij dat de pan heel bleef, goed gereduceerd was, maar dat tijdens het afkoelen wat heroxydatie was opgetreden. De oven was waarschijnlijk dermate lek zodat het binnenkomen van zuurstof niet voorkomen kan worden.

Bekeken zal nu moeten worden of er nog proeven gedaan moeten worden in een grotere gasoven of dat tot proeven in de praktijk overgegaan moet worden.