

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN HET COKESVORMINGSPROCES

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP
AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNI-
FICUS, DR. W. REINDERS, HOOGLEERAAR IN
DE AFDEELING DER SCHEIKUNDIGE TECH-
NOLOGIE, VOOR EEN COMMISSIE UIT DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP WOENSDAG
22 MEI 1935, DES NAMIDDAGS TE VIER UUR

DOOR

HENDRIK KOOPMANS

SCHEIKUNDIG INGENIEUR
GEBOREN TE SLIEDRECHT



10/2 @ 226

H. VEENMAN & ZONEN — WAGENINGEN — 1935



Dit proefschrift is goedgekeurd door den Promotor
Prof. Ir. G. A. BRENDER A BRANDIS

INHOUD.

	Blz.
Inleiding	1
Literatuur	2
 Hoofdstuk I. Petrografie der steenkool.....	3
A. Beschrijving van de voor het onderzoek gebruikte steenkool	3
1. Ligging van steenkoollagen	3
2. Beschrijving van het profiel van de laag	7
B. Microscopisch onderzoek van de steenkool	8
1. De methode van onderzoek.....	8
2. Het microscopisch beeld van de steenkool	11
C. Bespreking van de literatuur	16
D. Petrografische analyse der monsters	21
1. Bakeliet als inbedstof der korrelpreparaten	21
2. Vervaardiging der bakelietpreparaten	22
3. Het ongeëtste preparaat	24
4. Het etsen	25
5. Het geëtste preparaat	25
6. De analyse der preparaten	26
Literatuur	28
 Hoofdstuk II. Analyse der Glanskoolmonsters	31
1. Vitriet als homogene stof.....	31
2. Verkrijgen der monsters glanskool	34
3. De analyse-methoden	35
4. De analyse-resultaten	37
Literatuur	38
 Hoofdstuk III. Theorieën over het cokesvormingsproces	39
1. Inleiding	39
2. Theorieën over het cokesvormingsproces voort-	

	Blz.
gekomen uit het onderzoek van steenkool met organische vloeistoffen.....	40
3. Theorieën over de cokesvorming voortgekomen uit het onderzoek der verschijnselen, die zich bij verhitting van de steenkool voordoen (smelttheorie).....	47
4. Vitriet als cokesvormende stof	50
Literatuur	51
 Hoofdstuk IV. Methoden van onderzoek der verschijnselen, die zich bij verhitting van steenkool voordoen.....	 54
1. Toestellen ter bepaling van verweekingspunt en zwelling.....	55
2. Toestellen ter bepaling van den graad van verweking van steenkool bij verhitting	58
3. Toestellen ter bepaling van de ontleding van steenkool bij verhitting	61
Literatuur	65
 Hoofdstuk V.....	 67
A. Onderzoek der verschijnselen, die zich voordoen bij de verhitting van glanskool.....	67
1. Zwelling der glanskool	67
2. De plasticiteit van de glanskool bij verhitting..	70
3. De ontleding der glanskool.....	74
4. Bakkend vermogen en volume der cokeskoekjes (zwelgraad)	77
B. Correlatie van de gevonden verschijnselen	79
C. De plasticiteit van kool bij verhitting	83
D. De invloed van oxydatie op de zwelling van steenkool bij verhitting	84
Literatuur	87
 Samenvatting.....	 88
 Summary	 90

INLEIDING.

De destructieve destillatie bij hooge temperatuur is een van de belangrijkste industrieele toepassingen van steenkool. Zij wordt in de gasfabrieken uitgevoerd voor de bereiding van gas en in de cokesfabrieken voor het fabriceren van cokes. Deze industrieën zijn tevens de eenige, waarin steenkool in belangrijke mate als grondstof wordt gebruikt. Als zoodanig leenen zich hiervoor slechts bepaalde steenkoolsoorten, die gas- of cokeskool worden genoemd, naar gelang zij het meest geschikt zijn voor de gas- of voor de cokesbereiding.

Dikwijls worden de cokesfabrieken in de nabijheid van de cokeskoolmijnen gebouwd. De fijne fractie van de gewasschen steenkool (<10 mm) wordt dan als grondstof voor de cokesfabricage gebruikt. De aanwezigheid van cokes, teer, gas en electriciteit in zulk een complex van cokeskoolmijn en cokesfabriek kan onder gunstige omstandigheden leiden tot de ontwikkeling van verschillende industrieën, zooals b.v. de ijzer- en staalindustrie en vele chemische bedrijven, in de onmiddellijke omgeving. Dan wordt een cokeskoolbekken tot een groot industrie centrum.

In vele gevallen worden de cokesfabrieken opgesteld in aansluiting aan hoogovenbedrijven met staal- en walswerken. De groote hoeveelheden gas, die bij de cokesbereiding vrijkomen, kunnen nl. nuttig worden toegepast al of niet in combinatie met hoogovengas voor verschillende metallurgische procédés. Het is dan loonend de cokeskool over grooten afstand aan te voeren.

De omvang, die de cokesproductie heeft, kan men zien uit het volgende staatje:

Cokesproductie van verschillende landen in tonnen (1, 2)

	1930	1931	1932	1933
Belgie	5.551.560	5.129.960	4.682.860	—
Canada	1.716.091	1.256.010	1.074.895	1.228.246
Duitschland . . .	32.699.520	23.189.836	19.545.920	20.713.502
Saargebied	2.560.000	1.941.000	1.685.000	1.880.000
Engeland	11.698.821	8.606.664	8.616.303	—
Frankrijk	9.271.140	7.940.000	5.868.000	—
Nederland	2.599.403	2.739.343	2.519.656	2.609.373
Polen	1.581.974	1.354.743	1.090.900	—
Tsch. Slowakije	2.714.670	2.046.371	1.277.810	1.258.900
Vereen. Staten.	43.519.258	30.375.912	19.766.300	24.997.688
Wereldprod. . .	123.963.000	94.048.000	75.415.000	—

Bij een industrie als de cokesbereiding, die zulk een groote vlucht heeft genomen, is het van beteekenis dat men een goed inzicht heeft in het verloop van het fabricageproces. Het onderzoek, dat in dit proefschrift wordt beschreven, beoogt hierin dit inzicht te geven aan de hand van de verschijnselen, die zich voordoen bij den overgang van steenkool in cokes.

In het proces kunnen twee stadia worden onderscheiden: de verandering van steenkool in de zgn. halfcokes en de ontgassing van halfcokes tot de „hooge temperatuurcokes”.

Het zwaartepunt van het proces is gelegen in den overgang van steenkool naar halfcokes. Hierbij ondergaat de steenkool die ingrijpende verandering in aard en uiterlijk, die het eigenlijke cokesvormingsproces in engeren zin uitmaakt, hetwelk gevoelig is voor variaties in uitwendige omstandigheden. De overgang van halfcokes in cokes, die bij voortgezette verhitting onder gasafgifte geschiedt, verloopt geleidelijk en zonder ingrijpende veranderingen. Bovendien is dit gedeelte van de cokesvorming niet zoo afhankelijk van variaties in de omstandigheden, waaronder de ontgassing plaats heeft.

Om deze redenen is ons onderzoek beperkt tot de bestudeering van de verschijnselen bij het cokesvormingsproces in engeren zin.

LITERATUUR.

1. W. H. YOUNG & H. L. BENNETT, Minerals Yearbook 1934, 618.
2. F. C. WIRTZ, Productie van en voor verbruik beschikbare steenkolen, steenkoolbriketten en cokes in Nederland in 1933. De Ingenieur 1935, 50, Ml.

HOOFDSTUK I¹⁾

PETROGRAFIE DER STEENKOOL.

A. BESCHRIJVING VAN DE VOOR HET ONDERZOEK GEBRUIKTE STEENKOOL.

1. *Ligging van steenkoollagen.*

Steenkool wordt gevonden in lagen van uiteenlopende dikte, op verschillende diepte onder elkaar gelegen. Deze lagen liggen niet altijd horizontaal, maar hellen soms naar een of andere richting als gevolg van een bodemdaling, die na het carboontijdperk heeft plaats gehad. Hier en daar treft men in plaats van een kolenlaag alleen een zgn. plantenbank aan, d.i. een gesteentelaag, die bijzonder rijk is aan plantenafdrukken. De laag is dan niet tot ontwikkeling gekomen.

Tengevolge van tectonische bewegingen zijn over groote oppervlakten de lagen verticaal ten opzichte van elkaar verschoven en zijn plooiingen ontstaan.

Door al deze oorzaken vertoont de doorsnede van een mijn een onregelmatig beeld van kolen-lagen en kan men soms slechts met moeite een gevonden laag identificeren of een afgebroken laag terugvinden.

Men kan een laag identificeren bijvoorbeeld aan de samenstelling van dak en vloer en aan de daarin voorkomende begeleidende fossielen. De correlatie van alle lagen in de verschillende mijnen van het Limburgsch kolengebied is verricht door JONGMANS (9) en de resultaten van dit onderzoek stellen ons in staat de eigenschappen van een bepaalde laag over grooten afstand te onderzoeken.

Figuur 1 geeft een voorbeeld van de onderlinge ligging en het verloop der lagen, zooals men deze ook in Limburg aantreft.

¹⁾ De cijfers tusschen haakjes verwijzen naar de literatuurlijst aan het einde van elk hoofdstuk.

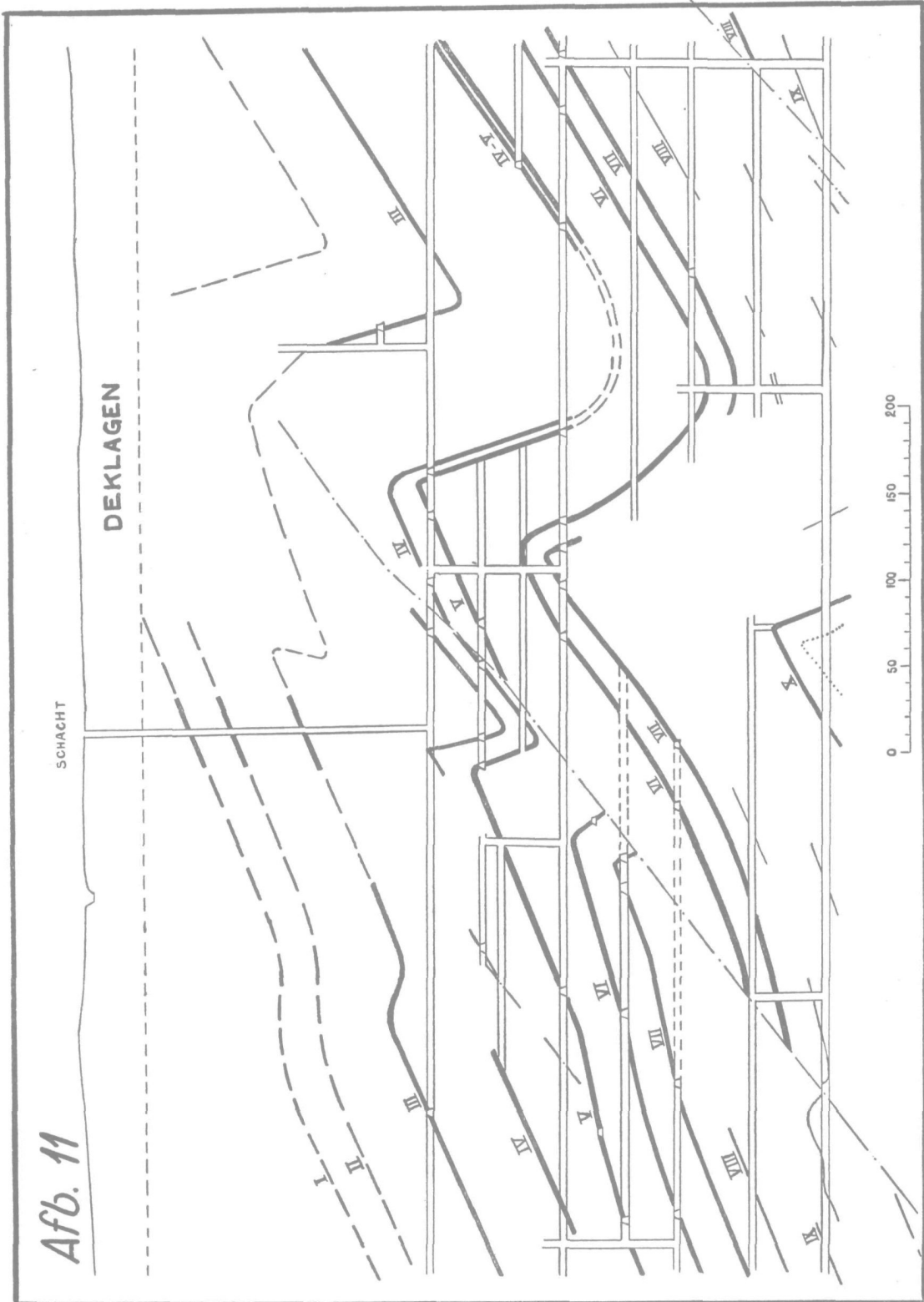


Fig. 1. Doorsnede van een steenkoolmijn

(Met toestemming van Prof. Dr. W. J. JONGMANS overgenomen uit: „Heerlen als mijn- en industriestad”, 1933.

Het is een verticale doorsnede door een mijn, waarin de zwarte strepen de steenkollagen aanduiden en waarin ook de schacht en steengangen zijn geteekend.

De kool uit een bepaalde laag verschilt in het algemeen in eigenschappen van kool uit een volgende laag. Dit verschil is niet groot, maar treedt bij iedere volgende laag wederom op, zoodat alle lagen tezamen een reeks vormen van steenkoolsoorten met geleidelijk veranderende eigenschappen. Het proces, waardoor het plantenmateriaal is overgegaan in kool, noemt men het inkolingsproces of kortweg de inkoling. In den regel is een dieper liggende laag verder ingekoold dan een hogere.

De regel, dat de inkoling bij diepere lagen verder is voortgeschreden dan bij hogere, is in de literatuur bekend als de wet van HILT. Het Limburgsch mijngebied is er een goed voorbeeld van. De diepere lagen zijn hooger in temperatuur en staan onder een hooger druk dan de daarboven liggende lagen; hierdoor is het inkolingsproces bij deze lagen bespoedigd, waardoor het verschil in eigenschappen is ontstaan, waarvan boven sprake was en dat geleid heeft tot een reeks van steenkoolsoorten, die in verband met de praktische toepassing worden onderscheiden in gasvlamkool, gaskool, vet- of cokeskool, esskool, magerkool en anthraciet.

De invloed van temperatuur en druk is echter niet de eenige oorzaak van de differentiatie der koolsoorten in de genoemde groepen. Er zijn vele gevallen bekend, waarbij eenzelfde laag over een bepaald afstand een groote en toch geleidelijke verandering in inkoling vertoont, terwijl toch geen enkele aanwijzing bestaat, dat druk of temperatuur voor deze gebieden verschillend zijn geweest. De conclusie moet nu zijn, dat de toestand, waarin het plantenmateriaal verkeerde, voordat de afsluiting onder een of andere deklaag tot stand kwam, in horizontale richting varieerde.

Ook in het Limburgsche kolengebied komen deze horizontale inkolingsverschillen voor; zij overtreffen zelfs de verticale inkolingsverschillen. De vraag, waaraan in dit geval deze verschillen zijn toe te schrijven, is nog niet afdoende beantwoord. LEGRAYE b.v. schrijft haar toe aan verschil in uitwendigen druk (8).

Als maatstaf voor de inkoling wordt in den regel genomen: het percentage, dat de kool in gewicht verliest, wanneer zij op een voorgeschreven wijze wordt verhit; men noemt dit het percentage vluchtige stof. Hoe ruw en aanvechtbaar deze methode ook is, toch is zij voor de gebruikte koolsoorten de eenvoudigste en wordt daarom toegepast.

In ons onderzoek hebben wij hoofdzakelijk steenkool-

soorten betrokken met een percentage vluchtige stof van 31-17%. Deze omvatten de groep der cokeskolen, naar beide zijden wat uitgebreid. De volgende beschouwingen over het macroscopisch en microscopisch koolonderzoek gelden voor deze steenkoolsoorten.

Onderzoekt men één bepaalde kolenlaag, dan vindt men nu eens een ononderbroken koolprofiel van „dak” tot „vloer”, dan weer wordt het profiel onderbroken door een leilaagje van een of meer centimeter dikte.

Een dergelijk leilaagje behoudt niet steeds dezelfde dikte, maar kan wel zoo in dikte toenemen, dat de beide koollagen, die er door worden gescheiden, niet meer gelijktijdig kunnen worden afgebouwd. Uit één laag zijn er dan twee ontstaan.

Dak en vloer bevatten vele fossielen, meestal van plantaardigen oorsprong. Dit doet reeds een plantaardigen oorsprong van de kool vermoeden, hetgeen door het microscopisch onderzoek wordt bevestigd.

De planten, waaruit steenkool is ontstaan, zijn door het onderzoek der fossielen bekend geworden. Er waren sporenplanten (1) van afmetingen, zooals wij die heden ten dage niet meer kennen. Zij komen overeen met onze paarde-staarten, mossen en varens, maar waren veel grooter.

Een tweede groep werd gevormd door zaad-dragende planten met een bladvorm, gelijk aan die van de varens; een derde groep behoorde tot de naaktzadigen.

Deze planten vormden uitgestrekte oerwouden, die een groot deel van N.W.-Europa bedekten (1, 2). Door geleidelijke daling van den bodem ten opzichte van den waterspiegel werd het organische plantenmateriaal van de lucht afgesloten en daardoor geconserveerd.

Deze daling van den bodem beheerschte het verdere verloop van de koolvorming. Bij een gunstige snelheid, zóó dat de aanwas van plantaardig materiaal de stijging van het water kon bijhouden, hield de koolvorming aan; bij snellere daling kon alles worden overstroomd en overspoeld met zand of klei, waardoor de laag plantenmateriaal van de lucht werd afgesloten. Soms was deze periode van snelle daling kort, zoodat de plantengroei zich weldra kon herstellen; in andere gevallen was deze periode langer en konden de planten pas weer vasten voet verkrijgen, nadat zich een laag zand of klei van b.v. 20 m op de vorige plantenlaag had afgezet. Onder dezelfde gunstige omstandigheden herhaalde zich dan hetzelfde proces. In het Limburgsche mijngebied heeft zich zulks meer dan vijftig maal herhaald, totdat aan de periode van daling een einde kwam en de omstandigheden voor de conserveering van het organisch materiaal te ongunstig werden.

2. *Beschrijving van het profiel van de laag.*

Onderzoekt men het profiel van een steenkoollaag nader, dan valt onmiddellijk een horizontale laagstructuur op (evenwijdig aan dak en vloer). Kleine banden van glanzende en van doffe kool liggen afwisselend boven elkaar. De breedte der banden varieert van een millimeter tot eenige centimeters; de glanzende banden zijn in den regel smaller dan de doffe en zijn zelden breeder dan een centimeter.

Steenkool, die grootendeels uit glanzende banden bestaat, zullen wij glanskool noemen, in navolging van het Deutsche Glanzkohle (3). Deze naam zullen wij ook gebruiken voor kool, die verkregen is door uit een koolmonster de glanzende gedeelten te verzamelen.

De doffe kool wordt in Deutschland Mattkohle genoemd; wij zullen echter van doffe kool blijven spreken en bedoelen daarmee de kool, die grootendeels uit doffe banden bestaat en ook, evenals voor de glanskool, de kool, die verkregen wordt door de doffe gedeelten van een koolmonster te verzamelen. Hoewel deze kool ook eenigen glans bezit, is het verschil tusschen deze en de glanskool groot genoeg om in tegenstelling met glanskool, hier van doffe kool te spreken.

Bestaat de kool afwisselend uit laagjes glanskool en doffe kool, dan spreekt men van gestreepte kool (Streifenkohle (3, 4)).

Behalve deze beide treft men in een kolenlaag nog een derde koolsoort aan. Deze is volkomen zonder eenigen glans en dus dofzwart en bevindt zich in laagjes of lensvormige insluitingen tusschen de verschillende koolbanden in. Deze kool is zeer zacht, eenigszins vezelig van uiterlijk en kan gemakkelijk worden verpoederd. Deze kool wordt fusiet genoemd.

De glanskool is zeer bros en breekt in kleine blokjes; de doffe kool daarentegen is harder en vormt bij breken onregelmatige stukjes.

Deze indeeling is een navolging van de macroscopische indeeling van M. C. STOPES (5, 6). Zij onderscheidde in de zg. bitumineuze kool:

vitrain: een structuurloos bestanddeel met glasachtig uiterlijk en hoogen glans;

clarain: eveneens glanzende kool, die niet structuurloos is (lightly striated);

durain: harde, doffe kool;

fusain: de fusiet.

Vitrain (vitriet) is de grondstof van de glanzende banden in de kool en dus het hoofdbestanddeel van de glanskool. Clarain (clariet) is waarschijnlijk identiek met vele van de doffe banden in de steenkool van het Continent. In deze kool komen maar weinig banden voor, die tot de eigenlijke durain (duriet) gerekend moeten worden. De grens tusschen clarain en durain is niet scherp en eigenlijk weet men op het Continent van Europa niet goed, welke soort van kool door mej. STORFS durain is genoemd. Het is zelfs wel mogelijk, dat de Engelsche durain op het Continent niet voorkomt. Men heeft aanvankelijk ook alleen de namen vitrain, durain en fusain overgenomen om daarmee glanskool, doffe kool en fusiet (Vitrit, Durit en Fusit) aan te duiden (10), en had geen behoefte aan een vierden naam, ter onderscheiding van twee soorten doffe kool. ¹⁾

B. MICROSCOPISCH ONDERZOEK VAN DE STEENKOOL.

1. *De methode van onderzoek.*

Vóór de bespreking van de resultaten van het microscopisch onderzoek zal in het kort iets over de methoden van onderzoek worden meegedeeld (7, 10):

In hoofdzaak onderscheidt men twee methoden:

1. Onderzoek van doorzichtige preparaten met doorvallend licht.
2. Onderzoek van ondoorzichtige preparaten met opvallend licht.

De eerste methode werd in Engeland uitgewerkt door LOMAX en in Amerika door THIESSEN, waar deze nog steeds wordt gebruikt.

In Europa is zij bijna geheel verdrongen door de tweede methode, die door WINTER werd ingevoerd, in navolging van

¹⁾ POTONIÉ gebruikte aanvankelijk Clarit, Durit en Fusit (3).

het metallografisch onderzoek (11). Deze werkwijze vereischt een inrichting voor het verkrijgen van opvallend licht (metaalmicroscoop).

De methode heeft twee groote voordeelen boven de eerste en geen nadeelen. Deze voordeelen zijn:

a. De vervaardiging der preparaten is zeer eenvoudig. Men behoeft slechts één vlak te slijpen en te polijsten (zgn. aanslijpen), terwijl het maken van een dungslepen preparaat een buitengewone vaardigheid en veel tijd vergt.

b. Van alle koolsoorten, ook van anthraciet, kan een preparaat worden gemaakt, terwijl men er niet in is geslaagd doorzichtige preparaten van magerkool en anthraciet te vervaardigen. De kool blijft ondoorzichtig tot op het moment dat alles van het voorwerpglasje is afgeslepen.

Men kan aangeslepen preparaten maken, zoowel van stukjes kool, als van kool in poedervorm. Stukjes kool worden volgens SEYLER (7) ingebed in een tandcement of volgens JONGMANS en R. G. KOOPMANS (12) in aangemaakte gips en na het hard worden van deze stoffen geslepen en gepolijst. Het slijpen geschiedt met schuurlinnen of op glasplaten met slijppoeders van toenemende fijnheid („Schmirgel” 5 min., 60 min. en 200 min.). Het polijsten geschiedt op gespannen laken achtereenvolgens met doodekop en aluminiumoxyde (Tonerde no 1 of 2) of met chromoxyde.

Men moet voor iedere bewerking een aparte plaat of schijf nemen, terwijl men er ook voor moet zorgen het gipsblok tijdens het slijpen en polijsten goed nat te houden. Brengt men het preparaat namelijk droog op een natte schijf met doodekop, dan wordt dit diep in het gips opgezogen. Men kan dan later het doodekop niet meer verwijderen bij den overgang tot het volgende fijnere polijstmiddel.

Preparaten van kool in poedervorm worden gemaakt door een bepaalde hoeveelheid kool met gesmolten hars te vermengen, dit samen in een vormpje te gieten (zeer geschikt zijn hiervoor aluminium of tinnen capsules) en daarin te laten stollen (13). Men trekt na stollen het vormpje er af en slijpt het preparaat op dezelfde wijze als de vorige.

Poederkool kan niet in gips worden ingesloten, omdat tijdens



Foto 1. Fusiërijke kool; 40 × vergroot; niet geëst. Boven: rand van een fusietband. Links: vitriet-fusiet overgang.

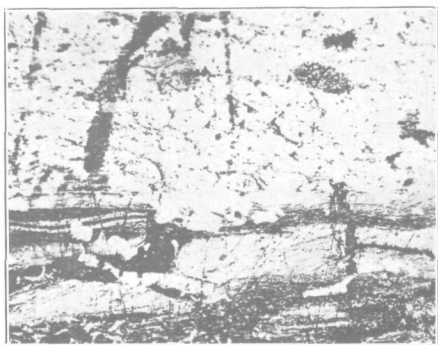


Foto 2. Cokeskool; 100 × vergroot; geëst. Boven: vitriet met celstructuur; celwanden aangetast. Onder: Geteekende kool.



Foto 3. Magerkool; 110 × vergroot; geëst. Vitriet met celstructuur; cel-inhoud onaangetast.



Foto 4. Gasvlamkool; 40 × vergroot; geëst. Boven: geteekende kool; veel voorkomend beeld met onherkenbare tekening. Onder: Vitriet met celstructuur.

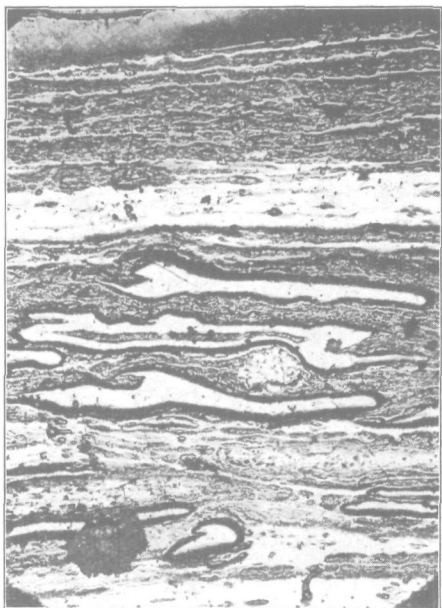


Foto 5. Gasvlamkool; 40 × vergroot; geëst. Geteekende kool met macro- en microsporen.

men daarbij verschillend gekleurde bestanddeelen; bij de oudere steenkoolsoorten ziet men dergelijke kleurverschillen niet meer en de methode geeft geen betere resultaten dan de normale met loodrecht opvallend licht. Wel is deze methode zeer geschikt voor het opsporen van minerale bestanddeelen met hoogen glans als b.v. pyriet.

2. *Het microscopisch beeld van de steenkool.*

Bij het bezichtigen van een geslepen en gepolijst preparaatje van steenkool onder het microscop zijn zeer opvallend die gedeelten, waarin de oorspronkelijke celstructuur der planten behouden is gebleven. Deze gedeelten zijn de fusiet-insluitingen, die bij de beschrijving van het macroscopisch beeld werden genoemd. De breede, macroscopisch zichtbare fusietbandjes brokkelen in den regel tijdens het slijpen uit het preparaatje en worden daardoor aan de waarneming onttrokken. Men vindt in de kool echter ook nog smallere fusietbandjes, die niet uitbrokkelen en waarin onder het microscop een duidelijke celstructuur is te zien (foto 1). Deze fusiet kenmerkt zich door een open celstructuur; de celwanden zijn behouden gebleven, de cel-inhoud is verdwenen. Bij verder onderzoek blijkt, dat de celwanden bij onderscheidene fusietstukjes verschillende dikte kunnen hebben, m.a.w. de cel kan min of meer gevuld zijn; de holten worden bij grootere wanddikte kleiner. Ook in de ongeëtste kool treft men dikwijls een structuur aan, welke veel overeenkomst vertoont met die van fusiet en waarbij toch de celholten geheel zijn opgevuld. Zoo zijn er allerlei overgangen van de fusiet-structuur tot volkomen structuurloosheid.

Volkomen structuurloos (in ongeëtste kool) zijn de glanzende koolbandjes (de vitriet-bandjes). Na etsen met chroomzuur-zwavelzuur komt echter in den regel een celstructuur te voorschijn, die overeenkomst vertoont met de structuur van hout of bast (foto's 2, 3 en 4). Over de geheele breedte van den band glanzende kool treedt dezelfde structuur op, hetgeen er op wijst, dat één zoo'n band homogenetisch is, b.v. afkomstig van een stam of een tak.

Er komen dus allerlei overgangen voor van fusiet en vitriet,

die er op wijzen, dat deze bestanddeelen van denzelfden oorsprong zijn (deze kan zoowel hout als bast zijn); door een verschil in de voorwaarden voor de koolvorming zijn fusiet en vitriet echter tot geheel verschillende kooltypen geworden. In vele gevallen zijn de celwanden in fusiet gebroken en blijft er slechts een verzameling van in elkaar geperste celwanden over.

Over den oorsprong van fusiet zijn de meeningen verdeeld (1). In navolging van DAUBREE (1846) schrijven velen het ontstaan van fusiet toe aan woudbranden, b.v. door inslaan van den bliksem ontstaan. Zij zijn hiertoe gekomen door de houtskoolachtige structuur. De fusiet komt echter in ontelbare kleine lensjes in de koollaag op iedere hoogte over de geheele uitgestrektheid van de laag voor; zoo vaak zal er geen brand geweest zijn en als deze er geweest was, zou het effect grooter moeten zijn. Bovendien is het percentage vluchtig van fusiet te hoog (10–20%), dan dat deze koolstukjes houtskoolresten van een brand kunnen zijn. De meeste onderzoekers verklaren het ontstaan van fusiet op andere wijze. Het voorkomen van allerlei overgangsvormen tusschen fusiet en vitriet doet vermoeden, dat het verschil tusschen deze twee een gevolg is van de omstandigheden vóór de definitieve afsluiting der laag. Men kan zich voorstellen dat het hout, dat tot fusiet is ingekoold, langer aan de lucht was blootgesteld dan het hout waaruit vitriet is ontstaan. Daardoor is het droger geworden, de celwanden zijn ondoorlatend geworden voor organisch materiaal, de celinhoud is ingedroogd en heeft holle ruimten, met lucht gevuld, achtergelaten en bij de definitieve onderdompeling in het vochtige veen is deze toestand zoo gebleven.

HICKLING (21, 22) bespreekt de kwestie in hoeverre de celstructuur, die in de glanskoolbanden zichtbaar is, in wezen resten van de celwanden vertegenwoordigt — zij het dan ook na een of andere omzetting — en dus chemisch verschilt van de er omheen liggende kool, of dat zij maar een schijnstructuur is, veroorzaakt door de vroeger aanwezige celwanden. Volgens HICKLING (21) zou het wel een zeer bijzonder verschijnsel zijn, als de celwandstof behouden zou zijn gebleven, daar toch bij verreweg de meeste der in de natuur voorkomende fossielen wel de structuur in vele details behouden is gebleven, maar niet de grondstof.

Hij merkt hierbij drie dingen op:

1. Het verschil tusschen celwand en celinhoud in de kool is slechts te zien aan een gering kleurverschil. (Hij onderzoekt dun geslepen, doorzichtige koolpreparaten, maar precies

hetzelfde kan gezegd worden van aangeslepen preparaten, met opvallend licht bekeken).

2. De celwanden teekenen zich volkomen gaaf af.

3. De celstructuur is niet sterk ineengedrukt.

Deze drie waarnemingen in gedachten houdend komt hij nu tot de volgende overweging:

Daar de oorspronkelijke cel-inhoud hoofdzakelijk uit water bestond, was deze niet voldoende om de cel geheel met organisch materiaal te vullen, zooals dit in de kool het geval is. Dit materiaal moet er dus ook van buiten af in zijn gekomen en daar de celwanden gaaf zijn, in oplossing door de wanden heen. Het kan dus niet anders, of er was een oplossing van allerlei ontledingsproducten van planten, welke de geheele laag heeft doortrokken onder vorming van een aaneengekitte koolmassa. Deze massa is daarna in zijn geheel gedehydrateerd. Ook de celwanden zijn met deze oplossing doortrokken geweest en waarschijnlijk gedeeltelijk er door vervangen. HICKLING was deze meening te meer toegedaan, omdat hij in vele gevallen geen celstructuur meer zag. Later is gebleken, dat na etsen der aangeslepen glanskool, bijna altijd celstructuur te voorschijn komt. Ook dit behoeft nog geen reden te zijn om aan te nemen, dat de stof, waaruit de wand bestaat, verschilt van de vitrietmassa. Immers treedt in een homogeen, b.v. austenietisch staal ook na etsen een structuur op, waarbij de randen der kristallen zijn aangetast. Zoo worden ook hier de randen aangetast van de cel-eenheden, die oorspronkelijk bij aanwezigheid van den celwand worden gevormd. Zekerheid bestaat er over deze kwestie nog niet.

In de enkele gevallen, waarbij in de glanskool door het etsen geen structuur ontstaat, heeft men de bovengenoemde gedehydrateerde oplossing, de vitrietmassa, in absoluut homogenen vorm.

De conclusie luidt dus: De glanskool-banden, na etsen al of niet celstructuur vertoonend, bestaan uit een organische massa, die uit een oplossing van plantaardige ontledingsproducten door dehydratatie is ontstaan. Dit is de vitrietmassa.

Vertoonen de glanskool-banden na etsen celstructuur, dan zijn zij ontstaan uit hout of bast, dat met deze oplossing is

doortrokken. Dit is meestal het geval.

Fusiet is hout of bast, dat niet met deze oplossing is doortrokken en de vitriet-fusietovergangen zijn allerlei tusschenvormen met een wisselende hoeveelheid vitrietmassa en min of meer zelfstandig ingekoolde celwanden, die zich duidelijk als zoodanig afteekenen.

De doffe banden kool bestaan, onder het microscoop gezien, uit een verzameling van grootendeels onherkenbare plantenresten, liggend in een structuurlooze grondmassa (foto 4). De genoemde plantenresten zijn in vele gevallen iets harder dan de grondmassa en steken dus na het polijsten boven het oppervlak der grondmassa uit. Dit relief veroorzaakt, bij niet zuiver loodrecht invallend licht, schaduwen in het beeld, waardoor de plantenresten duidelijk zichtbaar worden. Bij verder ingekoolde steenkoolsoorten wordt dit relief geringer, bij anthraciet is het geheel afwezig. Men kan dan al niet meer van doffe banden spreken, maar zooals gezegd geldt de indeeling in glanzende en doffe kool voor het cokeskoolgebied, terwijl de beschrijving van het microscopisch beeld wel eens aanleiding geeft andere steenkoolsoorten te bespreken. Bij etsen van de doffe kool blijven verschillende van de genoemde plantenresten onaangetaast; men herkent daarin vooral de resten van sporenwanden en fragmenten van cuticulae (foto's 4 en 5).

De doffe kool, die deze plantenresten bevat, wordt door het etsmiddel sterk aangetast; het oppervlak is spoedig zoo ruw, dat bijna geen licht meer in het microscoop wordt teruggekaatst; de kool is dan zwart. Deze sterke aantasting is een gevolg van de heterogene structuur der doffe kool. De dichtheid der zichtbare plantenresten (sporen, cuticulae, enz.) in den eenen band, verschilt van die in een andere, zoowel wat betreft het voorkomen van een bepaalde groep (b.v. macrosporen of microsporen), alsook wat betreft de totale hoeveelheid. Deze plantenresten zijn aan elkaar gekit en daarmee tot steenkool vereenigd door een grondmassa. Deze grondmassa kan niet anders zijn dan de boven beschreven vitrietmassa: de oorspronkelijke colloïdale oplossing van planten-ontledingsproducten, die alles heeft doortrokken en daarna is gedehydrateerd. Op grond van het microscopisch beeld (plantenresten

in een grondmassa) is men geneigd deze samen kittende stof „grondmassa” te noemen. Dit is echter genetisch niet geheel juist, daar het materiaal, waaruit de grondmassa bestaat, geleverd is, door de er in liggende plantenresten, welke de meer resistente overblijfselen der plantendeelen zijn. Het is daarom beter om te spreken van „homogene middenstof” (8).

In wezen is de homogene middenstof identiek met de vitriet, de stof waaruit de glanzende banden bestaan.

Steenkool kan dus microscopisch beschreven worden met behulp van de volgende structuurbestanddeelen:

Homogene middenstof, voorkomende als uitsluitend bestanddeel der glanzende banden en als bestanddeel der doffe banden. Dit is de vitriet.

Zichtbare plantenresten, te onderscheiden in micro- en macrosporen, cuticulae en pollen.

Fusiet en overgangen van fusiet naar vitriet.

De gebruikte steenkool is ontstaan uit de hooger ontwikkelde planten van het carboon. De hoofdbouwstoffen dezer planten, cellulose en lignine gaan bij de ontleding over in gecompliceerde organische zuren, die humuszuren worden genoemd. Deze koolsoorten heeten daarnaar de humuskolen (2, 3, 4, 21). Men onderscheidt daarnaast: cannelachtige kolen, die hoofdzakelijk uit sporenresten bestaan en boghead- of sapropel-kolen, die opgebouwd zijn uit lagere, vetten bevattende organismen (algen). Deze steenkoolsoorten komen in de onderzochte monsters niet voor.

Wil men echter metingen uitvoeren ter bepaling van de hoeveelheden der genoemde bestanddeelen in een laag, dan komt men voor verschillende moeilijkheden te staan. Zoo komt het voor, dat in het ongeëtsste preparaat de meer resistente plantenresten zich niet tegen de middenstof afteekenen, omdat er tusschen hen geen verschil is van kleur of hardheid, waardoor zij bij de middenstof gerekend worden. Wil men dit ondervangen door het preparaat te etsen, dan zal men vaak nog voor de moeilijkheid staan, of een gegeven structuurloos streepje, waaraan verder geen bijzonderheden er op wijzen, dat het bijvoorbeeld een cuticula is, tot de resistente plantenresten of tot de homogene middenstof behoort.

Men moet dus steeds volstaan met te schatten of de kool „dun of dicht geteekend” is, d.w.z. of zij weinig of veel van deze resistente plantenresten bevat.

Volgens de zgn. rationeele analyse van WHEELER (23) is het mogelijk het percentage resistente plantenresten in de kool te bepalen. De humusstoffen worden daartoe door oxydatie en uittrekken met alkalische vloeistoffen verwijderd. De methode is echter het meest geschikt voor de gaskool en hoogere cokeskool en voldoet niet voor de cokeskool met lager percentage vluchtige stof.

C. BESPREKING VAN DE LITERATUUR.

In alle landen, waar steenkool gedolven wordt, is het steenkoolonderzoek en ook het petrografisch onderzoek in vollen gang. Hoewel de kool in principe overal gelijk is en hetzelfde microscopisch beeld geeft, heeft ieder land toch eigen typische steenkoolsoorten, waar de onderzoeker rekening mee hield, toen hij daarvan een indeeling opstelde en zijn opvattingen over het microscopisch beeld vormde. Elke onderzoeker heeft in zijn eerste publicatie zijn eigen benamingen ingevoerd, soms nog met reeds bekende namen tusschen haakjes er achter en die onderzoekers, die namen van een ander hebben overgenomen, hebben dat nog wel eens fout gedaan.

Bijvoorbeeld wordt het woord durain (duriet, Durit) oorspronkelijk aanduidend een dof en hard gedeelte van de kool, macroscopisch aan de dofheid te herkennen (STOPES), in Nederland gebruikt voor alle gedeelten van de kool, die microconglomeraten van allerlei plantenresten zijn, onafhankelijk er van of de kool dof is. In Duitschland had Durit aanvankelijk dezelfde beteekenis als in Nederland, maar later is er onderscheid gemaakt tusschen twee soorten microconglomeraat, waarvoor Durit een meer speciale beteekenis heeft verkregen. Door DUPARQUE wordt durain tusschen haakjes gezet achter kool van specialen oorsprong. In Amerika heet het attritus en zelfs in Engeland, waar de namen zijn ontstaan, is men er van overtuigd, dat de namen vitrain, clarain, durain, wel eenig praktisch belang hebben als macroscopische onderscheidingen, maar dat men ze niet als indeeling voor micropetrografisch werk kan gebruiken. De toestand is dus zoo, dat ieder een eigen nomenclatuur heeft, die voor hemzelf voldoet en waarvan iedere naam overeenkomt met een hem bekend beeld. Een ander ziet echter bij het hooren van den naam wel eens een ander beeld.

Zoolang ieder voor zich werkt is dit geen bezwaar, maar wanneer men gaat publiceeren, kan dit aanleiding geven tot verwarring.

Om deze verwarring van namen en begrippen te ontgaan, hebben wij eerst het microscopisch beeld van de kool beschreven en toegelicht om nu een korte bespreking van de literatuur te laten volgen. ¹⁾

¹⁾ Zie voor de ontwikkeling van het microscopisch steenkoolonderzoek: (1, 3).

1. Volledigheidshalve zij eerst nog genoemd de boven besproken indeeling van de kool in vitrain, clarain, durain en fusain (6). Dit is een lithologische classificatie op grond van macroscopische verschillen. De verschillende bestanddeelen werden door STOPES bovendien microscopisch onderzocht en beschreven, maar als microscopische indeeling is zij niet bedoeld.

2. Door Duitsche onderzoekers (10, 13, 16, 35) is de indeeling volgens STOPES wel als microscopische indeeling opgevat en ingevoerd. Het verschil tusschen Clarit en Durit was hen niet duidelijk, daarom lieten zij Clarit weg en gebruikten Vitrit, Durit en Fusit om daarmee glanzende, structuurlooze kool, doffe kool met zichtbare plantenresten en fusiet aan te geven.¹⁾ Bij verder ingekoolde steenkoolsoorten (magerkool en anthraciet) wordt het verschil tusschen Vitrit en Durit moeilijker te zien; naarmate de inkoling voortschrijdt, wordt de Durit homogener en, zonder verdere hulpmiddelen, ziet men in anthraciet geen verschil meer tusschen Vitrit en Durit. Het is nu gebleken, dat een gering verschil in lichtbreking en kleur, te gering om bij normaal microscopieeren te zien, onder olie-immersie zichtbaar wordt (16, 17, 24, 25, 50). Dit wordt nog versterkt bij gebruik van gepolariseerd licht. Met behulp hiervan kunnen dus Vitrit en Durit ook in de diepere lagen worden onderscheiden; maar de Duitsche kolenpetrografie is hierdoor uitgegroeid tot een omslachtige methode van onderzoek.

Het geheele onderzoek heeft plaats met behulp van korrelpreparaten; een bezwaar hiervan is, dat men geen overzicht heeft van de structuur van een steenkoollaag; maar er is een ernstiger bezwaar, nl. dat de tegenstelling Vitrit, Durit hierdoor ook is bestendigd. Een glanzend korreltje, glad, structuurloos was Vitrit; een korreltje met wat relief puntjes Durit. Er werden scheidingsmethoden voorgesteld om de bestanddeelen te scheiden (25, 26) en het scheen, alsof het geheele mijnbedrijf zich binnen enkele jaren zou moeten aanpassen aan de resultaten van de kolenpetrografie. Tegenwoordig hoort men daar niet meer van.

Een van de resultaten van het onderzoek met olie-immersie is, dat de glادة grondmassa niet homogeen bleek te zijn, maar uit twee soor-

¹⁾ R. POTONIÉ gebruikt Clarit, Durit en Fusit met weglating van Vitrit. Dit is de eenig juiste toepassing der namen met behoud van de definities van STOPES.

ten bestond, die een gering verschil in kleur hadden, maar overigens gelijk waren (16, 17).

SEYLER (7) had vastgesteld dat de grondmassa van duriet donkerder was dan die van clariet, maar overigens van denzelfden oorsprong en chemische natuur was. Daarom werd nu de kool met de lichtere grondmassa Clarit genoemd en voor die met de meer donkere grondmassa werd de naam Durit aangehouden. Clarit bevat uitsluitend humeuze grondmassa met zichtbare plantenresten, sporen, cuticulae enz. door R. POTONIÉ proto-bitumina genoemd (38, 39, 40, 41, 50).

Durit bestaat uit humeuze grondmassa en opake stof met veel proto-butimina.

3. In ons land werd de steenkoolpetrografie het eerst beoefend door JONGMANS en R. G. KOOPMANS (12). Zij stellen thans de volgende namen voor, waarmee de verschillende koolvariëaties worden aangeduid:

Teliet: glanzende kool, die bij etsen structuur geeft.

Vitriet: glanzende kool, die bij etsen geen structuur geeft (zeer zeldzaam); tevens structuurlooze grondmassa van de

duriet: microconglomeraat van allerlei zichtbare plantenresten en

fusiet.

De vele overgangs- en tusschenvormen worden aangegeven met namen als telo-fusiet, fuso-teliet enz., waarbij het hoofdkarakter van de kool wordt aangeduid door het eindwoord en de overgangsneiging door het er voorgeplaatste woord.

Het lijkt ons niet noodig of gewenscht de vitriet, wanneer hij na etsen celstructuur vertoont, teliet te noemen; het woord vitriet, hoewel oorspronkelijk bedoeld voor structuurlooze (glasachtige) kool, heeft overal burgerrecht verkregen en den naam behouden, ook toen later bleek, dat de meeste vitriet niet structuurloos is (7).

4. DUPARQUE (27) onderscheidt:

I. masse fondamentale (pâte) en daarin

II. des corps figurés, welke hij nader beschrijft.

Omdat DUPARQUE de kool niet etst en ook hardnekkig volhoudt, dat het niet noodig is (29), heeft hij in de meeste gevallen geen celstructuur in de masse fondamentale gekregen. Voor hem is de masse fondamentale identiek met de alles samen kittende gedehydrateerde colloïdale oplossing.

Volgens DUPARQUE (30, 31) is er verschil in oorspronkelijk plantenmateriaal bij cokeskool en gaskool, welk verschil in magerkool en anthraciet ook nog voorkomt. De cokeskool is ligno-cellulosique van oorsprong, m.a.w. bevat veel glanskoolbanden (van hout afkomstig) en bezit een geringe hoeveelheid sporen en cuticulae.

5. Onafhankelijk van alle andere onderzoekers heeft THIESSEN (32, 33, 34) de kool ingedeeld in anthraxylon en attritus.

De glanzende banden met celstructuur van houtachtigen oorsprong noemde hij anthraxylon. Zij liggen in een verzameling van plantenmateriaal, meer of minder ver ontleed: de attritus.

De attritus is het microconglomeraat van plantenresten, de duriet van het Continent van Europa. De anthraxylon is de vitriet met celstructuur. Voor de tusschenvormen voert hij namen in als attrital-anthraxylous coal.

THIESSEN onderzocht alleen gasrijke kool aan dungslepen preparaten en ontdekte spoedig de celstructuur van de anthraxylonbanden. De opvatting van THIESSEN kan voor alle steenkoolsoorten gelden en is goed.

6. In Engeland is het microscopisch onderzoek het meest gevorderd.

HICKLING gaf reeds in 1916 een „micropetrology of coal” (21).

Hij onderscheidde:

I. Humic coals: de meest voorkomende steenkoolsoort, hoofdzakelijk bestaande uit glanzende kool met celstructuur (welke structuur er nog niet op wijst, dat er een celwandrest is achtergebleven) en waar verder enkele sporen en cuticulae in voorkomen.

II. Canneloid coals: koolsoorten rijk aan sporen en met een (in dun geslepen preparaat) ondoorzichtige grondmassa (opaque matter). In deze steenkoolsoorten komen enkele lignitoidlenzen (vitriet) voor.

III. Boghead coal: algenrijke koolsoorten.

M. C. STOPES (5, 6) veroorzaakte met haar indeeling meer verwarring dan helderheid in zake het begrip van de steenkool, maar bereikte er mee, dat daarna in alle landen het microscopisch steenkoolonderzoek werd aangevat.

KELLET (35) publiceerde daarna een onderzoek over het voorkomen van de verschillende micropetrografische bestand-

deelen in verschillende koolsoorten. Maar het beste werk is verricht door SEYLER (14, 15), die tenslotte zijn onderzoekingen en opvattingen in een monografie samenvatte. De indeeling in vitrain, clarain enz. is volgens SEYLER een macroscopische indeeling met wel eenig practisch nut. Wegens het voorkomen van vele overgangsvormen zijn deze namen onbruikbaar voor een indeeling bij het microscopisch onderzoek.

Hij betoogt, dat het microscopisch koolonderzoek slechts ten doel heeft het verband vast te stellen tusschen de eigenschappen van de kool en het botanisch uitgangsmateriaal.

Hij herkent de celstructuur in de vitrietbanden en geeft voorbeelden van kopsche, radiale en tangentieele doorsneden van hout en bast.

Zijn micropetrografische indeeling is als volgt:

Humusstof: omvat vitriet met het grootste gedeelte van de clariet.

Residium: de grondmassa van de duriet; ondoorzichtig (opaque) in dun geslepen preparaat, maar van humine natuur.

Residium is structuurloos en is een verzameling van zeer ver ontlede plantenresten (21, 35).

Harsen en koolwaterstoffen ¹⁾: zichtbare plantenresten zooals sporen, cuticulae, fusiet.

Inmiddels is een publicatie van M. C. STOPES (51) verschenen, waarin zij de door haar gegeven indeeling verder uitwerkt.

Zij constateert, dat er eenig misverstand is ontstaan, wijl later gebleken is, dat het meerendeel van de „vitrain” celstructuur bezit. Zij stelt voor, in navolging van R. POTONIÉ, vitrain zonder celstructuur eu-vitrain en vitrain met celstructuur pro-vitrain te noemen.

Deze beide worden verder onderverdeeld naar den aard van de plantendeelen, waaruit zij zijn ontstaan.

Men zou onderscheid kunnen maken tusschen de kolenpetrografie en de kolenmicroscopie. De eerste omvat het opsporen en bepalen der genoemde steenkoolbestanddeelen en soorten, de tweede omvat de beschrijving van vorm en aard der plantenresten: celstructuur, spo-

¹⁾ De inhoud van sommige cellen bestaat nl. uit harsen. DUPARQUE beschrijft ook harsen in de kool. In de Limburgsche steenkool hebben wij echter nooit met zekerheid harsen of koolwaterstoffen gevonden.

ren enz. Men komt daarbij op palaeo-botanisch terrein. Tot nog toe heeft deze tak van wetenschap geen praktische toepassing gevonden. Men volstaat met de beschrijving. Een belangrijke toepassing zou men bijvoorbeeld hebben, als men een bepaalde laag door aard of vorm der sporen zou kunnen identificeeren. De verschillende sporen-vormen komen zoo veelvuldig en verspreid voor, dat er geen sporen-vormen zijn, die voor een bepaalde laag kenmerkend zijn.

Slechts een volledige analyse van vorm en verdeeling der sporen van het geheele profiel kan in vele gevallen een aanwijzing geven of twee lagen in oorsprong dezelfde zijn (40, 47, 48, 49).

D. PETROGRAFISCHE ANALYSE DER MONSTERS.

1. *Bakeliet als inbedstof der korrelpreparaten.*

Het petrografisch onderzoek van steenkool heeft geleerd, dat kool niet homogeen is; maar de vraag of en in hoeverre de petrografische bestanddeelen onderling in eigenschappen verschillen, kan met microscopisch onderzoek alleen niet worden opgelost. Wil men deze verschillen leeren kennen, dan moeten daarvoor de bestanddeelen afzonderlijk uit de kool worden geïsoleerd. De tijd, dat steenkool beschouwd werd als een stof „only to be carefully powdered for analysis” (HICKLING), is voorbij. Het onderzoek, dat in de volgende hoofdstukken wordt beschreven, is verricht met daartoe uitgezochte glanskoolmonsters.

Er waren in de literatuur geen methoden bekend (anders dan de zeer vermoeiende en omslachtige Duitsche methode met olie-immersie en gepolariseerd licht) om van een uitgezocht glanskool monster het vitrietgehalte te bepalen. Maakt men een korrelpreparaat in hars, dan schijnt alles structuurlooze kool; eerst na etsen kan blijken, hoeveel kool met zichtbare plantenresten er nog aanwezig is. Etsen van een harspreparaat is onmogelijk, daar de hars in de kokende chroomzuur-zwavelzuur-oplossing smelt en sterk wordt aangetast. Geen van de stoffen (36, 37), die als inbedstof worden gebruikt (zegellak, carnaubawas) zijn tegen de inwerking van het etsmiddel bestand. Wij moesten dus omzien naar een andere stof, bestand tegen kokend chroomzwavelzuur en geschikt als inbedstof voor poedervormige kool. Wij hebben deze stof gevonden in bakeliet. Onze aandacht werd hierop gevestigd bij

het lezen van een artikel van HICKLING en MARSHALL (22). Zij beschrijven, hoe zij bakelietvernis gebruiken voor het stevig maken van brosse stukken kool. De N.V. Philips' Gloeilampenfabriek stelde ons welwillend een monster bakeliet B ter beschikking, waarvan wij goede preparaten van poederkoolmonsters konden verkrijgen, die het etsen met chroomzuur-zwavelzuur zonder schade doorstonden.

2. Vervaardiging der bakelietpreparaten.

Alvorens de definitieve werkwijze mee te deelen, zullen wij eerst aangeven, hoe wij daartoe gekomen zijn. Het plan was de bakeliet te verpoederen, te mengen met verpoederde kool en

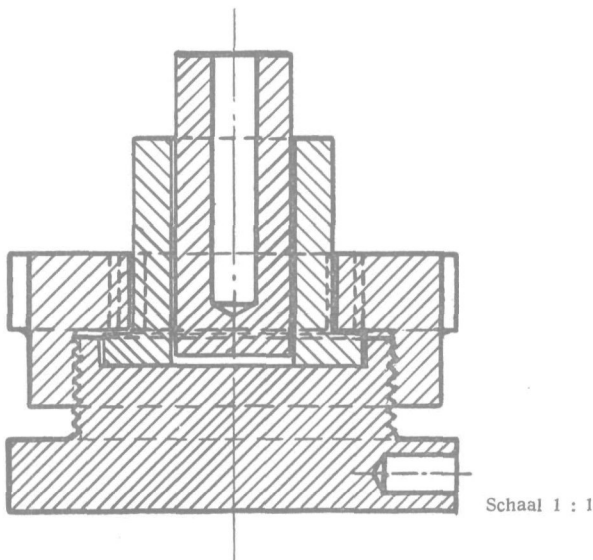


Fig. 2. Pers voor het vervaardigen van bakelietpreparaten.

het mengsel in een ijzeren vorm bij 150° met een druk van 200 kg/cm^2 te persen. Ten eerste bleek, dat het gewenscht was de preparaten tweemaal te persen, omdat na den eersten keer, de temperatuurgeleiding beter is. Op deze manier kon een goed samengevloeid preparaat worden verkregen. Een

tweede moeilijkheid was gelegen in het etsen. Hierbij werden de korrelranden van de bakelietstukjes zoodanig aangetast, dat het zeer moeilijk was in het geëtste preparaat koolstukjes van bakelietkorrels te onderscheiden. De kleinere koolkorrels verdwenen geheel tusschen de bakelietkorrels.

Een aanmerkelijke verbetering werd nu verkregen: ten eerste door de bakeliet zeer fijn te poederen; ten tweede door de preparaten aan te slijpen in de richting, waarin ze waren geperst; de korrelgrenzen traden nu na het etsen niet op binnen den tijd, waarin de kool voldoende is geëtst. De kleinste koolstukjes worden soms toch nog aan de waarneming onttrokken. De pers (zie fig. 2), waar de preparaten in worden gemaakt, bestaat uit een cylinder (inw. diam. = 16 mm), die van onderen een verbrede rand heeft, waardoor ze met behulp van een sluitring op een bodem geklemd wordt. De persstempel is in de asrichting uitgeboord om er een thermometer in te kunnen plaatsen. Het persen geschiedt met een hydraulische pers, zooals die voor materiaal onderzoek wordt gebruikt.

Werkwijze.

0,75 g kool worden goed gemengd met 1,5 g fijngepoederde bakeliet (B). De persvorm wordt iets ingevet (met calypsolvet b.v.) en met een ringbrander op 120 à 130° C verwarmd. Het mengsel wordt er nu ingebracht en voorgeperst tot een druk van 100 kg/cm² (totaaldruk 200 kg). Daarna wordt verder verwarmd tot 150° C, de thermometer weggenomen en gedurende 10 minuten op 150° C met een druk van 500 kg/cm² (totaaldruk 1000 kg) geperst. (Uit ervaring weet men de hoogte van de vlammetjes noodig om de persvorm op 150° C te houden; de temperatuur kan tijdens het persen niet worden gemeten.) Daarna wordt de vorm losgemaakt en het cylindertje er uitgedrukt. De geheele bewerking duurt ongeveer 20 minuten. Het preparaat wordt nu in de asrichting b.v. met een schroevendraaier gespleten en in dezelfde richting geslepen en gepolijst op de gebruikelijke wijze.

Nadat onze methode was uitgewerkt, verscheen een zeer omslachtige methode, waarin ook bakeliet wordt gebruikt, waarbij voor het maken van een preparaat 24 uur noodig is (42, 43, 50).

3. *Het ongeëtste preparaat.*

Een onderzoek van het ongeëtste preparaat onder het microscoop is noodzakelijk, omdat men hierdoor al dadelijk eenige gegevens verkrijgt over den aard van de te onderzoeken steenkool.

Er zijn drie aanwijzingen met behulp waarvan een indruk kan worden verkregen over den inkolingsgraad, die de kool heeft bereikt, en waardoor vastgesteld kan worden, of de onderzochte kool een gaskool, cokeskool, magerkool of anthraciet is. Deze zijn:

1e. Het microscopische beeld der koolstukjes zelf. De structuur der geteekende deelen, die bij de gaskool zeer duidelijk zichtbaar is, vervaagt geleidelijk, naarmate de inkoling verder is voortgeschreden en is tenslotte bij magerkool bijna en bij anthraciet geheel onzichtbaar.

2e. Het verschil in helderheid tusschen de koolstukjes en de bakelietmassa. Bij de gaskolen is geen verschil in helderheid tusschen glanskool en bakeliet te zien. Naar mate de inkoling verder voortschrijdt, kaatsen de koolstukjes meer van het opgevallen licht terug en wordt daardoor het verschil in helderheid tusschen kool en bakeliet grooter.

Op dit principe berust de methode van HOFFMANN en JENKNER (44), die den inkolingsgraad bepalen door meting van de lichtsterkte van het door een glanskool-oppervlak teruggekaatste licht, uitgevoerd met behulp van den microscoop-fotometer van Berek).

3e. Het relief-verschil, dat tengevolge van een verschil in hardheid, tusschen kool en bakeliet ontstaat. Bij magerkool en anthraciet is er geen relief, bij minder ver ingekoolde soorten neemt het relief toe in tegengestelde richting met de inkoling. Het aanmerkelijke hardheidsverschil tusschen bakeliet en cokeskolen is het eenige bezwaar der bakelietpreparaten, daar hierdoor zwarte randen aan de korrelgrenzen optreden (zie foto 7).

Deze drie kenmerken tezamen geven een vrij nauwkeurigen indruk van het stadium, dat de steenkool in de inkolingsreeks heeft bereikt, maar ze zijn niet geschikt voor een zuivere scheiding der groepen. Er is reeds eerder op gewezen, dat de koolsoorten een continue reeks vormen, die zich in bijna alle eigen-

schappen ook continu gedraagt, met uitzondering van de cokesvormende eigenschappen. Algemeene kenmerken die een geleidelijke verandering vertoonen, zooals hardheid, glans en duidelijkheid van structuur (het onderling verschil in hardheid tusschen geteekende deelen en middenstof), zijn daarom niet geschikt voor een nauwkeurige scheiding in groepen.

4. *Het etsen.*

Het etsen geschiedt volgens SEYLER met een kokende oplossing van drie gewichtsdeelen CrO_3 op twee gewichtsdeelen H_2SO_4 met zooveel water, als voor het oplossen noodig is (20). De etstijd is ten eerste afhankelijk van de te onderzoeken kool, ten tweede van de concentratie der etsvloeistof. Zij varieert van een halve minuut voor gaskool tot vijf minuten voor anthraciet. Het is praktisch niet mogelijk gebleken uit den etstijd een nauwkeuriger maat voor den graad van inkoling af te leiden, dan de bovengenoemde kenmerken aangeven. De mate van aantasten kan moeilijk vastgelegd worden. Bovendien dampt de vloeistof steeds in, wordt meer geconcentreerd, stijgt in temperatuur, terwijl ook steeds chroomzuur wordt verbruikt, welke oorzaken den etstijd, noodig tot het bereiken van een bepaald effect, beïnvloeden. Pogingen in deze richting zijn om genoemde redenen spoedig gestaakt.

5. *Het geëtste preparaat.*

Bij het etsen treedt allereerst een aantasten van de doffe kool op en zulks te meer naarmate minder grondmassa aanwezig is. Sporen, cuticulae en andere plantenresten blijven onaangetast en komen nu op den donkeren achtergrond van de aangetaste kool duidelijk uit. Na langeren tijd wordt ook de vitriet aangetast en treedt de celstructuur op, die hierin tot nog toe onzichtbaar was.

Bij het doel, dat wij ons gesteld hadden, nl. onderscheid te maken tusschen vitriet en dun geteekende kool, behoeft het etsen niet zoover voortgezet te worden, dat alle vitriet zijn celstructuur vertoont.

Foto's 7 en 8 zijn opnamen van hetzelfde beeld in een preparaat van laag L, genomen vóór en na het etsen. Terwijl men

bij onderzoek van de kool vóór het etsen maar van enkele korrels de teekening ziet en dan nog vaag, blijkt na het etsen, dat er maar twee zuivere vitrietstukjes in aanwezig zijn (één met geringe celstructuur).

6. De analyse der preparaten.

De bepaling der hoeveelheid vitriet in het monster geschiedt door meting van de verhouding van het oppervlak, dat door een van beide wordt ingenomen tot het totale kooloppervlak in het preparaat. Men krijgt dan volumenprocenten, die met voldoende nauwkeurigheid aan gewichtsprocenten kunnen worden gelijkgesteld.

De meting van het oppervlak geschiedt door het microscopisch beeld op millimeter-papier te projecteeren (36) en nu het oppervlak van ieder stukje in mm² uit te tellen. Ter bekorting van de bepaling telt men niet het geheele gezamenlijke kooloppervlak van alle koolstukjes in het preparaat, maar neemt men acht gezichtsvelden, gelijkmatig over het oppervlak verdeeld, waarin het totale oppervlak en het vitrietoppervlak worden uitgeteld.

Dat het nemen van acht gezichtsvelden in één doorsnede van het preparaat voldoende is, moge blijken uit het volgende onderzoek:

Een glanskoolpreparaat werd drie maal geanalyseerd, door drie onderling evenwijdige vlakken na elkaar aan te slijpen en te polijsten en van ieder vlak in acht gezichtsvelden het vitrietoppervlak te bepalen.

De resultaten daarvan zijn in de volgende tabel verzameld.

Ge- zichts- veld	Vlak I			Vlak II			Vlak III		
	Oppervlakte		percen- tage vitriet	Oppervlakte		percen- tage vitriet	Oppervlakte		percen- tage vitriet
	vitriet	totaal		vitriet	totaal		vitriet	totaal	
1	1276	1915	67	2365	3655	65	960	1623	59
2	1181	2121	56	1930	3495	55	840	1550	54
3	1245	2900	43	1310	1955	67	788	1258	63
4	1595	2420	66	1032	2264	46	960	1520	63
5	964	1457	66	880	1620	54	1170	1780	66
6	850	1300	65	1825	2900	63	1570	2680	59
7	1750	2460	71	1025	1610	64	1430	2360	61
8	545	1045	52	830	1340	62	1465	2190	67
Totaal.	9406	15618	60	11197	18839	60	9183	14961	61

In de drie verschillende vakken was dus als gemiddelde waarde $60 \pm 3,4$; $60 \pm 2,7$ en $61 \pm 1,5$ gevonden, waaruit blijkt, dat de meting van één doorsnede voldoende is. De nauwkeurigheid van een

dergelijk resultaat is echter niet groot. De korrelgrootte van de kool in het preparaat is van invloed op de nauwkeurigheid van het resultaat; groote afwijkingen werden in den regel veroorzaakt door de aanwezigheid van een enkel groot stuk geteekende kool in het gezichtsveld.

Het resultaat der analyses van de uitgezochte glanskoolfracties der verschillende lagen vindt men in onderstaande tabel:

TABEL I.

PERCENTAGE VITRIET IN DE GLANSKOOLMONSTERS

Glanskoolmonster uit laag	Vitrietoppervlakte	Oppervlakte der geteekende kool	Totaal	% vitriet
A	14.784	9.024	23.808	62
B	13.526	2.630	16.156	84
C	12.995	6.275	19.270	67
D	10.979	6.898	17.877	67
E	13.403	7.162	20.565	66
F	8.575	11.075	19.650	44
G	11.775	4.765	16.540	71
H	11.415	5.140	16.555	69
K	9.702	4.352	14.054	69
L	12.710	7.360	20.070	63
M	14.523	5.595	20.118	72

Het blijkt, dat gemiddeld 70% vitriet in de glanskoolfractie aanwezig is, waarop een gunstige uitzondering van 84 en een ongunstige van 44% vitriet voorkomt. Terwijl men op het eerste gezicht geneigd zou zijn dit resultaat bedroevend te noemen, waar er toch naar gestreefd wordt een zuiver vitrietmonster te verzamelen, kan worden opgemerkt:

1e. Dat ten opzichte van een normaal koolmonster, dat 20 tot 30% vitriet bevat, een heele vooruitgang is te constateeren.

2e. Dat de kool, die in deze monsters het overige bestanddeel vormt, minstens voor 80% uit vitrietstof bestaat (46).

Deze glanskoolfracties waren alle stukje voor stukje met de hand uitgezocht uit koolstukken, die daarvoor geschikt waren. Dat onder deze gunstige omstandigheden een resultaat van 70% vitriet wordt verkregen, doet wel vermoeden, dat vele technisch, op groote schaal verkregen glanskoolfracties,

veel onzuiverder zullen zijn en dat de groote ommekeer, die door de „Petrografische Aufbereitung” der steenkolen voor-
speld is, alleen al hierom nog wel op zich zal laten wachten. LEHMANN (25, 26) had zich voorgesteld, op grond van het verschil in brosheid van de petrografische steenkoolbestanddeelen om na elastische breking van de kool, deze door zeven en windzifting in verschillende fracties te scheiden. De fijnste fractie bevat glanskool en fusiet en zou als poederkool voor verbranding gebruikt worden. De middelfractie is het rijkst aan glanskool en zou voor cokesbereiding dienst doen; de grofste fractie bevat de meeste doffe kool en zou misschien geschikt zijn voor „Schwelung”. Deze werkwijze heeft eenig succes gehad ter verkrijging van cokeskool uit steenkoolsoorten, die minder ver zijn ingekoold dan de normale cokeskoolsoorten. Bij esskoolsoorten is de invloed van de inkoling op de cokesvormende eigenschappen echter grooter dan de invloed van de verhouding der hoeveelheden glanskool en doffe kool, met als resultaat, dat de glanskoolrijkere fractie even goed of even onbruikbaar is als de kool, waaruit zij door elastische breking wordt verkregen.

Uit het feit, dat de ongeëtste kool bijna geheel structuurloos is en dus bijvoorbeeld 95% vitriet als analyse-resultaat zou hebben gegeven, volgt, dat etsen der koolpreparaten voor een goed onderzoek strikt noodzakelijk is, vooral bij verder ingekoold steenkool. De „Vitrit”- en „Durit”-gehalten der Deutsche Ruhrkoollagen, die in één decimaal nauwkeurig zijn bepaald aan ongeëtste koolpreparaten, behoeven dus wel een herziening (45). Het is ook dan nog beter het decimaalcijfer achterwege te laten.

LITERATUUR.

1. F. J. NORTH, Coal and the Coalfields in Wales. Cardiff 1931.
2. H. POTONIÉ & W. GOTHAN, Die Entstehung der Steinkohle usw. Berlin 1920.
3. R. POTONIÉ. Einführung in die Allgemeine Kohlenpetrografie. Berlin 1924.
4. G. STADNIKOFF, Die Chemie der Kohlen. Stuttgart 1931.

5. M. C. STOPES & R. V. WHEELER, Monograph on the constitution of coal. London 1918.
6. M. C. STOPES, On the four visible ingredients in banded bituminous coals, Proc. Roy. Soc., 1919, **90**, 470.
7. C. A. SEYLER, The microscopical examination of coal. Dept. of Sc. and Ind. Res. Fuel Research no 16, London 1929.
8. M. LEGRAYE, Les constituants des Charbons. Paris 1933.
9. W. J. JONGMANS, Jaarverslag Geologisch Bureau, 1931.
10. E. STACH, Kohlenpetrographisches Praktikum. Berlin 1928.
11. H. WINTER, Die microscopische Untersuchung der Kohle im auffallenden Licht. Glückauf 1913, **49**, 1406.
12. W. J. JONGMANS & R. G. KOOPMANS, Jaarverslag Geologisch Bureau, 1931, p. 21 en 1933, p. 49.
13. E. STACH & F. L. KÜHLWEIN, Die microscopische Untersuchung feinkörniger Kohlenaufbereitungsprodukte im Kohlenreliefschliff. Glückauf 1928, **64**, 841 (Fuel 1929, **8**, 191).
14. C. A. SEYLER, The microstructure and banded constituents of anthracite. Fuel 1923, **2**, 217.
15. C. A. SEYLER, The microstructure of coal. Fuel 1925, **4**, 56.
16. F. L. KÜHLWEIN, Grundsätzliche Schwierigkeiten bei der quantitativen petrographischen Analyse. Glückauf 1931, **67**, 1124.
17. (ANONIEM), Mitteilung der Forschungsanstalt für angewandte Kohlenpetrographie, 1932-1933.
18. E. STACH, Kohlenuntersuchungen mit dem Vergleichsmikroskop für auffallendes Licht. Glückauf 1932, **68**, 1029.
19. E. STACH, Die Verfahren zur Feststellung des Glanzkohlengefüges. Glückauf 1933, **69**, 267.
20. M. M. EVANS, L. SLATER & R. V. WHEELER, On Vitrain. Fuel 1929, **8**, 30.
21. H. G. A. HICKLING, A contribution to the micropetrology of coal. Trans. Inst. Min. Eng. 1916, **53**, 137.
22. H. G. A. HICKLING & C. E. MARSHALL, The microstructure of coal in certain fossil tree's. Trans. Inst. Min. Eng., 1932, **84**, 13. Coll. Guardian, 1933, **147**, 819, 863, 947.
23. R. V. WHEELER, The rational analysis of coal. Coll. Guardian 1931, **142**, 1877.
24. C. Y. HSIEH, Some new methods in coal petrography. Bull. of the Geol. Soc. of China 1930, **9**, 311.
25. K. LEHMANN & E. HOFFMANN, Kohlenaufbereitung nach petrographischen Gesichtspunkten. Brennstoffchemie 1932, **13**, 21.
26. K. LEHMANN & E. HOFFMANN, Kohlenaufbereitung nach petrographischen Gesichtspunkten, Glückauf, 1931, **67**, 1.
27. A. DUPARQUE, Structure microscopique des houilles normales. Bull. de la Soc. Géol. de France, 1928, **28**, 457.
28. A. DUPARQUE & J. W. LAVERDIÈRE, Composition des houilles anthraciteuses etc. Ann. Soc. Géol. du Nord, 1932, **56**, 214.
29. A. DUPARQUE, Ann. Soc. Géol. du Nord, 1933, **57**, 176.
30. A. DUPARQUE, Sur la structure microscopique et l'origine des houilles à coke et des houilles bitumineuses. C.r. 1931, **192**, 1472.
31. A. DUPARQUE, Les caractères pétrographiques des houilles à coke. C.r. 1932, **195**, 52.

32. R. THIESSEN & W. FRANCIS, Terminology in Coal Research. *Fuel* 1929, **8**, 385.
33. R. THIESSEN, G. C. SPRUNCK & H. J. O'DONNELL, Microscopic study of Elkhorn Coal Bed at Jenkins. Bur. of Mines, Techn. Paper no 506. Zie ook Techn. Paper, nos 519, 524, 525, 531, 542, 548 e.a.
34. R. THIESSEN, Recently developed methods of research in the constitution of coal and their application to Illinois coals. *Fuel* 1931, **10**, 72.
35. E. KELLET, The physical constitution of bituminous coal and coal seams. *Trans. Inst. Min. Eng.*, 1923, **75**, 400.
36. E. STACH, Die Anfertigung von Kohlenstaub-preparaten und ihre Analysierung im projizierten Mikrobild. *Brennstoffchemie*, 1931, **12**, 147.
37. E. STACH, Ein neues Staubschliff verfahren, *Glückauf* 1934, **70**, 155.
38. E. HOFFMANN & E. STACH, Die Mattkohlengrundmasse. *Glückauf* 1931, **67**, 1111.
39. E. STACH, Die Opaksubstanz in der Steinkohle. *Sitz. Ber. der Pr. Geol. Landesanstalt*, 1932, **15**.
40. E. STACH, Die Kutikulen in der Steinkohle. *Glückauf* 1932, **68**, 857.
41. E. STACH, Sklerotien in der Kohle. *Glückauf* 1934, **70**, 297.
42. L. KREMSER, Bakelit als Einbettungsmittel für harte Stoffe zur Herstellung von Feinkornreliefschliffen. *Glückauf* 1934, **70**, 553.
43. R. G. H. B. BODDY, The preparation of thin sections of coal using Bakelite as an Embedding Medium. *Fuel* 1934, **13**, 269.
44. E. HOFFMANN & A. JENKNER, Die Inkohlung und ihre Erkennung im Mikrobild. *Glückauf*, 1932, **68**, 81.
45. F. L. KÜHLWEIN, E. HOFFMANN & E. KRÜPE, Durchführung und praktische Bedeutung planmässiger Kohlenpétrografische Flözprofiluntersuchungen. *Glückauf*, 1934, **70**, 1, 32.
46. F. V. TIDESWELL & R. V. WHEELER, *J. Chem. Soc.* 1919, **115**, 619.
47. L. SLATER, M. EVANS & G. E. EDDY, The significance of spores in the correlation of coal seams. *Fuel Research Survey Paper* (1930), no 17; (1931), no 23 (*Coll. Guardian*, 1932, **144**, 822).
48. A. RAESTRICK & J. SIMPSON, The microspores of some Northumberland coals. Their use in the correlation of seams. *Coll. Guardian*, 1933, **146**, 1148.
49. G. C. SPRUNK & R. THIESSEN, Spores of certain American coals. *Fuel*, 1932, **11**, 360.
50. F. L. KÜHLWEIN, E. HOFFMANN & E. KRÜPE, Stand der Mikroskopische Kohlenuntersuchung. *Glückauf* 1934, **70**, 777, 805.
51. M. C. STOPES, On the Petrology of Banded Bituminous Coal. *Fuel* 1935, **14**, 4.

HOOFDSTUK II

ANALYSE DER GLANSKOOLMONSTERS.

1. *Vitriet als homogene stof.*

In hoofdstuk I is beschreven, dat glanskool (vitriet) een petrografisch homogeen bestanddeel is van bijna alle steenkoollagen en dat het in vrij zuiveren toestand kan worden geïsoleerd. De glanskool is dus een bestanddeel, dat als vertegenwoordiger voor een bepaalde laag kan optreden bij een vergelijkend onderzoek van verschillende lagen. Uit de literatuur blijkt, dat de glanskool ook in chemisch opzicht het meest zuivere bestanddeel van een laag is.

TIDESWELL en WHEELER (1) hebben de methode der rationeele analyse (zie blz. 16) toegepast op de verschillende petrografische steenkoolbestanddeelen. Zij vonden, dat vitriet uit „ulminen” en harsen bestaat (de laatste komen er tot ongeveer 8% in voor) en dat er maar zeer weinig „resistant plant-remains” in aanwezig zijn, die door hun afwijkenden aard de samenstelling van de steenkool wijzigen.

FRANCIS (2) bevestigde dit. De structuur, die na het etsen van een aangeslepen glanskoolband te voorschijn komt, is volgens hem pseudomorf. Het was hem niet gelukt door selectieve oxydatie en verwijdering der ulmine bestanddeelen plantenresten te isoleeren, die de structuur konden hebben veroorzaakt. Wel bleef er hars achter, die in chloroform kon worden opgelost.

Een onderzoek van HEATHCOAT en WHEELER (3) naar den chemischen aard der ulmine bestanddeelen leidde tot het resultaat, dat de ulminen der verschillende steenkoolsoorten in type niet verschillen.

Zet men volgens FRANCIS (4) (zie fig. 3 en 4) het koolstof- en waterstofgehalte der ulminen uit op twee onderling loodrechte assen, dan krijgt men een vloeiend gebogen lijn (fig. 3). Heeft het ulmine gedeelte van een vitriet de samenstelling S (fig. 4), dan kan de vitriet zelf een samenstelling hebben liggend binnen het parallelogram VITS. Bevat de vitriet harsen, dan wordt daardoor zijn samenstelling verschoven in de richting T, koolwaterstoffen veroorzaken een verschuiving in de richting V. Het gehalte dezer bijmengselen wordt in den regel nooit zoo groot, dat de samenstelling van de vitriet buiten VITS komt te liggen.

Zijn bovendien resistente plantenresten en opake stof aanwezig, zooals het geval is met clarain en durain, dan wijkt de samenstelling van de kool verder af van de gemiddelde ulminen-samenstelling S. De grenzen van deze afwijkingen worden aangegeven door het parallelogram CLAN voor clarain en DURO voor durain.

Wij vinden dus ook hier onze opvatting bevestigd, dat vitriet het meest homogene steenkoolbestanddeel is, waarvan de samenstelling het minst afwijkt van het hoofdbestanddeel van de kool, de ulminen of humusstoffen. Dit is een van de redenen, waarom wij voor onze onderzoekingen over den invloed van de inkoling op de eigenschappen van de kool zijn uitgegaan van een serie glanskool-monsters uit verschillende lagen.

Verscheidene onderzoekers, b.v. HICKLING (5) en FRANCIS (6), hadden er reeds op gewezen, dat in de samenstelling van vitriet uit verschillende lagen meer onderling verband bestaat dan bij de gemiddelde steenkoolmonsters het geval is.

Uit een onderzoek van WANDLESS en MACRAE (7) bleek, dat de samenstelling van vitriet uit een bepaalde laag zeer constant was. In tegenspraak hiermede zijn de resultaten van POTONIÉ en BOSENICK (8), die groote verschillen in de samenstelling van vitrietmonsters van eenzelfde laag geconstateerd hebben.

Hoe gunstig ook sommige mededeelingen in de literatuur over de homogeniteit van vitriet mogen zijn, men moet toch bedenken, dat er om verschillende redenen afwijkingen kunnen

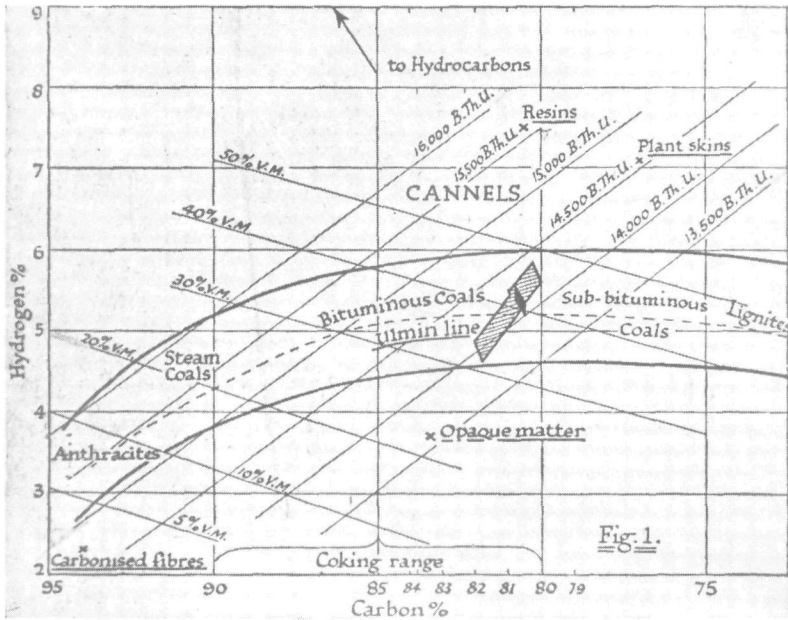


Fig. 3. De „koolband” volgens Francis.

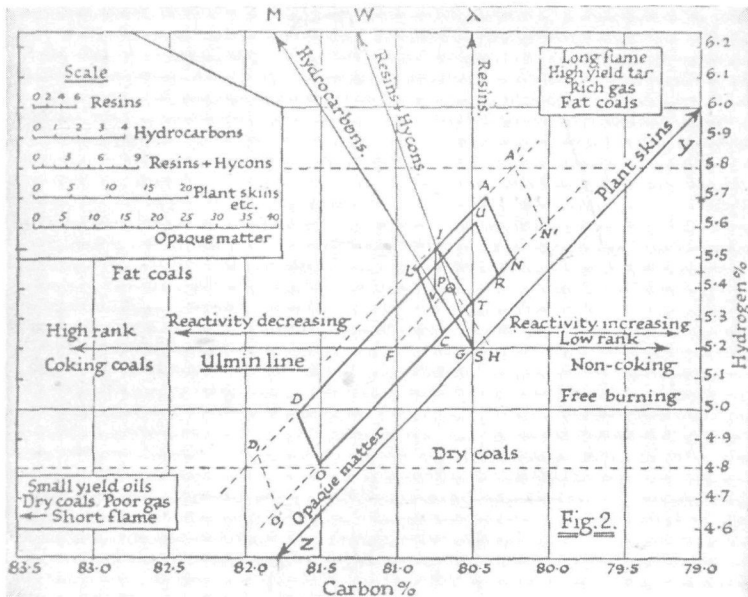


Fig. 4. Detail van fig. 3. De invloed van bijmengels op de elementair-samenstelling van vitriet volgens Francis



optreden. De samenstelling van de homogene middenstof kan als gevolg van de groote verscheidenheid van planten, waaruit deze is ontstaan, vrij constant zijn; echter kunnen verschillen optreden als gevolg van selectieve osmose door de celwanden evenals door bepaalde bacteriologische processen, waardoor een gedeelte van het materiaal grondig in samenstelling kan zijn veranderd (9).

Echter is te verwachten, dat de afwijkingen grooter zullen zijn, indien men onuitgezochte koolmonsters neemt, zoodat men door het uitzoeken van de glanskoolfractie beter komt tot hetgeen voor ons onderzoek noodig is, nl. het samenstellen van een inkolingsreeks van steenkoolsoorten, die onderling vergelijkbaar zijn.

Als van alle koolsoorten het koolstof- en waterstofgehalte tegen elkaar worden uitgezet op twee onderling loodrechte assen (zooals in figuur 3), dan komen de punten, die het koolstof- en waterstofgehalte der verschillende steenkoolsoorten voorstellen, samen op een smallen band te liggen. Op groote schaal is dit statistisch onderzoek uitgevoerd door RALSTON (10), die hiervoor over de analyse-resultaten van 1500 monsters steenkool en bruinkool beschikte en bovendien nog hout en turf in de grafiek opnam. Hij zette de resultaten van de elementaire analyse der „reinkool” in een C-H-O driehoek-diagram en legde daarmee den grondslag voor latere classificatie-methoden. De koolband loopt continu met een zekere constante breedte in een bocht van gemiddeld 56% koolstof en 4,1% waterstof over 80% koolstof en 5,5% waterstof naar 92% koolstof en 3,7% waterstof (zie fig. 4).

Meer sprekend wordt de figuur, als het koolstof- en het zuurstofgehalte tegen elkaar worden uitgezet, omdat het zuurstofgehalte bij de inkoling sterker verandert dan het waterstofgehalte.

In hoofdstuk I werd beschreven, dat het microscopisch uiterlijk van verschillende steenkoolsoorten hetzelfde was, maar dat het beeld verwaagde, naarmate de steenkool verder was ingekoold. Uit deze waarneming werd de conclusie getrokken, dat deze steenkoolsoorten termen vormen van een geleidelijke reeks.

De koolstof-waterstof-grafiek leidt tot dezelfde conclusie. Hieruit worden de moeilijkheden verklaard, die men ondervindt, wanneer men alle bestaande steenkoolsoorten wil classificeeren. Een reeks kan men niet classificeeren, zonder verschillende termen geweld aan te doen. De steenkoolsoorten, die zich in de nabijheid van de grens van twee groepen bevinden, staan in eigenschappen tusschen beide in. Steeds zal men, ook al door de scheeve ligging van het parallelogram van figuur 4, in dit grensgebied steenkoolsoorten vinden, die in eigenschappen afwijken van de groep, waartoe zij volgens de indeeling behooren. Bovendien zijn er nog speciale steenkoolsoorten, die, als gevolg van een bijzonderen oorsprong, geheel buiten de indeeling vallen. Dit verklaart, dat er vele systemen van classificatie zijn voorgesteld, die toch

eigenlijk geen van alle voldoen. Men kan de kolen wel rangschikken, maar niet scherp indeelen.

Men bereikt meer, indien men er van afziet, een algemeen geldende classificatie op te stellen en zich beperkt tot een indeeling van de steenkool, die afkomstig is van een bepaald mijngebied.

Voor verschillende gebieden is dit denkbeeld ten uitvoer gebracht (11, 12). Een overzicht der verschillende classificatie-methoden, die zijn voorgesteld, kan men b.v. vinden bij KING (13) en bij ROSE (14).

2. *Verkrijgen der monsters glanskool.*

De koolmonsters zijn, op één uitzondering na, genomen in een pijler, de plaats waar dagelijks steenkool wordt afgebouwd, zoodat zij nog zoo kort mogelijk aan de lucht heeft gestaan. Zoo spoedig mogelijk werd een aanvang gemaakt met het uitzoeken van de glanskool, hetgeen met de hand geschiedde.

In den regel werden er twee monsters uitgezocht:

1e. Een monster (A) voor de proeven over de cokesvorming, waarvoor veel steenkool noodig is en waarbij aanwezigheid van een kleine fractie dun geteekende kool en één à twee procent asch geen bezwaar oplevert. Van de A-monsters zijn de preparaten gemaakt, die in hoofdstuk I zijn beschreven.

2e. Een monster (B), dat voor de elementair-analyse was bedoeld. Hierbij werd gestreefd naar een laag aschgehalte (door verwijderen van calcië en pyriet) en werden zeer zorgvuldig structuurlooze stukjes kool uitgezocht.

De aldus verkregen monsters bestonden uit stukjes, waarvan de afmetingen grooter dan 3 mm waren. Zij werden, om oxydatie tegen te gaan, in gesloten stopflesschen bewaard; de monsters voor de elementair-analyse werden aanvankelijk nog onder koolzuur bewaard. Vlak voor het gebruik werd telkens de vereischte hoeveelheid kool verpoederd.

In de fleschjes, die met koolzuur waren gevuld, ontstond na eenigen tijd een onderdruk tengevolge van absorptie van koolzuur door de steenkool. Tegelijkertijd zette zich vocht af op den binnenwand van het fleschje. Hoewel de kool luchtdroog was ($\pm 1\%$ vocht bevatte), scheen het alsof zij zeer vochtig was.

Uit later genomen proeven bleek, dat zelfs bij kamertemperatuur door overleiden van koolzuur evenveel vocht uit de kool wordt verdreven, als bij een half uur drogen op 105° C in een droogstoof uit de kool ontwijkt (de methode, waarop een vochtbepaling wordt ver-

richt). Hoewel de invloed van deze uitwisseling van vochtige koolzuur op de elementair-analyse niet groot kan zijn, werden de latere monsters toch niet meer onder koolzuur bewaard.

3. De analyse-methoden.

De bepalingen van „vluchtig”, asch en vocht geschieden volgens de methoden van het Rijksinstituut voor Brandstof-economie (15).

De bepalingen van koolstof, waterstof en stikstof werden uitgevoerd volgens de methoden van TER MEULEN (16, 17). De zwavelbepaling geschiedde volgens ESCHKA (18).

De methode volgens ESCHKA geeft iets te lage resultaten, omdat niet alle zwavelhoudende ontledingsprodukten van de kool door de soda worden gebonden (19). Het verschil bedraagt voor steenkoolsoorten met een zwavelgehalte van 1% ongeveer 0,05%, een bedrag, dat van dezelfde orde van grootte is als de analyse-fout. Het doel van de zwavelbepalingen was na te gaan, of er groote afwijkingen bestonden, die het nemen van een ander monster noodig maakten. De bepalingen van ESCHKA beantwoordden genoegzaam aan dit doel, zoodat het niet noodig was de voor seriewerk wat minder eenvoudige methode van TER MEULEN toe te passen.

De verbrandingswarmte werd bepaald in een V2A stalen bombe. De resultaten der analyses zijn in tabel 2 verzameld.

Het is van groot belang, dat het aschgehalte van een monster laag is. Een hoog gehalte aan anorganische bijmengselen veroorzaakt fouten in alle analyse-resultaten.

Bijvoorbeeld ontwijkt bij de bepaling van de „vluchtige” stof water uit de silicaten, wat bij de vochtbepaling niet het geval is. De aschbepaling geeft niet het gehalte aan anorganische bijmengselen, maar het gewicht van deze bijmengselen na oxydeerend gloeien. Carbonaten ontleden daarbij, pyriet wordt omgezet in ijzeroxyde; silicaten verliezen hun gebonden water. Deze fout heeft invloed op alle andere analyse-resultaten, wanneer deze op asch- en vochtvrije kool worden omgerekend.

Er zijn verschillende formules voorgesteld om voor de grootste afwijkingen correcties aan te brengen (20), maar deze zijn steeds op vereenvoudigende veronderstellingen gebaseerd. Het beste, dat men kan doen en dat ook hier is gedaan, is om steeds als men er voor in de gelegenheid is, uit te gaan van een monster dat zoo zorgvuldig mogelijk aschvrij gemaakt is. Pyriet en calciet, die zich vaak in kleine spleetjes in de kool afzetten (21), werden in dit geval verwijderd; waren de minerale bestanddeelen te innig met de kool vermengd, dan werd een ander monster genomen. Zoo werden monsters verkregen die 1 à 2% asch bevatten, waardoor de correcties overbodig werden.

TABEL 2.

VOLLEDIGE ANALYSE DER GLANSKOOLMONSTERS, UITGEDRUKT IN PROCENTEN

Glanskoolmonster uit laag	A	B	C	D	E	G	H	K	L	M	N ¹⁾	O ¹⁾
<i>Glanskoolmonster A.</i>												
Vluchtige stof op droog	{ 34,39 34,40	29,39 29,37	29,36 29,36	25,11 25,10	23,81 23,82	20,77 20,74	20,51 20,52	20,62 20,58	18,33 18,35	16,72 16,72	13,34	8,70
Vocht	{ 2,45 2,45	1,91 1,91	1,30 1,30	1,28 1,29	1,06 1,07	0,73 0,74	0,83 0,79	0,73 0,71	0,92 0,92	0,77 0,79	0,70	1,21
Asch	{ 1,14 1,14	1,22 1,22	1,00 1,01	1,58 1,58	1,64 1,62	1,10 1,14	1,14 1,16	0,88 0,88	0,90 0,94	0,80 0,80	3,35	2,88
Vluchtige stof op „reinkool” ..	34,8	29,7	29,7	25,5	24,2	21,0	20,8	20,8	18,5	16,8	13,8	8,9
Cal. bovenwaarde op reinkool {	8283 —	8489 8506	8606 —	8663 8669	8633 8630	8691 8670	8658 8661	8680 8692	8697 8685	8656 8662	8587	8504
<i>Glanskoolmonster B.</i>												
Koolstof	{ 81,6 81,8	84,4 84,2	86,4 86,4	86,2 86,2	86,2 86,3	88,0 87,7	89,0 89,2	88,6 88,4	89,8 89,8	89,6 89,2	89,8 89,8	90,0 89,8
Waterstof	{ 4,98 5,00	4,56 4,56	4,71 4,76	4,32 4,20	4,28 4,30	4,51 4,56	4,45 4,48	4,20 4,16	4,40 4,40	4,09 3,94	4,12 4,15	3,50 3,44
Stikstof	{ 1,72 1,72	1,78 —	1,70 1,66	1,75 1,73	1,80 1,78	1,80 1,80	1,75 1,76	1,73 1,75	1,60 1,61	1,69 1,75	1,77 1,79	1,58 1,60
Zwavel	0,74	0,92	0,86	1,19	1,00	0,78	0,75	0,69	0,81	0,76	0,87	0,80
Vocht ²⁾	2,19	0,76*	1,19	0,75*	0,66*	0,58*	0,76*	1,04*	1,02	0,95	1,62	1,91
Asch	0,7	0,3	1,0	1,1	1,6	1,2	0,7	0,7	0,6	0,7	1,1	1,3
Op asch- en vochtvrije kool:												
Koolstof	84,2	86,1	88,4	87,9	88,3	89,4	90,5	90,0	91,3	90,9	92,3	92,9
Waterstof	4,89	4,58	4,70	4,26	4,32	4,55	4,45	4,14	4,36	3,96	4,06	3,37
Stikstof	1,76	1,82	1,72	1,77	1,83	1,83	1,78	1,77	1,63	1,75	1,83	1,65
Zwavel	0,78	0,94	0,88	1,21	1,02	0,79	0,76	0,70	0,82	0,77	0,89	0,83
Zuurstof [100-(C+H+N+S)]	8,4	6,6	4,3	4,9	4,5	3,4	2,5	3,4	1,9	2,6	0,9	1,2

1) Glanskool uit magerkool.

2) De monsters met een * aangegeven waren onder koolzuur bewaard.

Het vochtgehalte van de kool is een arbitraire grootheid. Steenkool is colloidaal. In luchtdrogen toestand staat het bij de gebruikelijke bepalingwijzen ongeveer 1% vocht af. Door krachtiger maatregelen kan men er echter meer water uitdrijven b.v. door verhitten in een koolzuurstroom op 150° C. De grens tusschen vrij vocht en chemisch of fysisch „gebonden” water is niet scherp. De beste methode ter bepaling van een „vochtgehalte” is daarom die, waarbij temperatuur en waterdampspanning onder de drogende omstandigheden zijn vastgelegd. Voor de praktijk en in ieder geval voor de gebruikte steenkool voldoet $\frac{1}{2}$ uur drogen in een droogstoof op 105° C (22). Deze methode is bij het onderzoek van onze monsters toegepast.

4. *De analyse-resultaten.*

Tabel 2 geeft er een indruk van, hoe de verschillende kenmerken van de glanskool met de inkoling veranderen. Het gehalte aan „vluchtige stof” neemt bij voortschrijdende inkoling af en het koolstofgehalte neemt toe.

Opmerking verdient ook, dat het vochtgehalte (monster A) bij verdere inkoling afneemt. Dit wijst op een grotere dehydratatie bij voortgezette inkoling. De calorische bovenwaarde (berekend op droge aschvrije kool) vertoont een maximum voor de glanskool der esskolen.

Het waterstofgehalte verloopt aanvankelijk onregelmatig, doch neemt tenslotte bij verdere inkoling af. Eigenlijk was dit, gezien de breedte van den koolband, wel te verwachten.

Het stikstofgehalte blijft vrijwel over de geheele linie constant. Men zou hier een stijging verwachten, daar de inkoling onder afsplitsen van koolzuur en methaan plaats heeft. Het bewijst, dat ook stikstofhoudende verbindingen zich tijdens de inkoling moeten afsplitsen.

Het zwavelgehalte van de kool varieert van 0,7 tot 1,2. De totale zwavel is samengesteld uit zwavel van organische verbindingen en zwavel van anorganische verbindingen (met name Ca-sulfaat en pyriet). Deze resultaten zijn reeds lang bekend voor normale koolmonsters (23); zij zijn nu nog eens bevestigd door de glanskoolfractie uit de steenkool.

LITERATUUR.

1. F. V. TIDESWELL & R. V. WHEELER, J. Chem. Soc., 1925, **127**, 110.
2. W. FRANCIS & R. V. WHEELER, J. Chem. Soc. 1926, **129**, 1410.
3. F. HEATHCOAT & R. V. WHEELER, J. Chem. Soc., 1932, 2839.
4. W. FRANCIS, Coll. Guardian, 1933, **146**, 867.
5. H. G. A. HICKLING, Coll. Guardian, 1932, **144**, 401.
6. W. FRANCIS, Fuel 1932, **11**, 171.
7. A. M. WANDLESS & J. C. MACRAE, Fuel 1934, **13**, 4.
8. R. POTONIÉ & G. BOSENICK, Preuss. Geol. Landesanstalt, 1933, Heft 19.
9. H. G. A. HICKLING & C. E. MARSHALL, Coll. Guardian, 1933, **147**, 863.
10. O. C. RALSTON, Bur. of Mines, Techn. Paper 93, 1915.
11. C. A. SEYLER, Proc. S. Wales Inst. Eng. (1898-1900), **21**, 483; (1900-1902), **22**, 112; 1931, **47**, 557.
12. H. J. ROSE, Ind. Eng. Chem., 1934, **26**, 140.
13. K. Y. KING, Bull. Geol. Survey of China, 1933, no 21.
14. H. S. ROSE, Koppers Mitteilungen, 1928, **2**, 73.
15. Rijksinstituut voor Brandstoffeneconomie (nog niet gepubliceerd).
16. H. TER MEULEN & J. HESLINGA, Nieuwe Methoden voor elementair analyse. Delft, 1930.
17. H. TER MEULEN, Rec., 1934, **53**, 118.
18. ESCHKA, Z. Anal. Chemie, 1874, **13**, 344.
19. H. TER MEULEN, Chemisch Weekblad, 1927, **24**, 205.
20. F. SCHUSTER, Gas Wasserfach, 1931, **74**, 629, Asche, Elementarzusammensetzung und Heizwert von Kohle (overzicht).
21. H. A. J. PIETERS & H. H. DUURENTIJD, Het Gas, 1934, **54**, 339.
22. H. A. J. PIETERS & H. KOOPMANS, Chem. Weekblad, 1932, **29**, 509.
23. W. FUCHS, Die Chemie der Kohle. Berlin 1931.

HOOFDSTUK III

THEORIEËN OVER HET COKESVORMINGSPROCES.

1. *Inleiding.*

Verhitting van gas- of cokeskool, afgesloten van de lucht, leidt tot ontleding van de kool, waarbij gassen en teerdampen ontwijken en een vast residu, de cokes, overblijft. In gasfabrieken wordt dit proces uitgevoerd met het oog op het te verkrijgen gas, dat wordt gedistribueerd, terwijl cokes en teer als bijproducten worden beschouwd. De steenkool, die hiertoe als grondstof dient, wordt in de eerste plaats beoordeeld naar de hoeveelheid en de hoedanigheid van het gas, dat er door destillatie uit wordt verkregen. De cokes, die gevormd wordt, is veelal bros en klein van stuk en dient o.a. als brandstof voor de ovens, waarin de destillatie geschiedt.

In cokesfabrieken daarentegen is de bereiding van cokes het hoofddoel; de steenkool wordt beoordeeld naar factoren, die met de cokesvorming samenhangen; gas en teer zijn nu bijproducten; de ovens worden met gas gestookt. Het doel is het verkrijgen van een homogene vaste cokes van groote hardheid. Daarvoor wordt de kool in gemalen toestand in de ovens gestort, hetgeen tevens te grooten druk op de ovenwanden voorkomt. De losse steenkoolkorrels bakken dan aan een tot groote stukken poreuze cokes.

Een goed begrip van dit cokesvormingsproces is van groot belang voor de praktijk. In Nederland alleen reeds wordt in de cokesfabrieken dagelijks 10.000 ton cokes gevormd. Bovendien wordt door een inzicht in het verloop der cokesvorming de mogelijkheid geopend om door bewust aan te brengen wijzi-

gingen in het proces, de kwaliteit van de cokes te verbeteren en kunnen de voorwaarden worden gevonden om, hetzij door veranderingen in de bereidingswijze, hetzij door mengen met andere koolsoorten, goede cokes te maken uit koolsoorten, die tot dusver voor dit doel minder geschikt werden bevonden.

Zeer vele organische verbindingen ontleden bij verhitting, een vast residu achterlatend. Voor verscheidene dezer verbindingen, die overigens geheel verschillende chemische eigenschappen kunnen hebben, is dit residu samengebakken en van een poreuze structuur (b.v. suiker, rubber, hars). Het ontstaan van zulk een cokesstructuur is derhalve niet afhankelijk van den chemischen aard der verhitte stoffen, maar een gevolg van toevallige omstandigheden bij de ontleding. Zoo is ook voor steenkool het feit, dat een bepaalde groep, de cokeskool, bij verhitting, een voor technische doeleinden bruikbare cokes geeft, een gevolg van zulke omstandigheden.

Voor de bestudeering van het cokesvormingsproces kan men zich derhalve uitsluitend bepalen bij de verschijnselen, die zich bij verhitting van kool voordoen.

Terwille van de historische volgorde vermelden wij eerst de resultaten, die het onderzoek der kool met organische vloeistoffen voor het inzicht in de cokesvorming hebben opgeleverd en de theorieën die hieruit zijn ontstaan.

2. *Theorieën over het cokesvormingsproces voortgekomen uit het onderzoek van steenkool met organische vloeistoffen.*

Als men steenkool met bepaalde organische vloeistoffen verhit, lost een gedeelte van de kool op onder vorming van een zeer donker gekleurde vloeistof. Voert men deze bewerking uit met een cokeskool, dan blijkt, dat het residu, dat na de extractie overblijft, bij verhitting geen samengebakken cokeskoekje meer geeft. Dit verschijnsel is aanleiding geweest tot een reeks van onderzoekingen over de cokesvorming.

FISCHER, BROCHE en STRAUCH (1) extraheerden steenkool met benzol bij 270° C (onder druk) en verkregen een residu (de zgn. restkool), dat bij verhitting niet meer tot cokes samenbakte. De benzolische oplossing goten zij uit in petroleum-

aether, hierbij vlokte een gedeelte uit, dat „Festbitumen” werd genoemd.

Nadat van het gedeelte, dat niet was uitgevlokt, de petroleum-aether en benzol waren afgedestilleerd, bleef een vloeibaar product over, dat „Oelbitumen” werd genoemd.

Werd nu de restkool in de verkregen verhouding met „Oelbitumen” vermengd, dan ontstond bij verhitten een samenbakken cokes, die echter niet stevig was. Dezelfde proef met „Festbitumen” uitgevoerd, leverde een goed gezwollen stevige cokes. Deze resultaten waren voor FISCHER voldoende om te concluderen, dat de bitumina de dragers der cokesvormende eigenschappen zijn, dat het „Festbitumen” het zwellen der kool en dat het „Oelbitumen” het bakken der kool veroorzaakt. De geschiktheid van een steenkoolsoort voor cokesvorming zou dus afhangen van het gehalte aan „Oel-” en „Festbitumen”, zoodat bijvoorbeeld om een goede cokeskool uit twee steenkoolsoorten samen te stellen men slechts zorg zou behoeven te dragen, dat in het mengsel voldoende „Oel-” en „Festbitumen” aanwezig zijn. De bitumina werken volgens deze voorstelling als bindmiddel voor de rest van de kool (bindmiddeltheorie).

In denzelfden tijd verscheen een publicatie van BONE (2) en medewerkers, waarin een gelijksoortig onderzoek wordt beschreven. De kool werd eveneens onder druk met benzol geëxtraheerd, waarna het extract met verschillende vloeistoffen in vier fracties werd gescheiden. Afwijkend van FISCHER's proefnemingen werden nu de „bitumina” met cokespoeder gemengd en verhit. Hierbij bleek, dat alleen de fractie, die met FISCHER's „Festbitumen” overeenkomt, in staat was met cokespoeder een samenhangend cokeskoekje te geven.

Dit is voor ons een bewijs, dat de restkool zich ten opzichte van de cokesvorming bij verhitting niet, zooals cokespoeder, als een inerte stof gedraagt. De medewerkers van FISCHER hebben verschillende malen dezen invloed van de restkool moeten toegeven, bijvoorbeeld bij een onderzoek van BROCHE en SCHMITZ (3):

Het verschil in cokesvorming tusschen glanskool en doffe kool bleek niet te kunnen worden teruggebracht tot een ver-

schil in bitumengehalte; de doffe kool bevatte zelfs meer bitumen. Bovendien bleek ten eerste, dat het mengsel van matkool-bitumen met glanskoolrest niet behoefde onder te doen voor het mengsel van glanskoolbitumen met dezelfde restkool en ten tweede, dat het glanskool-bitumen evenmin als het matkool-bitumen in staat was om met de matkoolrest een gezwollen cokes te geven.

Aan de beide stellingen van FISCHER betreffende de werking van „Oel-” en „Festbitumen” moest een derde stelling toegevoegd worden, nl. voor de vorming van cokes is het noodig, dat de restkool bij verhitting in de bitumineuze massa verweekt.

Hiermede is de bindmiddeltheorie — de theorie dat er een extraheerbare stof in de kool aanwezig is, die bij verhitting smelt en de overige koolbestanddeelen aan elkaar lijmt — vervallen en in principe aangenomen, dat de geheele kool bij de cokesvorming meewerkt.

Bij later uitgevoerde onderzoekingen bleek, dat de scheiding in „Oel-” en „Festbitumen” nog wel wat te wenschen had overgelaten (4). De hoeveelheid geëxtraheerde stof hangt af van extractie-temperatuur en extractie-tijd en van de korrelgrootte van de kool. Zeer fijn gemalen kool (zgn. μ -kool) gaf onder overigens gelijke omstandigheden een veel grootere hoeveelheid bitumina dan gewoonlijk was verkregen en een kleine wijziging in de gebruikelijke scheidingsmethode leidde tot geheel andere resultaten in de verhouding van „Oel-” en „Festbitumen”. Ge-deeltelijke hydroëring van bitumenvrije restkool voerde tot een nieuwe koolsoort, waaruit bij verhitting weer een cokeskoekje ontstond. FISCHER en medewerkers schreven dit toe aan het ontstaan van een „Pseudobitumen”, dat bij de cokesvorming de plaats der echte bitumina inneemt.

AGDE en VON LYNCKER (5) constateerden, dat de cokes, die ontstaat door verhitting van restkool met bitumen, niet zoo goed is als de cokes, die door verhitting van de oorspronkelijke kool ontstaat. Het cokesvormingsproces splitsen zij in twee verschijnselen: het bakken en het zwellen. Het bakken wordt volgens hen veroorzaakt door het destillatie-residu van ontledende teer en het zwellen door de gassen, die een uitweg zoeken uit de plastische kool.

WHEELER extraheert de kool door koken met pyridine; de restkool noemt hij de α -bestanddeelen. Het opgelost deel wordt na verwijderen

van de pyridine met chloroform uitgetrokken; onopgelost blijven daar-
bij de zgn. β -bestanddeelen; opgelost worden de γ -bestanddeelen.
Beze worden met petroleumaether, di-aethylaether en aceton nog weer
in γ_1 , γ_2 , γ_3 en γ_4 gescheiden.

COCKRAM en WHEELER (6) extraheerden de kool op deze
wijze en verhitten daarna de geëxtraheerde kool met de ver-
schillende extractiebestanddeelen.

De γ_1 - en γ_2 -bestanddeelen gaven bij verhitting met de
 α -bestanddeelen een cokes, de $\gamma_3 + \gamma_4$ -fractie echter niet.
Daarmee werden de cokes-vormende eigenschappen aan de
 γ_1 - en γ_2 -bestanddeelen toegeschreven.

Een dergelijk onderzoek verrichte BUNTE (7) met Duitse
kool. Hij kwam tot de conclusie dat juist β - en $\gamma_3 + \gamma_4$ -
bestanddeelen het bakkend vermogen van de kool en de sterkte
van de cokes bepalen en dat die eigenschappen door de γ_1 - en
 γ_2 -fracties werden versterkt. Men moet, zooals MOTT op-
merkt (8), deze tegenstrijdige resultaten niet al te serieus op-
nemen, daar in vele gevallen de gebruikte methode ter vast-
stelling van de cokesvormende eigenschappen alleen reeds
voor vele verschillen aansprakelijk is.

Het kwam echter meermalen voor, dat twee steenkoolsoor-
ten met eenzelfde gehalte aan γ -bestanddeelen zich bij de ver-
hitting geheel verschillend gedroegen. Gehalte en aard der
geëxtraheerde bestanddeelen bleken dus onvoldoende ter be-
oordeeling van een cokeskool.

Bovendien gaven de bestaande opvattingen geen voldoende
verklaring van den grooten invloed, die zelfs een geringe oxy-
datie op cokeskool uitoefent. Bij vele cokeskoolsoorten is een
geringe oxydatie, die in de elementair-samenstelling nog niet
tot uiting komt, reeds voldoende om het zwellen volledig te
verhinderen.

MOTT (9) had er reeds op gewezen, dat de bindmiddeltheo-
rieën wel wat eenzijdig waren en dat de restkool bij de cokes-
vorming grooten invloed uitoefende. Volgens hem moet de
restkool door de smeltende γ -bestanddeelen goed kunnen wor-
den bevochtigd, zal een homogene cokes ontstaan. Volgens
een algemeen verschijnsel in de organische scheikunde, dat
vaste stoffen het best door vloeistoffen worden bevochtigd,

indien deze gelijksoortige groepen bevatten, heeft ook deze bevochtiging het beste plaats, als het zuurstofgehalte van de α -fractie laag is. De α -fractie past zich dan het best aan bij de koolwaterstofnatuur van de γ -bestanddeelen. Het zuurstofgehalte van de α -fractie is daarom volgens MOTT een belangrijk gegeven. Hiermede is in overeenstemming, dat geoxydeerde kool niet meer zwelt en bakt. BARASH (10) schreef het bakken en zwellen toe aan de γ -bestanddeelen, onder medewerking van de β -bestanddeelen, maar betoogde, dat de aard van de α -bestanddeelen op de werking der β - en γ -componenten van grooten invloed is. Deze invloed is zoo groot, dat de aanwezige hoeveelheid der β - en γ -bestanddeelen daarbij vergeleken van ondergeschikt belang is. Absorbeeren de α -bestanddeelen veel vloeibare stoffen, dan heeft men te doen met een slechte cokeskool, absorbeeren zij weinig β - en γ -componenten, dan is de cokeskool goed. Oxydatie van de kool veroorzaakt een versterkte absorptie van de smeltende deelen door de α -fractie.

SCHLAPFER (11) splitste eenige steenkoolsoorten in α , β , γ_1 , γ_2 en γ_3 en concludeerde, dat het cokesvormingsproces niet aan bepaalde bestanddeelen was toe te schrijven, maar een gevolg was van de gezamenlijke werking van alle bestanddeelen. De α -bestanddeelen „quellen” volgens hem in de gesmolten γ -bestanddeelen. Een goede „Quellung” en een laag bitumengehalte kunnen tot eenzelfde resultaat leiden als veel bitumen met een geringe „Quellung” der α -bestanddeelen. Hij constateerde, dat de eigenschappen van een bepaalde steenkoolsoort verschilden van die van het mengsel der extractieproducten uit deze kool, dat in dezelfde verhouding was samengesteld, als waarin zij waren verkregen en dat mengsels van koolsoorten zich vaak geheel anders gedroegen dan men zou verwachten. Verder bleek, dat na verhitting van de kool de gehalten aan α -, β - en γ -bestanddeelen sterk veranderd waren. Een dergelijke verschuiving in de verhouding der bestanddeelen door verhitting werd ook geconstateerd door BUNTE, BRÜCKNER en SIMPSON (12).

WHEELER en WOOLHOUSE (13) geven als conclusie van een literatuuroverzicht over de cokesvorming, dat er geen direct

verband is tusschen een of andere extraheerbare stof en het bakkend vermogen.

SHIMMURA (14) schrijft na een onderzoek van 28 verschillende Japansche cokeskolen de cokesvormende eigenschappen hoofdzakelijk toe aan het zuurstofgehalte van de α -bestanddeelen en slechts in geringe mate aan de hoeveelheid aanwezige γ -bestanddeelen.

KESTER, SCHNEIDER en JUNG (15) komen na een zeer dege-lijk en omvangrijk onderzoek met 20 Amerikaansche steenkoolsoorten tot de conclusie, dat er geen verband bestaat tusschen de cokesvormende eigenschappen van de kool (of de eigenschappen van de gevormde cokes) en de resultaten der rationeele analyse of het gehalte aan γ -bestanddeelen, „Oel-” of „Festbitumen”.

Hoewel in ieder literatuuroverzicht (8, 13) vermeld staat, dat er „anderen” zijn, die de cokesvorming toeschrijven aan een bindmiddel, aan een „coking principle”, aan bitumina of andere cokesvormende bestanddeelen, blijkt toch wel, dat er niemand is, die daarin nog gelooft. De aanhangers van een bindmiddeltheorie zijn na verschillende onderzoekingen tot de overtuiging gekomen, dat de geheele kool aan de cokesvorming meewerkt en sommigen van hen zijn er toe overgegaan de kool in zijn geheel (zonder voorafgaande bewerking) te onderzoeken.

Wij moeten naar aanleiding van de bestudeering van de cokesvorming na extractie met oplosmiddelen nog even ingaan op de methoden, die hierbij worden gebruikt.

1e. In de eerste plaats moet er op gewezen worden, dat, althans aanvankelijk, de cokesvormende eigenschappen van een steenkool, een bestanddeel of een mengsel van beide, beoordeeld werden naar het cokeskoekje, dat er door verhitting uit kon worden gemaakt.

Deze methode van onderzoek wijkt echter zoo zeer af van het normale cokesovenbedrijf, dat de resultaten niet betrouwbaar [zijn. De hoofdzaak hiervan is de veel te groote verhittingssnelheid, die bij deze vercoekingsproeven optreedt.

De omstandigheden voor de vorming van een cokeskoekje worden door sneller verhitten gunstiger, zoodat de steenkoolsoorten, die eigenlijk reeds ongeschikt zijn voor de cokesbereiding, toch een goed gezwollen cokeskoekje geven. De proef is daarom ongeschikt voor de beoordeeling van grensgevallen (37).

2e. Steenkool is een colloïdale stof, opgebouwd uit groote molecul-complexen. Bij verhitten met organische vloeistoffen worden deze

geleidelijk afgebroken tot kleinere moleculen, die daarna „oplossen” d.w.z. gepeptiseerd of gedispergeerd worden.

Daarom hangt de hoeveelheid opgeloste stof zoo zeer af van factoren als extractie-tijd, temperatuur, korrelgrootte en physischen aard van het oplosmiddel (16, 17, 18, 19, 20 en 21).

Men kan zelfs, zooals uit de onderzoekingen van GILLET (38) is gebleken, als men de extractie telkens met een nieuwe hoeveelheid vloeistof voortzet, de geheele kool in gedispergeerden toestand brengen. Aanvankelijk dacht men, dat de stoffen, die door extractie uit de steenkool worden verkregen, een aparte groep vormen, geheel verschillend van de restkool in aard en eigenschappen.

Deze stoffen werden bitumina genoemd. De onderscheiding in bitumina en restkool is onjuist, daar stoffen, die tot nog toe steenkool-bitumina werden genoemd, in chemisch opzicht overeenkomen met de restkool. Mogelijk zal ver voortgezette extractie een scheiding te weeg brengen tusschen de „zichtbare plantenresten” en de homogene middenstof, daar de eerste meer weerstand bieden aan alle chemische agentia.¹⁾ Men mag dus niet, en uit de beschreven resultaten is dat reeds gebleken, de kool beschouwen als een mengsel van restkool en bitumen, of van α -, β - en γ -bestanddeelen en uit het gedrag van die bestanddeelen afzonderlijk of gemengd conclusies trekken over de eigenschappen van de kool.

Uit de eigenschappen van geëxtraheerde stoffen en extractie-residu's kan men niet tot een inzicht in het cokesvormingsproces komen. De juiste weg hiertoe is de steenkool te beschouwen als één geheel en met de geheele kool proeven te nemen.

Tot besluit van dit gedeelte citeeren wij een uitspraak van SEYLER (22) over deze kwestie:

“I do not deny that there is some relation between the amount of such extractable bodies and the caking properties, but this does not entitle these substances to be called the “cause of coking” or the “coking principle” any more than the hydrogen which is also related to the property. It is more profitable I think to turn to the question: How does coal behave when heated? In particular we should inquire what is the nature of the softening or melting which takes place when coal is coked.”

¹⁾ Voorstel van PROF. DR. W. J. JONGMANS.

3. *Theorieën over de cokesvorming voortgekomen uit het onderzoek der verschijnselen, die zich bij verhitting van de steenkool voordoen (smelttheorie).*

Een beschrijving van de verschijnselen, die zich bij verhitting van de kool voordoen, werd gegeven door AUDIBERT en medewerkers (23, 24, 25, 26), nadat CHARPY en DURAND (27) reeds de aandacht op het smelten van kool bij verhitting hadden gevestigd. AUDIBERT stelde vast, dat de kool bij ongeveer 350° C begint te verweken, waarbij een gedeelte van de koolmassa smelt. Bij verhooging van de temperatuur smelt de massa verder, wordt minder visqueus en bereikt tenslotte een minimum in viscositeit. Want tegelijkertijd vindt een ontleding van de gesmolten kool plaats in gas en teer, die ontsnappen en een vast vercoingsresidu, dat overblijft. Hierdoor verstijft de massa weer.

Het verloop der viscositeit heeft dus de vorm van de letter V. De stijging valt bij 425 à 450° C.

De ontwikkeling van gas en teerdampen in de visqueuse koolmassa heeft een zwelling van deze massa tengevolge en veroorzaakt daarmee de poreuze structuur van de cokes.

De grootte van de poriën en daarmee de sterkte van de cokes hangt volgens AUDIBERT af van de vloeibaarheid, die de koolmassa bereikt. Naarmate de steenkool meer vloeibaar is, is de weerstand kleiner; daardoor blijven de gasbellen kleiner en is de cokes sterker.

De ligging der vloeibaarheidskromme hangt weer sterk af van de snelheid, waarmee de kool wordt verhit. Vergroting van de verhittingsnelheid brengt een vergroting van de vloeibaarheid met zich mee. De beschreven verschijnselen doen zich ook voor, als men de temperatuur op voldoende hoogte constant houdt.

Een bewijs voor de opvatting, dat de kool bij verhitting in haar geheel smelt, werd geleverd door de resultaten van het microscopisch onderzoek der cokeskoekjes in een verschillend stadium van vorming (24, 26). Het bleek bij dit onderzoek, dat de kool geheel was vervloeid.

DAVIES en WHEELER bestrijden AUDIBERT's interpretatie

van het microscopisch beeld der cokeskoekjes, met er op te wijzen, dat de kool door het polijsten is vervloeid, maar AUDIBERT spreekt deze bewering tegen (28). De foto's, die AUDIBERT er van geeft, zijn een overtuigend bewijs voor de juistheid van zijn opvattingen (24, 26).

SEYLER (29) wijst er op, dat steenkool bij verhitting een plastische massa vormt, die geheel de plasticiteitswetten volgt. De kool verweekt alleen, indien de druk een bepaalde grenswaarde overschrijdt. Deze grenswaarde is afhankelijk van de temperatuur en verloopt hiermee zeer gelijkmatig. Bij een bepaalden druk is het verweekingspunt voor iedere steenkoolsoort constant en een kenmerk voor de kool. Hoe lager het verweekingspunt van de kool ligt, des te beter is volgens SEYLER de cokeskool. Ook in de praktijk is gebleken, dat er eenige druk (de zweldruk) noodig is om een stevige cokes te verkrijgen.

MOTT en medewerkers (30) maken onderscheid tusschen primaire en secundaire plasticiteit. De eerste treedt op, als de afzonderlijke koolkorrels zijn verweekt. Zijn deze tegen elkaar gezwollen, dan is er geen verschil meer tusschen de vroegere holruimten tusschen de koolkorrels en de ontstane holruimten binnen in de korrels. De kool zwelt dan op als één massa, de periode van secundaire plasticiteit is ingetreden.

De verweekingstemperatuur, waarbij de primaire plasticiteit optreedt, is volgens hun onderzoekingen afhankelijk van den druk, indien deze kleiner is dan 50 lbs/□ inch en sterk afhankelijk van de verhittingssnelheid. De temperatuur, waarbij de kool begint te zwellen (het gebied der secundaire plasticiteit) is onafhankelijk van den druk en in geringe mate van de verhittingssnelheid. Door de oppervlaktespanning in de verweekte kool smelten de deeltjes samen.

STADNIKOW (31) wijst er op, dat steenkool bestaat uit een mengsel van organische stoffen, die bij verhitting elkaars smeltpunt beïnvloeden en bij smelten in elkaar oplossen. De onderlinge ligging van smeltpunt en ontledingspunt beheerschen volgens hem de cokesvorming. Heeft de ontleding plaats na het smelten, dan treedt de gasontwikkeling op in een plastische massa en veroorzaakt daardoor de zwelling, die noodig is voor de cokesvorming.

Heeft daarentegen ontleding plaats, voordat de kool kan verweken, dan is er geen gelegenheid tot de vorming van een plastische massa.

Deze opvatting over de cokesvorming vindt vele aanhangers, hoewel de verschillende onderzoekers telkens andere bewoordingen gebruiken om dezelfde idee uit te drukken.

Zoo spreekt BUNTE (32) van drie zônes: een verweekingszône, een verstijvingszône en een halfcokeszône.

Treedt de sterke gasontwikkeling, door de ontleding der stoffen veroorzaakt, op in de eerste zône, dan wordt de ontstane cokes door te groote zwelling zeer poreus. Sterke gasontwikkeling in de tweede zône veroorzaakt een weinig poreuze, zeer sterke cokes; sterke gasontwikkeling in de laatste zône veroorzaakt krimpen van de vaste massa, waardoor scheuren ontstaan, die aanleiding kunnen geven tot breken in kleine stukken.

Deze opvattingen over de cokesvorming zijn meer een beschrijving dan een verklaring. De groote invloed van een geringe oxydatie wordt hierbij niet verklaard.

Een goed begrip van de cokesvorming uit steenkool door verhitting kan worden verkregen door een nauwkeurige waarneming der verschijnselen, die zich hierbij voordoen. Deze verschijnselen zijn:

1e. Een gedeeltelijk smelten en daarbij plastisch worden van de kool.

2e. Een daaropvolgend ontleden van de koolbestanddeelen, gepaard gaande met ontwikkeling van gassen en dampen, waardoor de kool zwelt.

3e. Een verstijving der opgezwollen massa tot halfcokes.

4e. Een ontgassing en een krimpen bij den overgang van halfcokes naar cokes.

Bij de waarneming dezer verschijnselen bedient men zich van verschillende toestellen:

1e. Een toestel, dat de verweeking en zwelling van de kool registreert.

2e. Een toestel ter bepaling van de plasticiteit, die de kool bereikt.

3e. Een toestel waarmee het gewichtsverlies van de kool bij

verhitting kan worden bepaald. Soms bepaalt men ook het volume van het ontwijkende gas.

Al deze apparaten zijn voorzien van een thermometer (in den regel thermo-element en milli-voltmeter) en bij alle kan de verhittingsnelheid geregeld worden.

In de Engelsche literatuur wordt onderscheid gemaakt tusschen de cokesvorming in de praktijk en de cokesvorming bij proeven in het laboratorium. Dit onderscheid wordt uitgedrukt met de woorden "to coke" en "to cake". De "coking properties" van een kool zijn de cokesvormende eigenschappen in de praktijk, de "caking properties" zijn de kenmerken, die uit laboratoriumproeven voortvloeien. Daar het cokesvormingsproces sterk afhangt van de omstandigheden, waaronder het verloopt, heeft deze onderscheiding wel nut. Wij zijn echter van meening, dat een goede bestudeering van de "caking properties" van een cokeskool tot een oordeel over haar "coking properties" moet leiden.

4. *Vitriet als cokesvormende stof.*

Enkele onderzoekers hebben een verhittingsmicroscop geconstrueerd, waarmede zij in staat zijn de verschijnselen bij de verhitting van kool microscopisch te volgen (35).

Anderen onderzoeken cokeskoekjes of koolstukjes uit de verschillende verhittingsstadia na afkoelen, verstevigen, slijpen en polijsten onder het microscoop. Deze methode stelt ons in staat de cokesvorming uit elk der petrografische steenkoolbestanddeelen te bestudeeren. Vooral bij de onderzoekingen, waarbij de kool als een geheel werd beschouwd en dus ook van de geheele kool werd uitgegaan, is tot nog toe weinig rekening gehouden met het gedrag der petrografische bestanddeelen afzonderlijk. Wel zijn er in de literatuur vele aanwijzingen, dat de vitriet der cokeskolen de eigenlijke drager der cokesvormende eigenschappen is (33), hetgeen dus beteekent, dat vitriet bij verhitting smelt en plastisch wordt, onder gasontwikkeling opzwellt en daarna verstijft.

Hiermede is in overeenstemming de waarneming van DUPARQUE, dat Fransche cokeskool bijna altijd van lignitischen oorsprong en dus rijk is aan vitriet (34).

De „zichtbare plantenresten" smelten niet (35). Fusiet blijft na verhitting als een los poeder achter (33).

Daar vitriet de verschijnselen bij de cokesvorming het beste vertoont, is dit het aangewezen bestanddeel om deze verschijnselen te bestudeeren en dit is de derde reden, waarom bij dit onderzoek over de cokesvorming van *glanskoolmonsters* werd uitgegaan. Ook voor een onderzoek over de cokesvorming is vitriet de beste vertegenwoordiger van de steenkool.

LITERATUUR.

1. F. FISCHER, H. BROCHE & J. STRAUCH, *Brennstoffchemie*, 1924, 5, 299; 1925, 6, 33, 349. Ueber die Bestandteile der Steinkohlenbitumina und die Rolle der Einzelnen für das Backen und Blähen der Steinkohlen.
2. W. A. BONE, A. R. PEARSON & R. QUARENDON, *Proc. Roy. Soc.*, 1924, A 105, 608. The extraction of coals by benzene under pressure.
W. A. BONE, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1925, 44, 291.
3. H. BROCHE & H. SCHMITZ, *Brennstoffchemie*, 1932, 13, 81. Beitrag zur Frage des Backens und Blähens der Steinkohle: Die Bitumina der Gefügeb Bestandteile Glanzkohle und Mattkohle.
4. F. FISCHER, K. PETERS & W. CREMER, *Brennstoffchemie*, 1933, 14, 181.
K. PETERS & W. CREMER, *Brennstoffchemie*, 1933, 14, 445.
5. G. AGDE & L. v. LYNCKER, *Die Vorgänge bei der Stuckkoks-bildung*. Halle, 1930.
6. C. COCKRAM & R. V. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 1927, 700. The resolution of coal by means of solvents.
7. K. BUNTE, *Fuel* 1932, 11, 400. The influence of bitumen on the coking capacity of coal and coal mixtures.
8. R. A. MOTT, *Fuel* 1933, 12, 412. Studies in coke formations XI. The formation of coke.
9. R. A. MOTT, *Fuel* 1925, 4, 467. Coking process. Theory of coking.
10. BARASH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1929, 48, 174. The coking of coal.
11. E. SCHLÄFFER, *Denkschrift 50 j. Best. E. Mat. Prüf. Anstalt E. T. H. Zürich* 1931. Studien über den Verkokungsvorgang unter besondern Berücksichtigung chemischer Gesichtspunkte.
12. K. BUNTE, H. BRÜCKNER & H. G. SIMPSON, *Fuel* 1933, 12, 222. Changes in the constitution and the caking power of coal during heating to the plastic stage.
13. R. V. WHEELER & T. G. WOOLHOUSE, *Fuel* 1932, 11, 44. Effect of oxidation on coking properties of coal.
14. T. SHIMMURA, *Fuel* 1933, 12, 204. The caking constituents and the coking property of coal.
15. E. B. KESTER, E. J. SCHNEIDER & F. W. JUNG, *Ind. Eng. Chem.*, 1934, An. Ed. 6, 98. Significance of solvent extraction and rational analysis in coal carbonisation.

16. E. B. KESTER, *Fuel* 1931, **10**, 277. The significance of solvent analysis as applied to coal.
17. PAW & WITHROW, *Fuel* 1931, **10**, 44. Action of various solvents on coal.
18. L. CRUSSARD, *Fuel* 1934, **13**, 16. The constitution of coal.
19. J. M. PERTIERRA, *Fuel* 1934, **13**, 23. The colloidal solution of coal.
20. H. H. LOWRY, *Ind. & Eng. Chem.*, 1934, **26**, 133. The chemical coal.
21. D. J. W. KREULEN, *Chemisch Weekblad* 1934, **31**, 104. Steenkool en steenkoolbitumina.
22. C. A. SEYLER, *Proc. South Wales Inst. Eng.*, 1931, **47**, 583.
23. E. AUDIBERT, The transient fusion of coal. *Fuel* 1926, **5**, 229.
24. E. AUDIBERT & L. DELMAS, The mechanism of coking. *Fuel* 1927, **6**, 131, 182.
25. E. AUDIBERT, A contribution to the study of the mechanism of the carbonisation of coal. *Fuel* 1929, **8**, 225.
26. E. AUDIBERT & L. DELMAS, *Chimie et Ind.*, 1927, **17**, 355, 707. Contribution à l'étude du mécanisme de la transformation de la houille en coke.
27. G. CHARPY & J. DURAND, *Compt. Rend.*, 1920, **171**, 1358.
28. R. G. DAVIES & R. V. WHEELER, *Fuel* 1931, **10**, 100.
E. AUDIBERT, *Fuel* 1931, **10**, 189. The melting of coal during coke formation.
29. C. A. SEYLER, *Coll. Guardian* 1931, **142**, 488, 577. Plasticity and the theory of coking.
30. L. BURDEKIN & R. A. MOTT, *Fuel* 1933, **12**, 232. Studies in coke formation IV.
R. G. DAVIES & R. A. MOTT, *Fuel* 1933, **12**, 330. Idem V.
31. G. L. STADNIKOW, *Proc. Int. Conf. Bit. coals. Pittsburg* 1931, pg. 674. Fusibility and caking of bituminous coals.
32. K. BUNTE, H. BRÜCKNER & W. LUDEWIG, *Versuchungsanordnung zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und der Koksbildung. Glückauf* 1933, **69**, 765.
33. H. HOCK & F. L. KÜHLWEIN, *Glückauf* 1930, **66**, 389; 1931, **67**, 1189. Gefügezusammensetzung, Inkohlung und Verkokbarkeit der Steinkohle.
LEHMAN & HOFFMANN, **I**, 25.
E. HOFFMANN & A. JENKNER, *Brennstoffchemie*, 1932, **13**, 181. Beitrag zur Kenntnis der Glanzkohlen.
H. BROCHE & H. NEDELMANN, *Glückauf*, 1932, **68**, 769. Einfluss der Gefügeb Bestandteile auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Koks und Schwelkoks.
M. LEGRAYE, *Revue universelle des mines etc.*, 1932, **7**, 191. Considérations générales sur les résultats actuels de l'étude des constituants de la houille et de leurs propriétés.
34. C. C. WANG, *Contr. Sin Yan Fuel Lab.*, 1933, no 11. Micro-structure of Tzuhsiam coals and its bearing on coking property.
35. A. DUPARQUE, **I**, 30 en 31.
35. H. A. J. PIETERS & H. KOOPMANS, *Het Gas*, 1932, **52**, 478. Over het verweeken van steenkolen bij verhitting.

36. E. BERL & H. SCHILDWÄCHTER, *Brennstoffchemie*, 1928, **9**, 159. Ueber die Verwendung des Erhitzungsmikroskopes von Endell zur Untersuchung fester Brennstoffe.
E. TERRES & O. REINECKE, *Z. f. Angew. Chemie*, 1932, **45**, 715. Mikroskopische Untersuchung des Verkokungsvorganges.
K. GIESELER, *Glückauf*, 1933, **69**, 604. Untersuchungen über die Vorgänge beim Erhitzen von Steinkohle.
R. THIESSEN & G. C. SPRUNK, *Fuel* 1934, **13**, 116. The effect of heat on coal as revealed by the microscope.
A. GILLET, E. GRANDY & W. DELAUDE, *Chimie et Industrie*, 1934, **31**, no spec., 286 S. Application du microfour D'Endell-Berl à l'étude des houilles.
37. K. DREES & G. KOWALSKI, *Gas und Wasserfach*, 1933, **76**, 653. Beitrag zur Beurteilung der Verkokungsfähigkeit von Koks-kohlen.
38. H. GILLET, *Chimie et Industrie*, 1934, **32**, 91 S. Etude de la désagrégation de la houille dans un dissolvant entre 200 et 400°C.

HOOFDSTUK IV

METHODEN VAN ONDERZOEK DER VERSCHIJNSELEN, DIE ZICH BIJ VERBITTING VAN STEENKOOL VOORDOEN.

De verschijnselen, die zich bij verbitting van steenkool voordoen zijn verweking, zwellling en verstijving.

Bij de constructie van de toestellen, waarmee deze verschijnselen worden onderzocht, moet men rekening houden met de volgende omstandigheden:

1e. De verbittingssnelheid van de kool heeft een belangrijken invloed op de ligging van enkele typische punten en op de mate van zwellling en verweking. Een eerste eisch voor de toestellen is dus een goede regeling van temperatuur en verbittingssnelheid. Hieraan wordt het beste voldaan door een electrischen oven met regelbaren weerstand. In toestellen, waarbij een gasbrander wordt gebruikt, ziet men in den regel van een constante verbittingssnelheid af en stelt den eisch, dat de temperatuur in een bepaalden tijd een bepaald eindpunt moet hebben bereikt. Zoolang de temperatuur nog geen 350° C is, heeft de verbittingssnelheid geen invloed, zoodat men tot deze temperatuur sneller kan verhitten.

2e. Steenkool is een slechte warmtegeleider. Wil men zeker zijn dat alle kool, die bij een proef gebruikt wordt de temperatuur heeft, die men meet, dan mag deze hoeveelheid niet groot zijn. De contactpunten van het thermo-element, waarmee de temperatuur wordt bepaald, moeten zoo dicht mogelijk bij de kool zijn geplaatst (een plaatsen in de kool is meestal onmogelijk, wegens de moeilijkheden, die daardoor voor de constructie

ontstaan) of met de kool in een geleidend (metalen) omhulsel zijn aangebracht.

3e. Vooral bij temperaturen boven 150° C wordt steenkool zeer gemakkelijk door lucht geoxydeerd. Een geringe oxydatie heeft grooten invloed op de mate van zwelling en verweking van de kool. Afsluiten met een laagje asbest of kiezelgoer, met een geperforeerd plaatje of een dekseltje is onvoldoende. Het is noodzakelijk met een koolzuur- of stikstofstroom oxydatie door de lucht uit te sluiten. Het gebruik van koolzuur geeft meer zekerheid door zijn grootere dichtheid.

1. *Toestellen ter bepaling van verweekingspunt en zwelling.*

LESSING (1) verhitte in een verticale kwartsbuis 1 gram steenkool, waarop een kleinere kwartsbuis was geplaatst, die de bewegingen van de kool volgde. Door vulling van de binnenbuis konden verschillende belastingen op de kool worden verkregen. De kwartsbuisjes waren in een derde kwartsbuis geplaatst, die met een platina-spiraal electrisch werd verwarmd. De geheele verhitting was in vijf tot zeven minuten beëindigd, de temperatuur werd niet gemeten.

CHARPY en DURAND (2) verhitten een briketje, uit poederkool geperst, in een glazen buis van iets grooteren diameter dan het briketje, door de buis in een bad van gesmolten lood te plaatsen. Krimpen en zwellen van het briketje werd door een stempel overgebracht. De temperatuur werd in het bad gemeten. Oxydatie treedt bij een briketje niet zoo gemakkelijk op als in los poeder.

AUDIBERT en DELMAS (3, 4) gebruikten hetzelfde toestel met eenige wijzigingen. Zij namen een ijzeren buis voor de kool, maten de temperatuur in een tweede buis, die dicht tegen de andere aan was geplaatst en voerden de proef op twee manieren uit:

1e. Met een constante hooge temperatuur van het bad.

2e. Met een constante verhittingssnelheid.

Het werk van AUDIBERT is op dezelfde wijze voortgezet door ARNU (5). De verhittingssnelheid bedraagt in zijn proeven 1° C per minuut. De buis heeft een diameter van 8 mm. ARNU

beschrijft uitgebreid de nauwkeurigheid en reproduceerbaarheid der bepaling en beveelt op grond van jarenlange ervaring de methode sterk aan ter onderzoek en beoordeeling van cokeskool.

In Duitschland werd het eerst een zwellingsstoestel geconstrueerd door KORTEN (6). 100 gram kool werden in een ijzeren kroes verhit met een gasbrander, de temperatuur werd niet gemeten; de steenkool was afgesloten met een geperforeerde schijf. Met behulp van een hefboom werden de bewegingen van het kooloppervlak overgebracht en met een pen geregistreerd. De belasting kon worden gevarieerd. De hoeveelheid steenkool is te groot en de verdere verhittingsomstandigheden zijn van dien aard, dat niet aan de op pag. 54 vermelde voorwaarden wordt voldaan. Dit kan ook gezegd worden van het toestel van KOPPERS (7).

Enkele toestellen, in de jaren 1928–1932 in Duitschland ontworpen, hebben ten doel den zweldruk te bepalen bij constant volume van de kool (8, 9, 10, 11). Deze bepalingen hebben technisch eenig belang, omdat zij iets leeren over de te verwachten druk op de ovenwanden, indien de onderzochte steenkoolsoorten in een oven worden verhit.

PIETERS (12) verhitte 3 gram kool in een kwartsbuis in een electrischen oven. De kwartsbuis heeft een tusschenschot, waaronder het thermo-element is geplaatst. De verhittingsnelheid bedraagt 3° C per minuut. De belasting van 1 kg per cm^2 wordt verkregen door een belaste hefboom, aan welks uiteinde een pen de beweging van de kool viermaal vergroot op een draaiende trommel registreert.

De verder in de literatuur beschreven toestellen zijn alle van ditzelfde LESSING-type (13, 14, 15, 16, 17). De verhitting geschiedt steeds electrisch met een snelheid van 1 tot 5° C per minuut. De maatregelen tegen oxydatie zijn veelal niet voldoende. De inrichting van MERTENS en MASSINON is daarbij vergeleken nog tamelijk primitief (18).

In figuur 5 is het toestel weergegeven, waarmede onze proefnemingen werden verricht.

3 gram kool (A) worden los in een korte kwartsbuis geschud en toegedekt met een schijfje asbestpapier. De buis is van

boven verwijd, om er later het cokeskoekje gemakkelijker uit te kunnen nemen. Op het asbestpapier worden achtereenvolgens geplaatst een stukje vuurvaste steen, een ijzeren staafje (B) en nog een stukje steen, waarop de stempel rust, die op een vierde van de lengte van den hefboom is aangebracht. Zoo

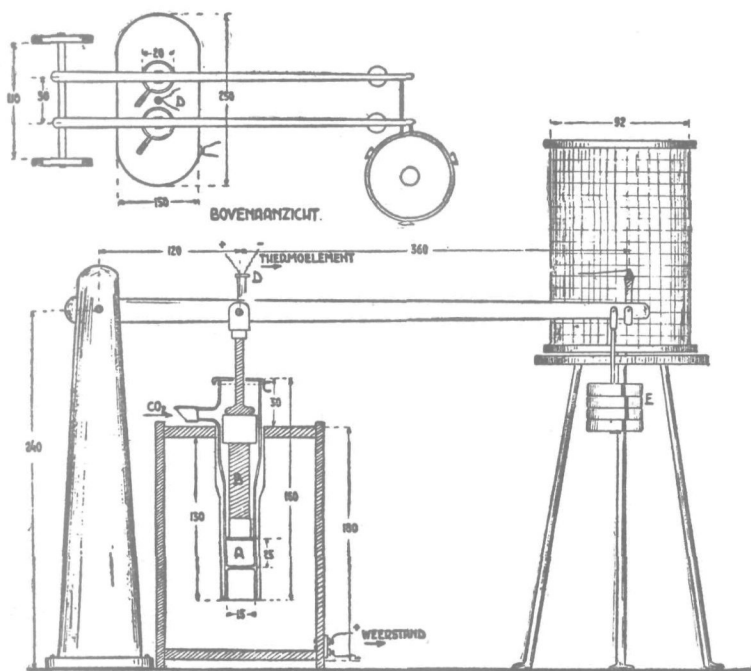


Fig. 5. Toestel voor de bepaling van de zwelkromme van kool.
(Beschrijving in den tekst.)

zijn twee buizen naast elkaar geplaatst in een electrisch verwarmd koperblok, waarin zich ook het thermo-element (D) bevindt. Met een regelbaren weerstand wordt de gewenschte verhittingssnelheid verkregen. Na eenige ervaring is men deze techniek voldoende meester. Ter contrôle van de temperatuurmeting werd een ander thermo-element in een van de kwartsbuizen in de kool geplaatst. Bij een verhittingssnelheid van 3° C per minuut bleek de afwijking slechts enkele graden te zijn.

Nadat al onze proeven waren genomen, vonden wij dat de luchtafsluiting niet voldoende was geweest. Daarom werden

zijbuisjes aangebracht, waarin tijdens de verhitting koolzuur wordt geleid. Het bleek, dat daardoor de mate van zwelling (de stijghoogte) werd vergroot, maar dat de begintemperatuur van verweeking en zwelling geen invloed van de oxydatie had ondervonden, zoodat de resultaten voor ons doel bruikbaar blijven.

2. *Toestellen ter bepaling van den graad van verweeking van steenkool bij verhitting.*

De methoden voor de bepaling van den graad van verweeking, die steenkool bij verhitting ondergaat, welke in de literatuur zijn beschreven, berusten op twee principes, te weten:

1. De meting van den weerstand, die een metalen pen of draad bij beweging door de kool ondervindt (19, 20, 21, 22, 23, 24, 25).

2. De meting van den weerstand, die een gasstroom ondervindt, wanneer hij gedwongen wordt door een koollaag te stroomen (26, 27, 28, 29).

Vooral tegen de laatste methode zijn verschillende belangrijke bezwaren aan te voeren. Men is het er niet over eens, wat er eigenlijk bij deze methode gemeten wordt, want het punt van den grootsten weerstand tegen gasdoorstromen komt niet overeen met die van de grootste vloeibaarheid van de kool, maar is het punt van het einde van den plastischen toestand (25, 30).

Twee andere bezwaren zijn, dat het doorstroomende gas vloeibare producten uit de kool meeneemt, waardoor het proces beïnvloed wordt (31) en voorts dat de verhittingssnelheid, die de meeste onderzoekers toepassen, veel te groot is.

De methoden volgens het eerst genoemde principe zijn onderhevig aan storingen als gevolg van de zwelling van de kool. Past men een belaste penetrometer toe, dan wordt deze bij de zwelling mee omhoog genomen, zoodat een extra druk noodig is om hem te doen inzinken. Hetzelfde bezwaar, hoewel in geringere mate, geldt ook voor het toestel van GREGER (19). Hierin wordt de snelheid gemeten, waarmee een metaaldraad, die om een koolbriketje is gelegd, zich onder invloed van een bepaalde trekkracht door het verhitte briketje beweegt. Door

Greger worden geen maatregelen tegen oxydatie genomen.

Het toestel ¹⁾, waarmee wij onze metingen verrichtten, is weergegeven in figuur 6.

In een ijzeren kroes B worden met behulp van den stempel B₁, 10 gram gepoederde kool (< 1 mm) met een druk van 200 kg/cm² geperst. De kool bevindt zich nu in een ringvormige

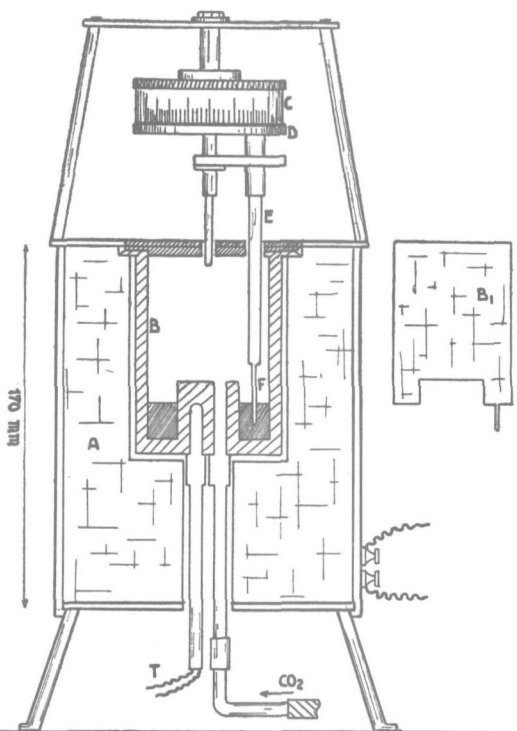


Fig. 6. Toestel voor de bepaling van de plasticiteit. (Beschrijving in den tekst.)

ruimte, waarvan de buitendiameter 40 mm en de binnendiameter 20 mm is. Nu worden twee buisjes onderin de kroes geschroefd, het eene voor het thermo-element en het ander voor het doorleiden van koolzuur. De kroes wordt in een electrischen oven (A) geplaatst, waarvan de temperatuurtoename met een weerstand geregeld kan worden. Op de kroes wordt een los deksel geplaatst, dat, bij het plaatsen van het bovenstuk C, D en E op den oven, centraal wordt vastgehouden door

¹⁾ Dit toestel werd grootendeels ontworpen door J. W. J. HOVERS.

een kleine pen. De naald F wordt in het gaatje gestoken, dat door den stempel B₁ reeds is gevormd. In den trommel C bevindt zich een spiraalveer, waarvan het eene uiteinde aan C en het andere aan de schijf D is bevestigd. C en D zijn draaibaar ten opzichte van de as en onderling alleen door de veer verbonden. Aan D is de pen E met de naald F bevestigd. Draait men C met de hand rechtsom en wordt D tegengehouden door de naald in de kool, dan wordt de veer gespannen. Is de kool

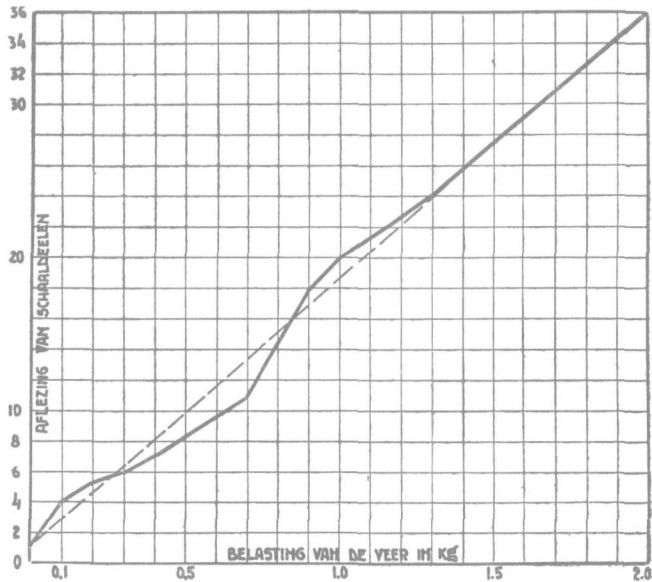


Fig. 7. Verband tusschen den uitslag en de spanning van de veer in het plasticiteitstoestel.

verweekt, dan beweegt de naald zich als gevolg van de spanning van de veer. Deze spanning kan op de trommel C afgelezen worden tegenover een pijl, die zich op de schijf D bevindt.

De metingen zijn reproduceerbaar tot op halve schaaldeelen. De trommel bevat 14 verdeelingen en kan ruim tweemaal geheel rondgedraaid worden. Het verband tusschen den uitslag op de schaal en de spanning van de veer in kg is weergegeven in figuur 7.

Vooraf tegen het einde van een meting moet men langzaam draaien tot op het moment, waarop de schijf zich gelijk met de trommel mee beweegt en leest dan den stand van de veer

af. Draait men sneller, dan kan de naald de beweging niet bijhouden; als nu de trommel wordt stil gehouden, draait de schijf langzaam bij tot ongeveer denzelfden stand.

Bij het begin en het einde der verweeking stuwt de naald wel eens wat kool voor zich uit. Dit blijkt uit de aflezing; de naald moet dan op een ander punt in de kool worden geplaatst. De naald laat in sterk plastische kool geen „spoor” achter. Het is geen bezwaar, dat de naald gedurende de geheele proef meer dan 360° ronddraait, wat juist bij die kool wel eens voorkomt. De temperatuurmeting heeft plaats in de ijzeren kern; bij een vergelijking van de aldus gemeten temperatuur en de temperatuur, die in de kool zelf heerscht, bleek, dat het verschil voor een verhittingsnelheid van 3° C per minuut maximaal 5° C bedraagt.

De swelling van de kool oefent geen invloed uit op het resultaat, daar de kool over het geheele oppervlak gelijktijdig verticaal opzwellt en de meting horizontaal geschiedt. De hoogtevermeerdering van de koolmassa heeft geen grooteren weerstand voor de horizontaal bewegende naald tengevolge, daar het overige volume door gassen wordt ingenomen.

3. Toestellen ter bepaling van de ontleding van steenkool bij verhitting.

Het opzwellen van steenkool bij verhitting wordt veroorzaakt door de ontledingsgassen, die door de plastische massa een uitweg zoeken. Wil men de snelheid van deze gasontwikkeling bepalen, dan moeten hieronder alle stoffen worden begrepen, die gasvormig zijn op het moment, dat zij uit de kool ontwijken, dat zijn gas, teer en water.

Bepaalt men het volume der ontwijkende gassen tijdens de verhitting van steenkool, dan worden teer- en waterdampen aan de waarneming onttrokken. De volumetrische bepaling, die door enkele onderzoekers voor dit doel wordt uitgevoerd (17, 26, 32), is daarom ongeschikt. Bepaalt men het gewichtsverlies van de kool tijdens de verhitting dan komt men dichter bij het gestelde doel. Hoewel het gewichtsverlies geen aanwijzing is voor het volume damp en gas, dat zich ontwikkelt,

geeft het toch het punt aan, waarop de ontleding van de kool begint en waarop deze maximaal is. Als gelukkige omstandigheid komt hierbij, dat in het stadium der cokesvorming de ontwikkeling van gassen (koolzuur, methaan en waterstof) slechts gering is, zoodat het gewichtsverlies grootendeels het gevolg is van het ontwijken van teerdampen (26, 40, 41).

De gravimetriscbe gasontwikkeling werd het eerst bepaald door AUDIBERT (33). Aan den arm van een balans hing een kwartsbuisje met een niet genoemde, maar, gezien de afmetingen van het toestel, kleine hoeveelheid kool in een electrischen oven, die van binnen met een koperen buis was bekleed om een zône van gelijke temperatuur te verkrijgen. Onder het kwartsbuisje bevond zich een thermo-element. Door den oven werd stikstof geleid. De verhittingsnelheid werd geregeld.

De overige in de literatuur beschreven continue apparaten berusten op ditzelfde systeem; zij verschillen in enkele kleinere details (17, 34, 35, 36, 42).

Ook op discontinue wijze kan het verloop der gasontwikkeling worden bepaald (37, 38, 39). De eenige goede werkwijze bij deze methode zou zijn met de vereischte verhittingsnelheid telkens tot een hoogere temperatuur te verhitten, daarbij steeds nieuwe monsters te gebruiken en deze daarna te wegen. Deze methode is zeer tijdroovend en wordt veelal niet gevolgd.

Het toestel, waarmee wij de ontleding der glanskool monsters bepaalden, is weergegeven in figuur 8. Het wijkt in enkele onderdeelen af van het toestel van AUDIBERT, maar berust op hetzelfde principe. De weging geschiedt aan den langen arm van een Mohrsche balans, waarmee een eenvoudiger werkwijze verkregen is. De oxydatie wordt verhinderd door een speciale constructie van het kwartsbuisje, dat uit vier deelen bestaat: een buisje, waarin 3 gram verpoederde kool wordt gebracht, hierin een geslepen hals van kwarts, met een zitting, waarin een geslepen stopje en bovenop nog een ingeslepen stop met opening voor het doorlaten van de gassen. Het ingeslepen stopje binnenin wordt door ontwijkende gassen opgelicht, maar verhindert de toetreding van lucht bij de kool. Het onderste buisje wordt vooraf met koolzuur gevuld. De oven is wijd en lang; dit waarborgt een gelijkmatige temperatuur in het

midden van den oven, die dicht onder het buisje met een thermo-element wordt gemeten. De verhittingsnelheid wordt met een weerstand geregeld.

Gedurende het verhitten wordt nu op bepaalde tijden het gewicht van de kool bepaald. Zet men de totale gewichtsvermindering tegen de temperatuur in een grafiek uit, dan krijgt men geen overzichtelijk beeld; men krijgt dit wel, indien men

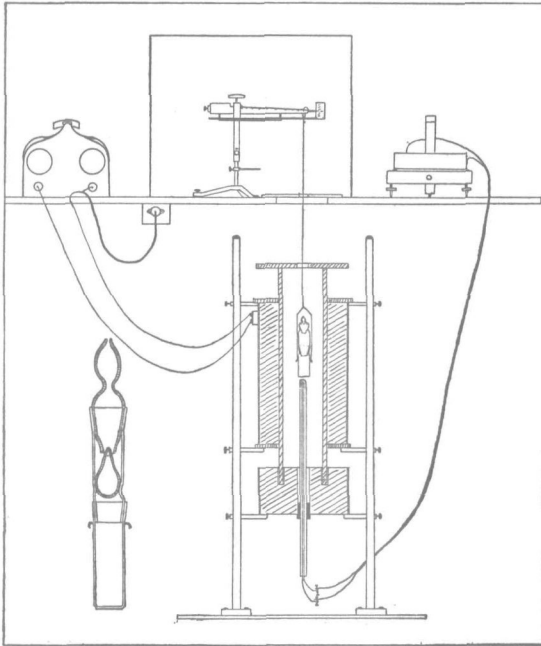


Fig. 8. Toestel voor de bepaling van de ontleding van steenkool.
(Beschrijving in den tekst.)

uit de verkregen grafiek de gewichtsvermindering over een bepaald temperatuurtraject afleidt. Dit is tevens tijdtraject (34). Hiervoor werd gekozen een temperatuurtraject van 10° C. Deze afgeleide kromme noemen wij de ontledingskromme van de steenkool.

Een nauwkeurige regeling van de verhittingsnelheid is vooral bij deze bepaling gewenscht. Een temperatuurstijging van 10° C moet in vijf minuten geschieden. Duurt zij langer, dan gaat de ontleding toch bijna onverminderd met dezelfde

snelheid voort, en ontwijkt er in het temperatuurtraject van 10°C te veel gas en damp. In het tegenovergestelde geval is het gewichtsverlies in het temperatuurtraject van 10°C te gering. Er zouden daardoor in de figuur afwijkingen ontstaan, die een gevolg zijn van een onregelmatige verhitting.

4. Een onderlinge vergelijking van zwelkromme, plasticiteits- en ontledingskromme is slechts dan mogelijk, indien de verhittingssnelheid bij alle proefnemingen dezelfde is. Voor ons onderzoek kozen wij een verhittingssnelheid van 2°C per minuut van 350°C af tot het einde der proef.

BUNTE (17) bereikt een onderlinge vergelijkbaarheid der verschillende verschijnselen door deze tegelijkertijd in eenzelfde oven te onderzoeken. De plasticiteit bepaalt hij daarbij volgens de onjuiste Foxwell methode.

Vele der beschreven methoden voor zwelling of plasticiteitsmeting zijn wel geschikt om er praktische conclusie's uit te trekken. Het verweekingspunt is b.v. reeds een belangrijk kenmerk voor een steenkoolsoort, terwijl het verloop der verweekings- en zwellingslijn voorspellingen omtrent het gedrag van de onderzochte steenkool in den oven toelaat. Voor een onderlinge vergelijking van alle verschijnselen ter beschrijving van het cokesvormingsproces voldoen zij echter meestal niet.

MOTT (25) constateert, dat de verschijnselen bij geheel andere temperaturen verlopen, indien men het volume van de kool bij de verhitting constant houdt. De zweldruk stijgt dan tot 50 kg/cm^2 en hooger, de sterke ontleding heeft plaats bij een temperatuur, die 50°C hooger ligt dan de temperatuur, waarbij de ontleding bij vrije uitzetting zou geschieden en is nu veel heviger. Hij betoogt daarom, dat een onderzoek naar de cokesvorming slechts dan waarde heeft, indien het volume van de kool bij de proefnemingen constant wordt gehouden, omdat het in den cokesoven ook constant is. Bij de uitvoering stuitte hij op onoverkomenlijke experimenteele bezwaren.

Dergelijke hooge zweldrukken zouden in de praktijk van het cokesovenbedrijf tot beschadiging van den cokesovenwand leiden. Ofschoon dit bij sterk zwellende steenkoolsoorten wel eens voorkomt kan het door bijzondere maatregelen worden tegengegaan. Maakt men nl. de korrelgrootte van de steenkool

gelijkmatiger (b.v. door fijnmalen), dan wordt de totale ruimte tusschen de korrels grooter, hetgeen aan een kleinere vuldichtheid wordt gemerkt. De kool heeft nu meer gelegenheid tot uitzetten. Bovendien verschillen de omstandigheden in den cokesoven in zooverre bij die van onze proeven, dat hierbij de geheele zwellende koolmassa met omgeving een bepaalde temperatuur heeft, terwijl in den oven een temperatuurverval heerscht, dat in de plastische zône het grootst is. Slechts een klein gedeelte van de ovenlading verkeert dus in den toestand van zwelling. Door de zwelling wordt de kool bovendien in gebieden van lagere temperatuur gedrukt.

Het lijkt ons om deze redenen geoorloofd de proefnemingen met vrij uitzettende steenkool te verrichten.

LITERATUUR.

1. R. LESSING, J. Soc. Chem. Ind., 1912, **31**, 465. A new apparatus for the coking test of coal.
2. Zie III, 27.
3. E. AUDIBERT, Rev. Ind. Min., 1926, **6**, 115. (Fuel 1926, **5**, 229) La fusion passagère de la houille.
4. E. AUDIBERT & L. DELMAS, Chimie et Industrie, 1927, **17**, 355. (Fuel 1927, **6**, 131, 182) Contribution à l'étude du mécanisme de la transformation de la Houille en Coke I.
5. CH. ARNU, Rev. Ind. Min. 1933, **13**, 155. La fusion de la houille. Chimie et Industrie, 1934, **32**, 276, 530. Etude de la fusion des houilles.
6. F. KORTEN, Glückauf, 1920, **56**, 652. Über Blähungserscheinungen bei Kokskohlen.
7. Kopper's Mitteilungen, 1930, **1**, 17.
8. P. DAMM, Glückauf, 1928, **64**, 1075.
9. E. HOFMEISTER, Glückauf 1930, **66**, 325.
10. BAUM & P. HEUSER, Glückauf 1930, **66**, 1497, 1538.
11. H. NEDELMANN, Brennstoffchemie, 1931, **12**, 42.
12. H. A. J. PIETERS, Rec. 1931, **50**, 851. Investigation on the caking-power and the swelling of coal.
13. E. SCHLÄPFER & F. MÜLLER, E. T. H. Zürich, Ber. no 55, 1931.
14. AKIRA SHIMOMURA, Fuel 1932, **11**, 340.
15. R. A. MOTT & R. V. WHEELER, Trans. Inst. Min. Eng., 1932-1933, **84**, 29.
16. R. G. DAVIES & R. A. MOTT, Fuel 1933, **12**, 294.
17. K. BUNTE, H. BRÜCKNER, W. LUDEWIG, Glückauf, 1933, **69**, 765. Versuchsordnung zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und der Koksbildung.

18. E. MERTENS & J. MASSINON, *Chimie et Industrie*, 1934, **31**, S. 336.
19. H. GREGER, Beiträge zur Kenntnis des Verkokungsvorganges von Steinkohlen. Diss. Freiberg, 1925.
20. P. DAMM, Glückauf, 1928, **64**, 1077.
21. G. AGDE & L. VON LYNCKER, *Brennstoffchemie*, 1929, **10**, 86. Apparat zur Ermittlung der Erweichungszone und Messung des Erweichungsgrades von Koks kohlen.
22. K. GIESELER, Glückauf, 1932, **68**, 1102; 1933, **69**, 604. Bestimmung der Erweichungszone von Kohlen.
23. J. D. DAVIES, *Ind. Eng. Chem. (An. Ed.)*, 1931, **3**, 43. The plastometer. A new instrument for measuring plastic properties of coal.
24. P. HEUSER, Glückauf, 1931, **67**, 432. Die Bestimmung des Erweichungspunktes von Steinkohlen.
25. R. G. DAVIES & R. A. MOTT, *Fuel* 1933, **12**, 371. Studies in coke formation X. The plasticity of coal.
26. G. E. FOXWELL, *Fuel* 1924, **3**, 122. The plastic state of coal.
27. T. E. LAYNG & W. S. HATHORNE, *J. Ind. Eng. Chem.*, 1925, **17**, 165.
28. P. SCHLÄPFER, E. T. H., Zürich Ber., no 55, 1931.
29. K. BUNTE, Glückauf, 1933, **69**, 765. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Verhaltens von Kohlen bei der Erweichung und der Koks bildung.
30. F. SCHIMMEL, *Brennstoffchemie*, 1929, **10**, 317. Über die vergleichende Messung des plastischen Zustandes von Kohle-Schmelzflüssen.
31. H. A. J. PIETERS, *Rec.*, 1931, **50**, 860. Investigation on the caking-power and the swelling of coal IV.
32. G. AGDE & L. V. LYNCKER, *Brennstoffchemie*, 1929, **10**, 89. Apparat und Methode zur Bestimmung des Gas bildungsverlaufes von Koks kohlen.
33. E. AUDIBERT & L. DELMAS, *Contribution à l'étude de mécanisme de la transformation de la houille en Coke II*. *Chimie et Industrie*, 1927, **17**, 707.
34. H. A. J. PIETERS, *Rec.*, 1931, **50**, 865.
35. E. HOFFMANN & A. JENKER, *Brennstoffchemie*, 1932, **13**, 181. Beitrag zur Kenntnis der Glanzkohlen.
36. P. DAMM, *Gas und Wasserfach*, 1934, **77**, 209. Die Chemie in der Gas- und Kokereiindustrie.
37. H. HOCK & F. L. KÜHLWEIN, Glückauf 1931, **67**, 1189.
38. R. KATWINKEL, Glückauf, 1932, **68**, 518.
39. D. J. W. KREULEN, *Chem. Weekblad*, 1933, **30**, 582.
40. R. HOLROYD & R. V. WHEELER, *Fuel* 1930, **9**, 40. The primary thermal decomposition of coal.
41. F. P. TIDESWELL & R. V. WHEELER, *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 619.
42. AKIRA SHIMOMURA, *Fuel* 1934, **13**, 262.

HOOFDSTUK V

A. ONDERZOEK DER VERSCHIJNSELEN, DIE ZICH VOORDOEN BIJ DE VERHITTING VAN GLANSKOOL.

1. *Zwelling der glanskool.*

Op de wijze, die in het vorige hoofdstuk werd beschreven (blz. 57), werden de zwelkrommen van de glanskoolmonsters opgenomen. De vorm dezer krommen (zie fig. 9) is bij alle

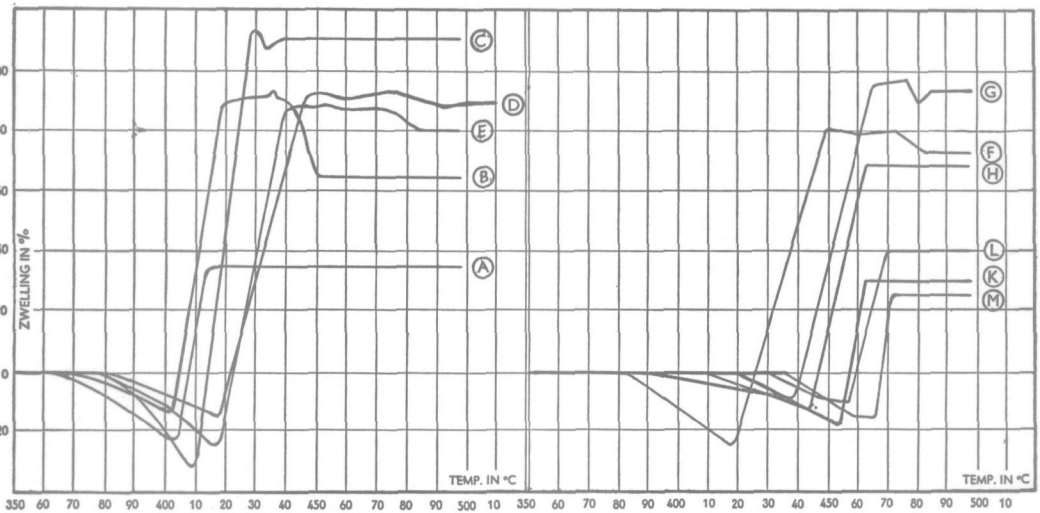


Fig. 9. Zwelkrommen der glanskoolmonsters. Verhittingssnelheid 2° C per minuut.
Belasting 1 kg/cm^2 . Korrelgrootte $< 1 \text{ mm}$.

glanskoolmonsters in hoofdtrekken dezelfde. Bij een bepaalde temperatuur treedt een verweeking van de kool op, waarbij de ruimten tusschen de korrels gevuld worden en de koolmassa slinkt, hetgeen kenbaar wordt aan het zakken van den hef-

boom. Nadat de temperatuur van de kool ongeveer 35° C gestegen is, komt plotseling aan de dalende beweging een einde en begint de hefboom te stijgen; de kool zwelt op.

Na eenigen tijd houdt de stijgende beweging op; meestal zakt de hefboom daarna nog wel eens iets naar beneden, soms blijft de zwelkromme van dit punt af horizontaal verlopen, om pas later bij het ontgassen van de halfcokes nog iets te zakken. Het punt, waar de stijgende beweging ophoudt, stelt niet de temperatuur voor, waarbij de kool verstijft. Op het hoogste punt in de zwelkromme is nl. een evenwicht ingetreden tusschen de uitwendige belasting en den zweldruk van de kool.

Deze belasting van 1 kg/cm² heeft geen invloed op de verwekkingstemperatuur, maar dient om de zwelhoogte te beperken, daar bij te groote zwelling de kool niet meer overal dezelfde temperatuur heeft. Soms, als de kool zeer plastisch wordt, zakt de stempel er door heen (zie bijvoorbeeld monster B).

In tabel 3 zijn de verschillende belangrijke temperaturen verzameld.

TABEL 3.
BELANGRIJKE PUNTEN DER ZWELKROMME.

Glanskool- monster van laag	Temperatuur in °C van			
	Verwekking	Stijging	Hoogste punt	Horizontaal verloop
A	363	403	415	415
B	368	402	420	450
C	376	408	430	440
D	380	416	440	502
E	378	416	446	483
F	382	417	450	483
G	391	438	465	485
H	410	444	463	463
K	420	453	463	463
L	430	455	470	470
M	436	466	471	471

Nemen wij als horizontale as een of ander kenmerk voor het inkolingsstadium, dat de steenkool der verschillende lagen

heeft bereikt en als verticale as de temperatuur, waarop de verschillende belangrijke punten vallen, dan kunnen wij alle krommen in één grafiek onderbrengen. Daarmede bereiken wij een overzichtelijk beeld van den invloed, die de inkoling op de ligging der belangrijke punten heeft.

Als kenmerk voor het inkolingsstadium hebben wij gekozen

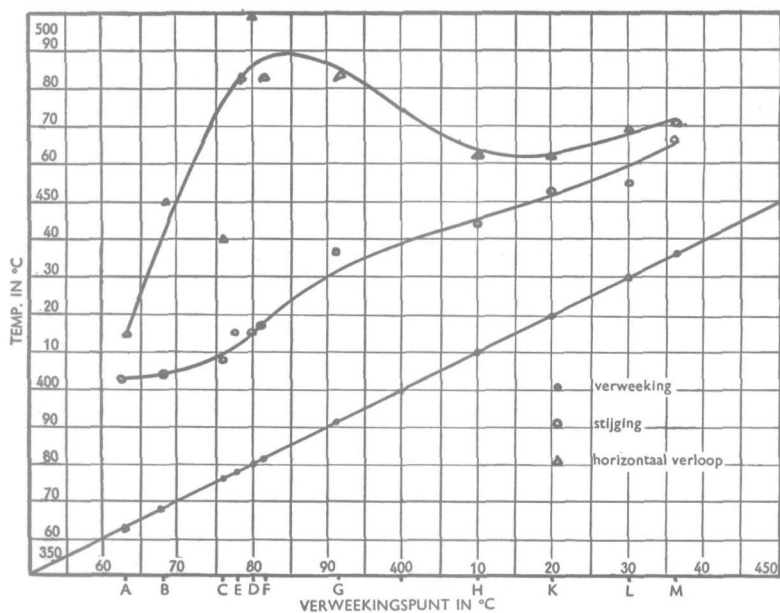


Fig. 10. Invloed van de inkoling op de typische punten der zwelkromme. (Afgeleid uit figuur 9).

het verweekingspunt, ten eerste, omdat het verweekingspunt voor verder ingekoelde lagen regelmatig toeneemt en ten tweede, omdat hiermee grafieken met het geringste aantal afwijkingen worden verkregen.

Andere inkolingskenmerken als „vluchtige stof”, koolstofgehalte of koolstof-waterstofverhouding waren minder regelmatig.

De grafiek, die op deze wijze wordt verkregen, is in fig. 10 weergegeven. De verweekingspunten liggen vanzelfsprekend op een rechte lijn. Door de temperaturen waarbij de zwellig

optreedt, kan een eenigszins gebogen lijn worden getrokken, die ongeveer evenwijdig loopt aan die van de verweekingspunten; het verweekingstraject blijft dus nagenoeg constant. Daar boven zijn de temperaturen uitgezet, waarbij de zwelkromme horizontaal gaat verlopen. Het verloop dezer lijn wordt begrijpelijk, als men de resultaten der plasticiteitsmetingen er mede vergelijkt. Wij zullen bij de bespreking daarvan op het verloop van deze lijn terugkomen (blz. 74).

Uit de figuren 9 en 10 ziet men, hoe het zwellingsproces bij toenemende inkoling van de kool bij hogere temperatuur verloopt en hoe daarbij de zwelling kleiner wordt. De glanskoolmonsters der lagen, die niet meer tot de cokeskolen worden gerekend, geven een zwelhoogte beneden 70% van de oorspronkelijke lengte van het koolzuiltje.

2. *De plasticiteit van de glanskool bij verhitting.*

De verweeking van steenkool bij verhitting is niet een gewoon smelten, maar is een geleidelijke overgang van vast naar vloeibaar. Deze overgang komt echter niet volkomen tot stand:

1e. doordat er steeds bestanddeelen in steenkool aanwezig zijn, die niet smelten.

2e. doordat de ontleding der organische stoffen plaats heeft, voordat de kool dusdanig verweekt is, dat men van een vloeistof zou kunnen spreken. AUDIBERT noemt daarom het smelten van kool: *La fusion „passagère” de la houille.*

Verweekte steenkool blijft dus steeds plastisch, d.w.z. er is minstens een zekere druk (de vloeigrens) noodig, om verweekte steenkool blijvend van vorm te doen veranderen, hoewel die druk betrekkelijk klein kan zijn. Men noemt deze verweekte toestand van de kool in de literatuur „de plastische toestand van de kool”. Hoe geringer de vloeigrens is, des te grooter is de plasticiteit (weekheid) van de kool.

De resultaten van de plasticiteitsmetingen der glanskoolmonsters zijn weergegeven in figuur 11. Men ziet, hoe de kool bij een bepaalde temperatuur verweekt, welke verweeking spoedig tot een minimum in de plasticiteit voert. Dit minimum blijft dan korteren of langeren tijd bestaan, waarna de plastische toestand weer even snel verdwijnt, als dat zij gekomen is.

Ook uit deze figuren blijkt, dat bij verdere inkoling het verweekingspunt toeneemt; maar bovendien zien wij eruit, dat de bereikte vloeibaarheid voor de cokeskolen van laag B tot

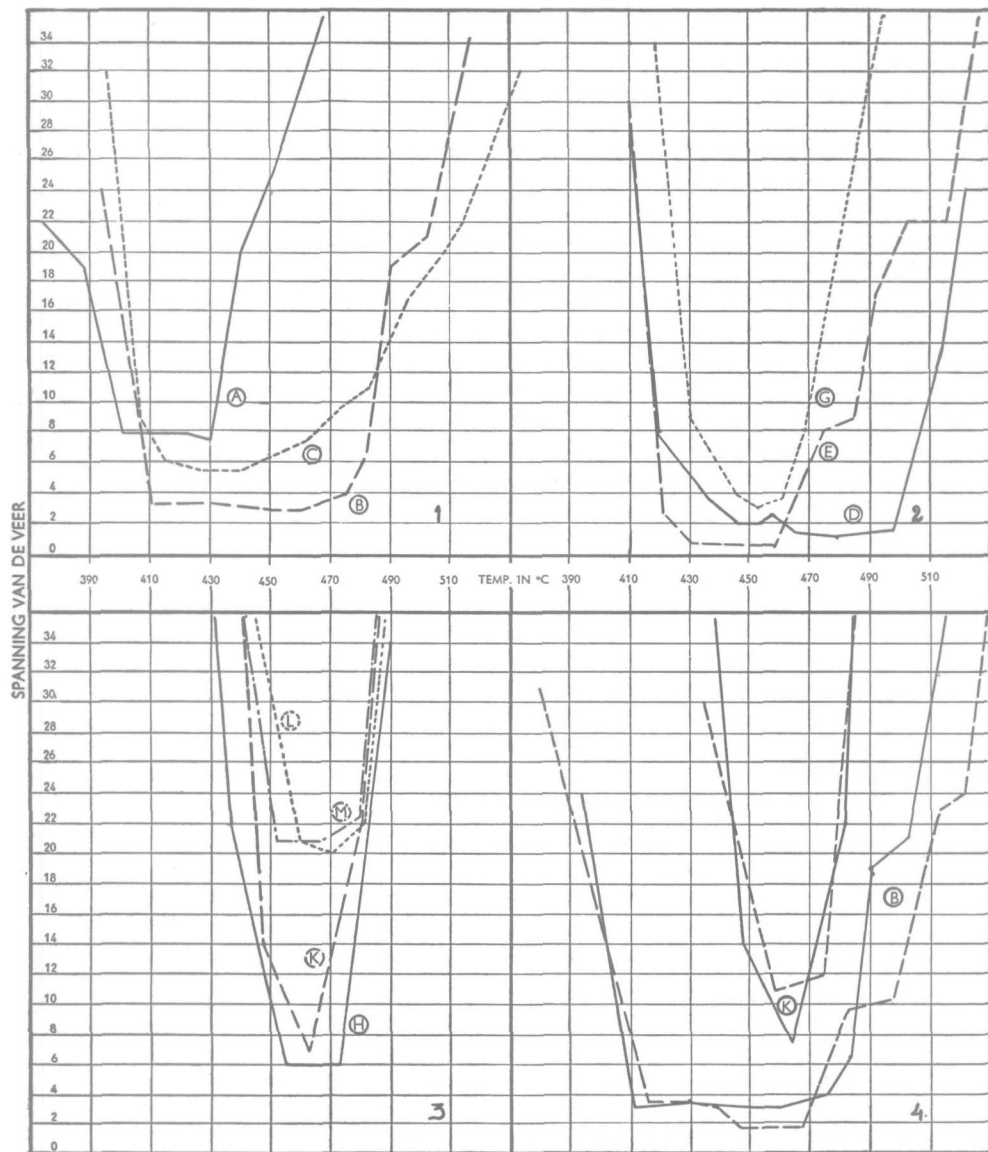


Fig. 11. Plasticiteitskrommen der glanskoolmonsters. Verhittings-
 snelheid 2° C per minuut. Korrelgrootte < 1 mm.
 In vak 4 enkele duplo-resultaten.

en met H grooter is dan voor de gaskool uit laag A en de esskolen van de lagen K, L en M. Bovendien bezitten vooral laag C, B en D een breed plastisch gebied. Dit wordt bij laag G reeds smaller. De plasticiteit der glanskolen uit laag L en M is

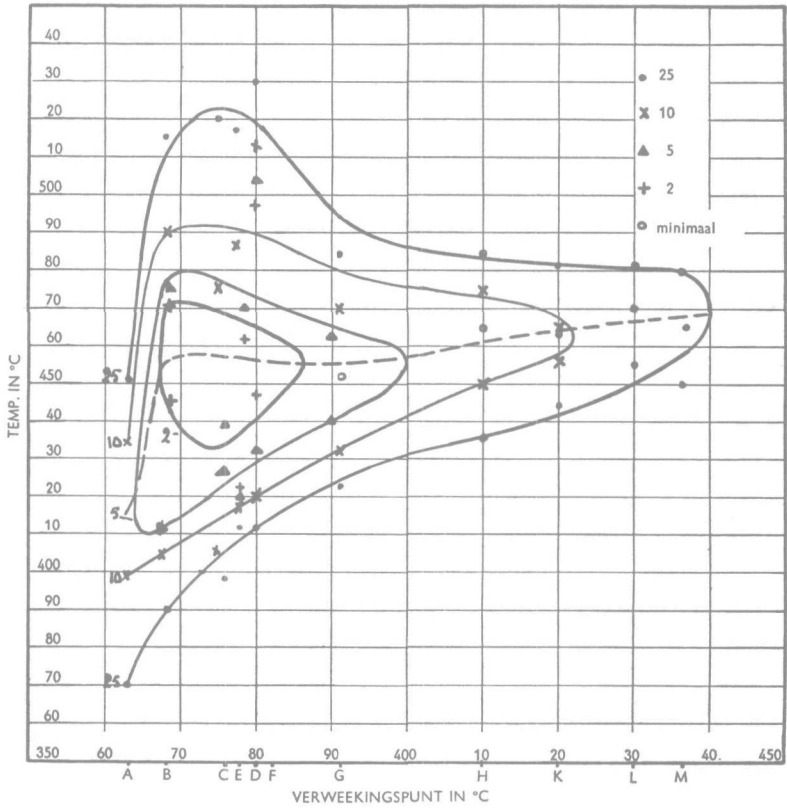


Fig. 12. Invloed van de inkoling op de plasticiteit (afgeleid uit figuur 11).

slechts even meetbaar en blijft aanmerkelijk hoger dan die van laag K.

In fig. 11 (4) zijn de duplo-metingen geteekend voor twee uiteenlopende lagen, waaruit de nauwkeurigheid der metingen af te leiden is. De overeenstemming is bevredigend.

De invloed van de inkoling op het verloop der plasticiteit blijkt beter uit figuur 12. Horizontaal is weer het verweekingspunt uitgezet als maat voor de inkoling. Vertikaal is een temperatuur geteekend. In de figuur zijn uiteengezet de temperaturen, waarvoor bij de verschillende monsters, de plasticiteit overeenkomt met een veerspanning van 25, 10, 5 en 2 schaaldeelen. Deze punten zijn daarna door vloeiende lijnen verbonden.

Figuur 12 is samengesteld uit de gegevens van tabel 4.

TABEL 4.

AFGELEIDE PUNTEN UIT DE PLASTICITEITSKROMME.

Glanskool- monster van laag	Temperatuur bij veerspanning								
	25	10	5	2	Veerspan- ning minimum	2	5	10	25
A	370	399	—	—	8	—	—	433	451
B	390	405	412	445	1,5	470	476	490	515
C	398	406	427	—	5,5	—	440	475	520
D	412	420	432	447	1	498	504	512	530
E	412	417	419	423	0,5	462	470	486	517
G	423	431	440	—	3	—	463	470	484
H	435	450	—	—	6	—	—	475	484
K	443	457	—	—	7	—	—	466	481
L	455	—	—	—	20	—	—	—	481
M	450	—	—	—	21	—	—	—	480

De grootste onderlinge afwijkingen liggen in het gebied der lagen C, D en E; de plastische toestand van de glanskool uit laag D houdt langer stand dan die van de andere glanskolen met eenzelfde verweekingspunt, terwijl de glanskool van laag E sneller verweekt dan die der beide andere lagen. Overigens liggen de punten regelmatig. De lijn, die de minima der plasticiteiten verbindt, is gestippeld.

Uit de figuur blijkt duidelijk, dat slechts een bepaalde groep in de reeks steenkoolsoorten, en wel de groep der cokeskolen, bij verhitting verweekt. Naar de zijde der gaskolen neemt de mate van verweeking af en eveneens naar de zijde der esskolen. Naar de zijde der gaskolen is de begrenzing meer abrupt dan

men zou verwachten. Dit is een gevolg van het feit, dat als inkolingskenmerk het verweekingspunt is genomen. Ware hiervoor het percentage vluchtige stof genomen, dan was de figuur naar links meer uitgerekt geworden, (zie tabel 2, blz. 36).

Wij zien, dat de aanwezigheid van een breed stijgingstraject in de zwelkromme van de lagen B tot en met G, waarvan op bladzijde 70 sprake was, in overeenstemming is met het breede gebied, dat in de plasticiteitsfiguur bij diezelfde lagen optreedt.

De vorm van de bovenste lijn in figuur 10 is daarmede verklaard.

3. *De ontleding der glanskool.*

In figuur 13 zijn de resultaten van de bepaling van het gewichtsverlies der glanskool tijdens de verhitting uitgezet. De horizontale as is de temperatuur-as (tevens tijd-as); verticaal is uitgezet de gewichtsvermindering, die de kool heeft ondergaan bij een stijging van 10° C in temperatuur. Hiervoor werden de trajecten 360° – 370° ; 370° – 380° , enz. genomen.

Zij komen overeen met een verhittingstijd van vijf minuten. Uit den vorm der ontledingskrommen blijkt, dat steeds een scherp maximum in de ontledingssnelheid aanwezig is, welk maximum bij verdere inkoling der kool naar hooger temperatuur verschuift. Het is het gebied, waarin de teerdampen uit de kool ontwijken. De koolmassa verstijft daardoor tot halfcokes. Het maximum ligt lager bij verdere inkoling der kool, hetgeen wijst op een geringere hoeveelheid teer bij de oudere koolsoorten. Op analoge wijze als bij de zwellings- en plasticiteit hebben wij ook den invloed van de inkoling op de ligging der ontledingskrommen doen uitkomen door deze in één figuur onder te brengen (figuur 14). Horizontaal is nogmaals het verweekingspunt uitgezet als inkolingskenmerk. Verticaal zijn voor ieder glanskoolmonster de temperaturen uitgezet, waarbij het gewichtsverlies over de laatste 10° C. temperatuurstijging 20, 40, 60 en 80 mg per 3 gram kool bedraagt. Men ziet, hoe bij verdere inkoling het gebied van sterke ontleding smaller wordt en in het algemeen naar hoogere temperatuur verschuift.

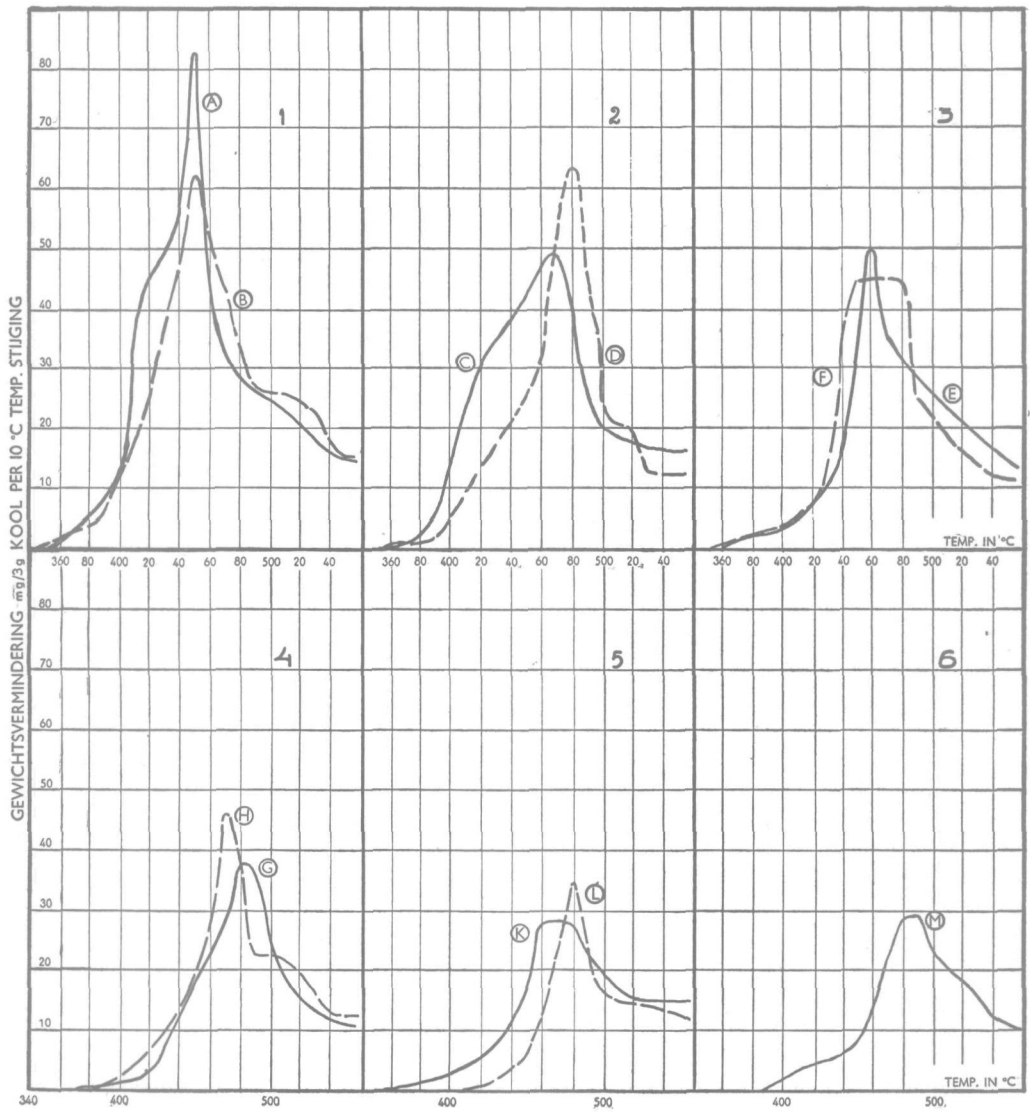


Fig. 13. Ontledingskrommen der glanskoolmonsters. Gewichtsverlies in mg van 3 g kool gedurende een temperatuurstijging van 10° C. Verhittingssnelheid 2° C per minuut. Korrelgrootte < 1 mm.

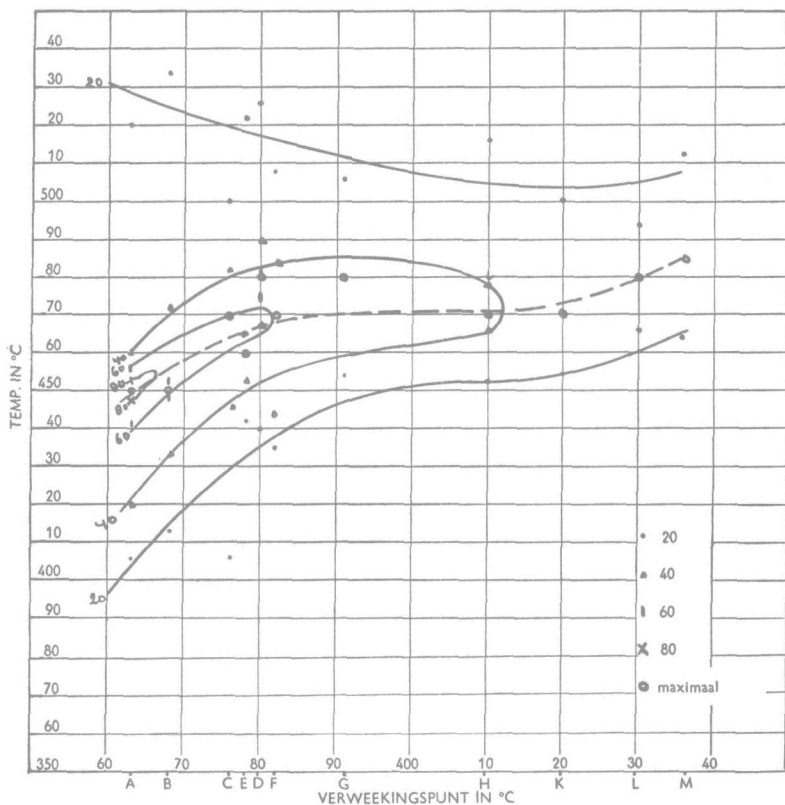


Fig. 14. Invloed van de inkoling op de ontleding der glanskoolmonsters. (Afgeleid uit figuur 13.)

Evenals bij de plasticiteitsfiguur wijkt ook nu laag E af, doordat de ontleding bij lagere temperatuur plaats heeft. Dit komt met de resultaten der plasticiteitsmeting overeen. De lijn van de maxima der ontledingskrommen is in het midden gestippeld.

De punten, waarmede figuur 14 is geteekend, zijn in tabel 5 verzameld.

TABEL 5.

AFGELEIDE PUNTEN UIT DE ONTLEDINGSKROMME.

Glans- kool- monster van laag	Temperatuur bij ontledingssnelheid in mg per 3 g kool per 10° C									
	20	40	60	80	Maximum		80	60	40	20
					temp.	snelh.				
A	406	420	441	448	450	82	453	457	460	520
B	413	433	448	—	450	62	—	453	472	534
C	406	445	—	—	470	50	—	—	482	500
D	440	468	476	—	480	63	—	483	490	526
E	442	453	—	—	460	50	—	—	465	522
F	435	444	—	—	470	45	—	—	484	508
G	454	—	—	—	480	37	—	—	—	506
H	452	466	—	—	470	46	—	—	478	516
K	454	—	—	—	470	28	—	—	—	500
L	466	—	—	—	480	35	—	—	—	494
M	464	—	—	—	485	29	—	—	—	512

4. *Bakkend vermogen en volume der cokeskoekjes (zweelgraad).*

De waarde van steenkool als cokeskool wordt in de praktijk mede beoordeeld met behulp van de twee volgende bepalingen.

1. De bepaling van het „bakkend vermogen”.

Van deze bepaling bestaan verschillende vormen van uitvoering, maar de meest toegepaste is die van CAMPREDON (2). Hierbij wordt ¹⁾ uitgezocht welk mengsel van fijn verpoederde kool (< 2500 mazen per cm²) met normaalzand (< 1600- > 2500), tezamen 25 gram wegend, bij verhitting in een porceleinen kroes — door deze zeven minuten in een oven met een temperatuur van 900° C te plaatsen — een zandgebakje geeft, dat nog juist een gewicht van 0,5 kg dragen kan.

Het „bakkend vermogen” is het getal, dat de verhouding van een gewichtshoeveelheid zand en kool in het critieke zandgebak aangeeft.

De verhittingssnelheid is te groot, dan dat wij deze proef kunnen gebruiken bij ons onderzoek. Toch is het bakkend vermogen van de meeste der glanskoolmonsters bepaald, daar wij daardoor in de gelegenheid zijn te laten zien, dat deze

¹⁾ De methode is eenigszins gewijzigd door het gebruik van een electrischen oven.

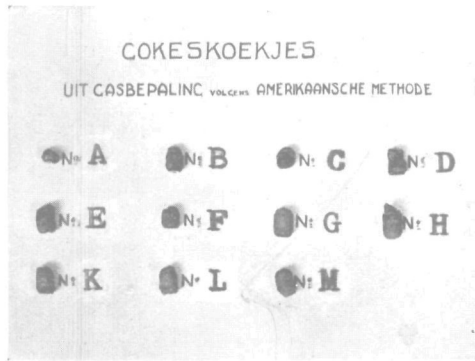


Foto 9. Cokeskoekjes der glanskoolmonsters.



Foto 10. Glanskool van laag D; 75 × vergroot.

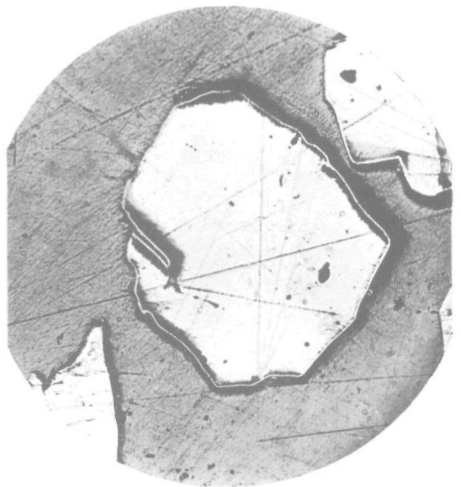


Foto 11. Dezelfde glanskool van laag D na oxydatie.

Hierbij ¹⁾ wordt 1 g fijn verpoederde kool (<6400) in een kleine platina kroes, waarin 700 mg asbest-kiezelgoer is gelegd, gedurende 2,5 minuut in een oven geplaatst, die op 850° C is verhit. De kiezelgoer bevordert sterk het zwellen. De resultaten dezer bepalingen zijn in tabel 6 en in figuur 15 samengevat. Op foto 9 ziet men de cokeskoekjes, die bij de bepaling van het percentage vluchtige stof uit de glanskoolmonsters ontstaan.

TABEL 6.
PERCENTAGE VLUCHTIGE STOF, BAKKEND VERMOGEN EN
ZWELGRAAD DER GLANSKOOLMONSTERS.

Glanskool van laag	% vluchtig netto	Verweekingspunt °C	Bakkend vermogen volgens Campredon	Zwelgraad volgens Lambris	% zwelling in de zwelkromme
A	34,8	363	13	4,5	35
B	29,7	368	18	13	90
C	29,7	376	—	—	113
D	25,5	380	20	12	90
E	24,2	378	22	19	87
G	21,0	391	20	13	87
H	20,8	410	17	±23	68
K	20,8	420	18	20	30
L	18,5	430	16	14	40
M	16,8	436	17	4,5	25

Uit figuur 15 en ook uit foto 9 blijkt duidelijk, dat de glanskoolmonsters uit steenkoolsoorten, waarvan uit de praktijk bekend is, dat zij minder geschikt of ongeschikt zijn als cokeskool, nl. van de lagen, A, H, K, L en M, toch een bakkend vermogen en een zwelgraad volgens LAMBRIS hebben — en soms een cokeskoekje geven (foto 9) — die niet onder doen voor dezelfde eigenschappen van goede cokeskolen. De zwelling in het zwelkrommetoestel laat ons in dezen niet in den steek.

B. CORRELATIE VAN DE GEVONDEN VERSCHIJSSELEN.

Wij kunnen nu de gevonden verschijnselen onderling vergelijken door de figuren 10, 12 en 14 in één figuur onder te brengen. Dit is uitgevoerd in figuur 16, waarin de afzonderlijke

¹⁾ Ook hier is de gasbrander door een electrischen oven vervangen.

punten, waaruit de figuren zijn ontstaan en de meeste temperaturen terwille van de overzichtelijkheid zijn weggelaten.

De verschijnselen bij de verhitting van een bepaalde steenkool kan men nu uit de figuur aflezen door bij haar verweekingspunt een lijn te trekken evenwijdig aan de Y-as.

Het blijkt dan, dat voor alle steenkoolsoorten bij verhitting eerst een verweeking optreedt, die zich kenbaar maakt in de zwelkromme door het inzinken van den hefboom. Wij hebben dat ook op andere wijze geconstateerd (4). Verhit men steenkoolkorrels in een draaiende buis (door het draaien voorkomt men aanvankelijk het samenbakken), dan beginnen bij een bepaalde temperatuur de korrels af te ronden, dus te verweken, zonder dat verder iets van een ontleding of zwellling merkbaar is. Nadat de kool is verweekt, vloeien de ruimten tusschen de korrels min of meer dicht, waarbij de korrels aan elkaar sinteren.

Uit de praktijk is bekend, dat die lagen goede cokeskool bevatten, waarvan de glanskool een verweekingspunt heeft tusschen 375° en 410° C. Nemen wij als voorbeeld glanskool met een verweekingspunt van 400° C.

Hoewel de kool bij 400° C verweekt in het zwelkrommetoestel, treedt pas bij 430° een merkbare plasticiteit op. Het verschil wordt verklaard, als men bedenkt, dat de verweeking in de zwelkromme beteekent een samendrukken van losse poederkool onder een druk van 1 kg/cm^2 , wat veel eerder plaats heeft dan de verweeking in het plasticiteitstoestel: de beweging van een naald door een geperste koolmassa. De kool begint te zwellen bij 440° , overeenkomende met de plasticiteitslijn 10. De lijn van beginnende zwellling loopt bijna geheel met deze plasticiteitslijn 10 gelijk. Bij de gas-glanskool komt de zwellling iets eerder, hetgeen zijn oorzaak vindt in een grooteren inwendigen gasdruk. De glanskool, die de plasticiteit 10 niet meer bereikt, de ess-glanskool, zwelt nauwelijks meer en maar zeer kort.

Wij kunnen dus concludeeren, dat de kool als cokeskool bruikbaar is, indien de glanskool van een laag een plasticiteit bereikt, die overeenkomt met minder dan 10 schaaldeelen in ons toestel.

De lijn, die het einde der verticale bewegingen in de zwelkromme voorstelt, slingert eveneens in de omgeving van de plasticiteitslijn 10. Voor een gemiddelde cokeskool (verweekingspunt 400° C) vallen zij ongeveer samen. Hier blijkt dus, dat ook het einde van de zwelling door de plasticiteitslijn 10

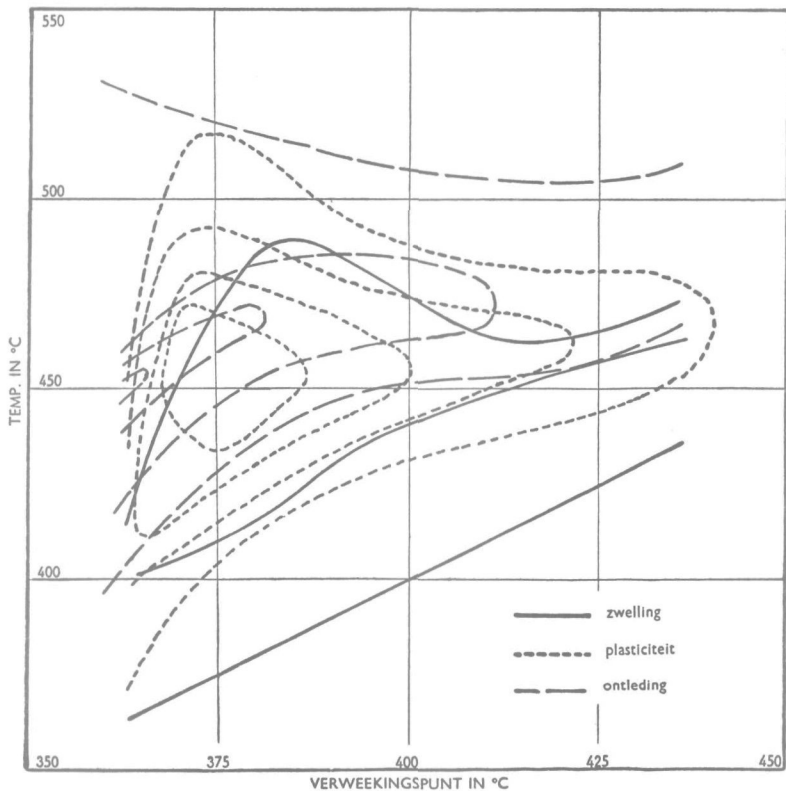


Fig. 16. Invloed van de inkoling op de verhittingsverschijnselen bij steenkool: zwelling, plasticiteit en ontleding.

wordt aangegeven, hetgeen een bevestiging is van bovenvermelde conclusie, dat, om een goede zwelling te verkrijgen, de plasticiteit van de kool groter moet worden dan met 10 schaaldeelen overeenkomt. Toch is de zwelling nog aan andere factoren gebonden, nl. aan de grootte van den inwendigen gasdruk en aan de dikte van de wanden der gesloten poriën. Wordt

deze laatste te klein, dan worden de poriën opgeblazen in plaats van opgeblazen en treedt geen verdere zwelling op. Dit is het geval bij de gas-glanskoolmonsters.

Morr (5) meent, dat de sterke ontgassing, die de kool in de periode van cokesvorming ondergaat, optreedt na het vastworden. Dit blijkt wel het geval te zijn voor de gaskolen (verweekingspunt der glanskool lager dan 375°C), waarbij een groot gewichtsverlies optreedt, nadat de plastische toestand voorbij is. Voor de normale cokes-glanskool echter valt de maximale ontleding binnen het plastisch gebied. Maximale ontledingssnelheid en maximale plasticiteit loopten ongeveer parallel, met dien verstande, dat de maximale ontledingssnelheid bij temperaturen plaats heeft, die ongeveer 20°C hoger liggen dan de temperaturen der maximale plasticiteit. Hieruit blijkt, dat het verstijven van de kool een gevolg is van haar sterke ontleding en het ontwijken der teerdampen.

In figuur 16 is gedemonstreerd, dat slechts een bepaalde groep uit de rij der steenkoolsoorten voor de cokesbereiding geschikt is. Naar rechts, d.w.z. naar de zijde der hogere inkoling, is het gebied begrensd door het uitblijven van een voldoende plasticiteit. Naar links, naar de zijde der geringere inkoling, is het cokeskoolgebied begrensd door de eigenschappen der uit de gaskool gevormde cokes. Als gevolg van de sterke ontgassing na het vastworden der kool, krimpt nl. de gevormde halfcokes zeer sterk en ontstaat een cokes, die rijk is aan scheuren en dientengevolge in kleine stukken breekt. Door de groote hoeveelheid gassen, die daarbij ontwijken, is deze kool in het bijzonder geschikt als grondstof in de gasbedrijven. Nog jongere kool verweekt niet meer en kan derhalve ook in gasfabrieken niet meer gebruikt worden. Voorts moet erop gewezen worden, dat de grafiek van figuur 16 slechts geldt voor glanskoolsoorten van één laag afkomstig. Mengsels van verschillende lagen verweeken gewoonlijk reeds bij het verweekingspunt van die component, die het laagste verweekingspunt bezit, terwijl het verloop van de plasticiteit door alle componenten wordt beïnvloed.

Bij vergrooting van de verhittingssnelheid wordt het plasticiteitsgebied wijder. In sommige gevallen zijn daarom in een

okesoven nauwere kamers noodig om, dank zij de grootere verhittingssnelheid, die hierdoor optreedt, bruikbare cokes te verkrijgen.

Een volgende conclusie uit de beschreven figuur is, dat bekendheid met het verweekingspunt van de glanskool uit een laag reeds vele gegevens over de toepassing van de laag verstrekt en dat beter dan het percentage vluchtige stof (vergelijk tabel 6).

De zichtbare plantenresten, die volgens de rationeele analyse van WHEELER in normale kool tot ongeveer 10% voorkomen en de fusiet, welks percentage veelal de 5% niet overschrijdt, werken bij de cokesvorming als inerte stof en verminderen daarom in zekere mate de plasticiteit en daarmee ook de zwellung. Zij beïnvloeden overigens niet het principe der gegeven beschouwingen, zoodat deze ook voor normale kool gelden.

C. DE PLASTICITEIT VAN KOOL BIJ VERHITTING.

Niet zonder reden spreekt men bij steenkool van een plastischen toestand. Ten eerste omdat de kool tijdens de verhitting na de verweking een periode doormaakt, waarin zij noch vast, noch vloeibaar is, maar in een toestand verkeert, die met het woord „plastisch” kan worden aangeduid, en ook omdat de colloïdale bouw van de kool veroorzaakt, dat, als er een gedeelte van de steenkoolbouwstoffen verweekt, deze verweking tot een plastischen toestand moet voeren. In het algemeen zijn die stoffen plastisch, waarin men een dispersie van een vaste stof in een vloeistof kan herkennen (1).

Enkele voorbeelden hiervan zijn: stopverf, deeg, klei en rubber latex. Cokeskool en vooral het glanskoolbestanddeel is een dergelijk colloïde, waarin niet smeltende bestanddeelen zijn gedispergeerd (6). Mogelijk heeft steenkool een micellaire structuur, maar dit wordt slechts verondersteld en is nog niet bewezen. Onder het microscoop gezien heeft verweekte glanskool na etsen een korrelige structuur, door welke waarneming onze opvatting wordt bevestigd. Het is daarom zeer waar-

schijnlijk, dat de plastische toestand van cokeskool bij verhitting een gevolg is van den colloidalen aard van de kool.

D. DE INVLOED VAN OXYDATIE OP DE ZWELLING VAN STEENKOOL BIJ VERHITTING.

In de literatuur wordt vermeld en volgens onze ervaring geldt dit ook voor Limburgsche cokeskool, dat door een oppervlakkige oxydatie de zwelling bij verhitting van de kool achterwege blijft. Dit is in overeenstemming met de ondervinding, in de praktijk opgedaan, dat cokeskool bij liggen aan de lucht slechter wordt. Een bijzonderheid daarbij is, dat, terwijl de kool in kwaliteit achteruit gaat, deze achteruitgang in de resultaten van de bepaling van het bakkend vermogen niet tot uiting komt. Om den invloed van oxydatie op de zwelling te onderzoeken werd glanskool van laag D op een schaalteje uitgespreid en in een droogstoof met lucht geoxydeerd. Zoowel van de oorspronkelijke kool als van de geoxydeerde kool werd een korrelpreparaat in hars gemaakt. Foto 10 laat de oorspronkelijke kool zien, foto 11 geeft een beeld van de geoxydeerde korrels. Men ziet op foto 11, hoe een hardere wand de korrel geheel omgeeft en hoe deze, zooals in het middenstukje, langs spleetjes in de kool naar binnen dringt. Bij minder voortgezette oxydatie ontstaat slechts een lichter gekleurde rand om de kool, deze heeft nog niet zulk een hardheidsverschil met de kool, dat in het preparaat relief optreedt. Het is waarschijnlijk, dat deze wand de verweeking van het kooloppervlak verhindert en dat daardoor de zwelling achterwege blijft. Om dit te onderzoeken werd van de geoxydeerde kool een gedeelte tot kleinere korrelgrootte gevijzeld en daarna in zwelling vergeleken met het ongevijzeld deel. Verwacht werd, dat de gevijzeld kool beter zou zwellen, dan de ongevijzeld kool, omdat door het fijnmaken versche breukvlakken ontstonden, die door de oxydatie onbeïnvloed waren gebleven. De resultaten zijn weergegeven in figuur 17. Om den invloed, die het fijnmaken van de kool alleen op de zwelling heeft, te leeren kennen, werd ook de oorspronkelijke kool gedeeltelijk gevijzeld en werd hiervan een zwelkromme bepaald.

Zwelkrommen 1 en 2 (figuur 17) stellen voor de zwelling van glanskool van laag D, 1 met een korrelgrootte van $1-\frac{1}{2}$ mm, 2 met een korrelgrootte $< 0,25$ mm. De grovere kool zwelt dus iets beter.

Na oxydatie gedurende $\frac{3}{4}$ uur op 200° C werden de zwelkrommen 5 en 6 verkregen, hiervan is 5 gevormd door de

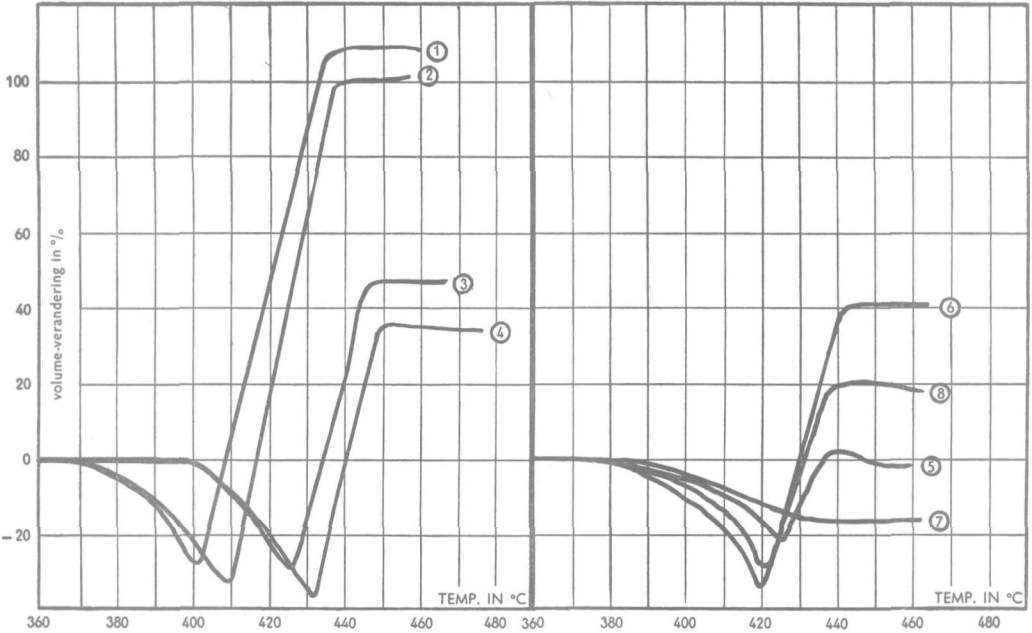


Fig. 17. Zwelkrommen van geoxydeerde glanskool.

1. Oorspronkelijke glanskool laag D; korrelgrootte $1-\frac{1}{2}$ mm.
2. idem; korrelgrootte $< \frac{1}{4}$ mm.
3. glanskool laag H; korrelgrootte $1-\frac{1}{2}$ mm.
4. idem; korrelgrootte $< \frac{1}{4}$ mm.
5. glanskool laag D; $\frac{3}{4}$ uur op 200° C geoxydeerd; korrelgrootte $1-\frac{1}{2}$ mm.
6. idem; na vijzelen tot $< \frac{1}{4}$ mm.
7. glanskool laag D; 1 uur op 210° C geoxydeerd.
8. idem; na vijzelen tot $< \frac{1}{4}$ mm.

grove korrels en 6 door de fijngemaakte kool. Deze laatste zwelt nu eerder en beter dan de grovere kool. De oorspronkelijke zwelhoogte wordt niet meer bereikt, omdat ook in de gevijzeld kool een bepaald gedeelte van het korreloppervlak is aangetast.

Nog sprekender zijn de resultaten verkregen met de kool,

die 1 uur op 210° C werd geoxydeerd. De grove korrels zwellen in het geheel niet meer (figuur 17, no 7), de gevijzeldde kool zwelt nog wel (no 8). Ter vergelijking zijn nog gegeven de zwelkrommen 3 en 4, die den invloed van de korrelgrootte op de zwelling weergeven voor niet geoxydeerde glanskool van hooger inkolingsgraad (laag H), die een zwelhoogte heeft overeenkomend met die van de geoxydeerde kool. Ook hier zwelt de grovere (3) beter dan de fijnere kool (4), zoodat dus de verbetering, die na het vijzelen der geoxydeerde kool werd geconstateerd, niet een gevolg kan zijn van de vermindering der korrelgrootte op zich zelf, daar dan eerder een geringere zwelling zou worden gevonden, maar des te meer aan de verbetering van het kooloppervlak moet worden toegeschreven.

De invloed, die oxydatie op de zwelling van steenkool heeft, is een gevolg van de verandering van het oppervlak der steenkoolkorrels. Iedere geoxydeerde korrel is omgeven door een onsmeltbaar huidje. De korrels kunnen daardoor aan den rand niet verweken en bakken veel minder aan elkaar, terwijl de bij de verhitting poreus geworden rand de gassen uit de kool gemakkelijk door laat. Slechts op die plaatsen, waar het huidje openspringt, kan er zwelling optreden.

Dat een geringe oxydatie van de kool, voldoende om de zwelling te verhinderen, bij de bepaling van het bakkend vermogen niet wordt gevonden, vindt zijn oorzaak in dezelfde verschijnselen. Bij de bepaling van het bakkend vermogen wordt de kool nl. zeer fijn gevijzeld. De oxydatie-invloed blijkt dan nauwelijks merkbaar te zijn.

Wij komen dus tot dezelfde conclusie als MOTT (zie hoofdstuk III, blz. 43). De vermindering van de zwelling der steenkool na oxydatie is een gevolg van de verandering van het oppervlak. Volgens MOTT wordt daardoor de bevochtiging van de restkool verhinderd, zoodat de kool niet meer zwelt; het lijkt ons beter om te zeggen: het buitenoppervlak van de kool is niet meer in staat om te verweken en verhindert daardoor de vorming van een homogene plastische massa uit de afzonderlijke korrels.

LITERATUUR.

1. J. OBRIST, Plastizität und Plastizierung, blz. 479 van Liesegang's Kolloidchemische Technologie, Dresden, 1932.
2. L. CAMPREDON, Comptes Rendus, 1895, **121**, 820.
3. G. LAMBRIS, Brennstoffchemie, 1928, **9**, 341; 1929, **10**, 44, 65; 1931, **12**, 181.
4. Zie III, 35.
5. R. G. DAVIES & R. A. MOTT, Studies in Coke formation X, Fuel, 1933, **12**, 371.
6. L. CRUSSARD, The constitution of coal, Fuel, 1934, **13**, 16.
D. J. W. KREULEN, Steenkool en steenkoolbitumina, Chemisch Weekblad, 1934, **31**, 104.
7. R. V. WHEELER & T. G. WOOLHOUSE, Fuel, 1932, **11**, 44. Effect of oxidation on the coking properties of coal.
H. J. ROSE & J. J. S. SEBASTIAN, Fuel, 1932, **11**, 284. Changes in properties of coking coals due to moderate oxidation during storage.
G. AGDE & A. WINTER, Brennstoffchemie, 1934, **15**, 46, 64.
en andere.

SAMENVATTING.

1. In cokeskool kunnen macroscopisch drie petrografische bestanddeelen worden onderscheiden, te weten: glanskool, doffe kool en fusiet. Deze bestanddeelen komen voor in evenwijdige laagjes of in lensvormige insluitingen, beide van sterk uiteenlopende dikte.

2. De doffe kool bevat verschillende zichtbare plantenresten, waarvan de herkomst veelal niet vastgesteld kan worden, met uitzondering van sporenwanden of enkele cuticulae. Fusiet bezit steeds celstructuur; soms is deze gestoord. Er bestaan overgangsvormen tusschen glanskool (met celstructuur) en fusiet.

3. De glanskool is microscopisch het meest homogene bestanddeel van de kool.

4. Van verschillende steenkoollagen werden glanskoolmonsters verzameld. Hun gehalte aan zuivere glanskool (vitriet) werd microscopisch bepaald (tabel 1), welke bepaling mogelijk is door bakeliet als inbedstof voor de fijngemaakte kool te gebruiken. De preparaten kunnen dan met een chroomzuur-zwavelzuur mengsel worden geëtst, zonder aantasting van de inbedstof.

5. De glanskoolmonsters werden uitvoerig geanalyseerd. De resultaten zijn in tabel 2 vereenigd. De monsters vormen een reeks met toenemend koolstofgehalte en afnemend percentage vluchtig.

6. De verschijnselen, waarmede de cokesvorming uit steenkool gepaard gaat, kunnen het beste worden nagegaan aan glanskoolmonsters.

7. De methode van onderzoek der cokesvorming, waarbij de steenkool vooraf door bepaalde organische vloeistoffen wordt geëxtraheerd, is onjuist en heeft geen praktische resultaten

opgeleverd. De te onderzoeken kool moet als zoodanig en met een bepaalde verhittingsnelheid worden verhit.

8. De verschijnselen, die zich bij verhitting van cokeskool voordoen zijn:

verweeken, zwellen, verstijven en krimpen. De eerste drie zijn hier onderzocht; de cokes heeft dan het halfcokesstadium bereikt. Dit is de beslissende overgang bij de cokesvorming.

Het onderzoek geschiedde door registratie van verweeking en zwelling, door bepaling van de mate van verweeken (plasticiteit) en door vaststelling van het gewichtsverlies der kool, alle bij verhitting met een snelheid van 2° C per minuut.

9. Cokeskool smelt bij verhitting en wordt daarbij plastisch; er treedt bovendien ontleding op, gepaard gaande met een ontwikkeling van gassen en dampen, tengevolge waarvan de verweekte massa opzwellt en vervolgens verstijft.

De maximale ontledingssnelheid volgt op het maximum in de plasticiteit.

10. De verweekingstemperatuur van de kool stijgt bij toenemende inkoling en is voor de cokeskoolsoorten een goede norm voor het inkolingsstadium der kool.

11. Het temperatuurgebied, waarin de kool plastisch is, wordt kleiner bij toenemende inkoling en ligt dan bij hooger temperatuur. Ook voor jongere koolsoorten wordt het plasticiteitsgebied kleiner.

Slechts een bepaalde groep in de reeks der steenkoolsoorten wordt plastisch bij verhitting. Dit gedeelte komt overeen met de gas- en cokeskolen.

12. Het zwellen der kool wordt veroorzaakt door een gasontwikkeling in de plastische kool. De zwelling van glanskoolmonsters uit lagen, die op grond van de praktische ervaring uit goede cokeskool bestaan, bedraagt in het beschreven toestel (figuur 5) meer dan 70%.

13. Het optreden van den plastischen toestand is uit den aard van de steenkool begrijpelijk.

14. Oxydatie van kool verhindert het smelten van het oppervlak der steenkoolkorrels en daarmee het ontstaan van een homogene samengevloeiide cokes.

SUMMARY.

1. Three petrographic constituents are macroscopically to be distinguished in coking-coal, viz. bright coal (vitrain), dull coal (clarain and durain) and fusain.

These constituents occur in parallel layers or in lenticular enclosures, which strongly vary in thickness.

2. Dull coal contains several resistant plant remains, of which the origin in most cases can hardly be determined. Fusain always has cell-structure; it is sometimes disturbed. There are forms of transition between bright coal with cell-structure (pro-vitrain) and fusain.

3. Bright coal is microscopically the most homogeneous constituent of coal.

4. Samples of bright coal have been gathered from different seams.

The percentage of pure vitrain has been microscopically determined (table 1), which was possible by using bakelite as an embedding medium for the coal-powder. The preparates can then be etched with a chromic acid-sulfuric acid mixture without the embedding medium being affected.

5. The samples of bright coal have been analysed in detail, of which the results have been collected in table 2. The samples form series with increasing carbon contents and a decreasing percentage of volatile matter.

6. The phenomena that accompany the formation of coke from coal, can best be examined with samples of bright coal.

7. The method of research in the formation of coke by extracting the coal with special organic liquids, is erroneous and has not given any practical results. The coal itself should be heated — with a determined rate of heating.

8. The phenomena that occur during heating of coking-coal

are: Softening, swelling, stiffening and shrinking. The first three mentioned have been examined here; the coke has then reached the phase of half-coke. This is the critical change in the formation of coke.

The inquiry was performed by the registration of softening and swelling, by determining the degree of softening (plasticity) and the loss in weight of the coal, both when exposed to a heating with a rate of 2° C. per minute.

9. Coking-coal melts when it is heated and becomes plastic; moreover there is a decomposition accompanied by a development of gases and vapour in consequence of which the softened mass swells and stiffens. The maximal rate of decomposition appears after the maximal plasticity.

10. The softening temperature of coal rises with higher "rank" and for coking-coal it is a good standard for the stadium of coalification of the coal.

11. The plastic range of the coal gets reduced with increasing coalification and then lies at a higher temperature. For coal-types of lower rank, too, the plastic range becomes smaller. Only a special part of the series of coal-types becomes plastic when they are heated. This part agrees with gas- and coking-coal.

12. The swelling of coal is caused by an evolution of volatile matter in the plastic coal. The swelling of samples of bright coal from seams that are composed of a good coking-coal, which is known by practical experience, is more than 70% in the described apparatus (fig. 5).

13. The appearance of the plastic state may be understood from the nature of coal.

14. Oxidation of coal prevents the melting of the surface of the coal-particles and consequently the formation of a homogeneous confluent coke.

STELLINGEN.

1

De toepassingen van de steenkoolpetrografie zullen voorloopig meer op palaeo-botanisch-, dan op technisch gebied liggen.

2

De bepaling van de „resistente plantenresten” in de rationeele analyse van steenkool volgens R. V. WHEELER is slechts een bepaling van de aantastbaarheid der kool door oxydatiemiddelen.

(R. V. Wheeler, Gas World 1931, Cok. Sect. blz. 51).

3

Het is gewenscht om bij de beoordeeling van cokeskool de bepaling van het bakkend vermogen te laten vervallen en deze te vervangen door een bepaling van de mate van zwelling bij een vastgelegde verhittingssnelheid.

4

Ten onrechte concludeeren G. AGDE en A. WINTER uit de geringe verandering van het bakkend vermogen eener cokeskool bij oxydatie, dat deze kool bij opslag ongevoelig is voor atmosferische invloeden.

(Brennstoffchemie 1934, 15, 46).

5

Het is noodzakelijk het chemisch onderzoek van steenkool voort te zetten in organisch colloid-chemische richting.

(L. Crussard, Fuel 1934, 13, 16).

6

Een vochtbepaling in steenkoolslik door meting van de di-electrische constante kan niet worden aanbevolen.

7

Ten onrechte meent H. SCHILDWACHTER, dat bij het ijken van een interferometer voor een bepaalde damp, de aard van het gas, waarin die damp zich bevindt, niet van invloed is.

(Brennstoffchemie 1932, **13**, 301).

8

Bij de titreer-analyse verdienen doorzichtige buretten met rondom aangebrachte hoofdverdeeling de voorkeur boven de Schellbach-buretten (met blauwe streep).

9

Bij de bepaling van zuurstof in organische verbindingen door hydreeren verdient het gebruik van waterstof uit bomben aanbeveling.

10

Het is noodzakelijk, dat de wijze van monsternamen en analyse van ketelwater in voorschriften worden vastgelegd.

11

De hitte-bestendige sicromal-stalen zijn niet bestendig, als zij bij temperaturen boven 700° C met koolstofrijke vaste stoffen in aanraking komen.

12

Het is onwaarschijnlijk, dat bij het polijsten van kristallijne stoffen een amorfe oppervlakte-laag ontstaat.

(G. Beilby, Aggregation and Flow of Solids, Londen 1921, pg. 81.

L. Hamburger, De Ingenieur 1931 W. 91.

E. Rupp, Kolloid Zeitschrift 1934, **69**, 369).

13

Het is ongewenscht om ter bereiding van motorbenzol de ruwe benzol met behulp van geconcentreerd zwavelzuur te raffineeren.

14

De eisch, waaraan wegteer volgens de voorschriften van het Departement van Waterstaat moet voldoen, betreffende het aantal micronen, is voorbarig.

15

Het is te betreuren, dat in de Nederlandsche landbouwscheikunde het begrip „kalktoestand” werd ingevoerd ter karakteriseering van den toestand van gronden.

16

De Universeele Decimale Classificatie (U.D.C. Dewey, Brussel) kan als classificatie voor speciale bibliotheken worden aanbevolen.

HENDRIK KOOPMANS werd den 13en Augustus 1907 te Sliedrecht geboren, doorliep de Bijzondere Lagere School, te 's-Graveland, waar zijn Vader Hoofd is en behaalde in 1924 het Einddiploma 5-jarige H.B.S. aan het Chr. Lyceum in 't Gooi te Hilversum (Rector Dr. J. DE JONG). Daarna bezocht hij de School voor Suikerindustrie te Amsterdam (Directeur Dr. Ir. C. W. SCHONEBAUM) en verwierf hiervan het Getuigschrift in 1925; na enkele maanden practisch werk gedurende de beetwortelsuikercampagne was hij van Januari tot Augustus 1926 assistent aan bovengenoemde School voor Suikerindustrie. In September 1926 liet hij zich voor de eerste maal inschrijven aan de Technische Hoogeschool te Delft als technoloog, legde met gunstig gevolg het Propaedeutisch Examen af op 20 Juni 1928 en het Candidaatsexamen op 28 Juni 1929 en verwierf op 26 Juni 1930 met lof het diploma voor Scheikundig Ingenieur. Van Februari tot December 1930 was hij assistent van Prof. Dr. M. DE HAAS voor natuurkunde en daarna tot September 1931 assistent van Prof. Dr. Ir. H. TER MEULEN voor analytische scheikunde. Met ingang van 1 September 1931 werd hij bij de Staatsmijnen in Limburg als adjunct-ingenieur aangeesteld en op het Centraal Laboratorium (Chef v. h. Lab. Dr. Ir. H. A. J. PIETERS) geplaatst voor het verrichten van speciale onderzoekingen.



Foto 6. Magerkool; 45 \times vergroot;
geëtst. Geteekende kool met macro- en
microsporen.

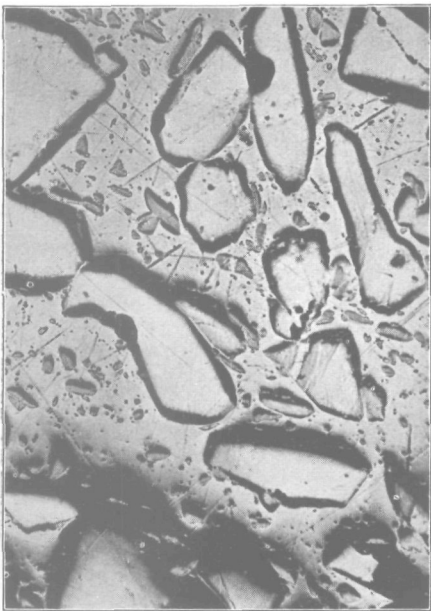


Foto 7. Bakeliet preparaat van een esskoolpoeder
40 \times vergroot; niet geëtst.

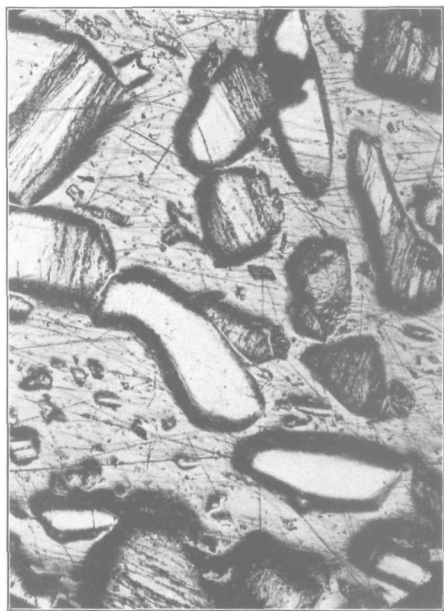


Foto 8. Hetzelfde beeld als foto 7 na etsen.
De vitriet korrels blijven glad; andere korrels
zijn nu geteekend.

7