

Lösung eines betrieblichen Fluoremissionsproblems bei der Steinzeugherstellung

Solution to a fluorine emission problem in stoneware production

Gerhard Tünker / Helmut Schmidt

Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung, Würzburg · Herrn Professor Dr. H. Scholze zum 60. Geburtstag gewidmet

Report issued by the Fraunhofer Institut für Silicatiforschung, Würzburg · Dedicated to Professor Dr. H. Scholze on the occasion of his 60th birthday

Durch Einsatz betriebstechnischer Maßnahmen konnte in einem steinzeugherstellenden Betrieb die Fluoremission im Rauchgas von 32,8 auf 14,3 mg F⁻/Nm³ gesenkt werden. Dazu wurde in Laborversuchen der Einfluß von Glasur und Brennverlauf auf das Fluoremissionsverhalten unter simulierten betrieblichen Bedingungen ermittelt und anhand der Ergebnisse eine Optimierung durchgeführt. Die Untersuchungen ergaben, daß durch die Verwendung einer Glasur mit etwas niedrigerer Aufschmelztemperatur und einer geänderten Brennkurve, bei der der Bereich der maximalen Fluoremission mit der maximal möglichen Aufheizgeschwindigkeit durchlaufen wird, die Senkung der Fluoremission unter Aufrechterhaltung der Produktqualität erzielt wurde.

1. Einleitung und Grundlagen

Fluor wird als Verunreinigung vieler Tone in keramische Versätze eingeführt. Beim keramischen Brand können daraus gasförmige Fluorverbindungen entstehen, die mit dem Abgas in die Atmosphäre gelangen. Aufgrund gesetzgeberischer Auflagen ist die maximale Emission in der TA Luft begrenzt, wobei die zulässige Höchstemission 30 mg F⁻/Nm³ beträgt. Eine Abgasnachreinigung, z.B. durch adsorptive Verfahren [1, 2], würde für viele Unternehmen aufgrund der hohen Investitions- und Folgekosten eine schwere finanzielle Belastung darstellen. Ein anderer, kostengünstigerer Weg wäre demgegenüber die Optimierung von Herstellungs- und Brennprozeß hinsichtlich einer Verminderung der Fluoremission, da, wie Untersuchungen verschiedener Autoren gezeigt haben, die emittierte Fluormenge keine konstante Größe ist, sondern von vielen, auch brenntechnischen Parametern abhängt [3]. Die dafür notwendigen Untersuchungen sind im keramischen Betrieb am technischen Aggregat nur schwer durchzuführen, da sie z.T. breite Variationen dieser Parameter erfordern und einen hohen meßtechnischen Aufwand bedeuten. Eine Alternative dazu bieten systematische Laboruntersuchungen, wobei möglichst praxisnahe Bedingungen simuliert werden müssen. Aufgrund der Kenntnisse des Verhaltens des Fluors beim keramischen Brand besteht dann die Möglichkeit, im Rahmen technischer Gegebenheiten die Brennbedingungen so zu verändern, daß daraus eine Fluoremissionsverminderung resultiert. Systematische Untersuchungen zur Klärung der Haupteinflußgrößen auf die Fluoremission beim keramischen Brand zeigten [4-6], daß

The fluorine emission level in the flue gases of a stoneware production plant were reduced from 32.8 to 14.3 mg F⁻/m³ through the introduction of certain process-engineering measures. To this end, the effects of glaze and firing schedule on the fluorine emission level were evaluated in laboratory experiments under simulated field conditions and the results used to implement an optimization program. The investigations showed that the fluorine emission level can be reduced with no loss in product quality by using a glaze with a somewhat lower maturing temperature and a modified firing curve (in which the temperature range of maximum fluorine emission is passed through at the highest possible heating-up rate).

1. Introduction and fundamental principles

Ceramic batches are often contaminated by fluorine contained in the clay. The ceramic firing process can lead to the appearance of gaseous fluorine compounds that are subsequently emitted into the atmosphere along with the flue gas. Clean air standards and regulations are based on the maximum emission levels stated in the "TA Luft" (technical instructions on air pollution control), whereby the maximum permissible emission level for fluorine is listed at 30 mg F⁻/m³ (s. t. p.). The high cost of installing and maintaining flue-gas purification equipment such as adsorptive scrubbers or the like [1, 2] would be a serious financial burden for many companies. A different, less costly approach would be to optimize the production and firing processes with a primary view to reducing fluorine emission; diverse investigations have demonstrated that the fluorine emission level is not a constant value, but rather a function of numerous parameters, some of which are directly connected with the firing process [3]. Since the requisite investigations often necessitate extensive variation of the parameters involved and normally require a complicated (and expensive) array of measuring equipment, in-situ investigations pose serious difficulties. Systematic laboratory experiments are a useful alternative, whereby the actual service conditions must be simulated as closely as possible. Proceeding on the basis of knowledge gained on the behavior of fluorine in a ceramic firing process, the actual firing conditions can be modified such as to result in a genuine reduction in fluorine emission. Systematic experiments aimed at pinpointing the principal actuating variables with regard to fluorine emission during ceramic firing [4, 5, 6] revealed a number of factors affecting the thermodynamics (firing temperature, firing atmosphere, batch composition) as well as the kinetics (firing period, microstructure, mass transfer) of the subject process. Fluorine emission occurs during the ceramic firing process

sowohl die Thermodynamik (Brenntemperatur, Brennatosphäre, Zusammensetzung der Masse) als auch die Kinetik beeinflussende Faktoren (Brennzeit, Gefüge, Stofftransport) wirksam werden. Die Fluoremission beim keramischen Brand setzt ein, wenn die im Scherben gebundenen Fluorverbindungen thermodynamisch instabil werden. Ein wesentlicher Faktor ist dabei der in vielen Brennaggregaten enthaltene Wasserdampf der Brennatosphäre, der, wie frühere Untersuchungen gezeigt haben [7], die Fluoremission keramischer Massen drastisch erhöhen kann. Einen wesentlichen, den Stofftransport (z. B. HF und H₂O) beeinflussenden Faktor bildet das Gefüge der Probe, insbesondere die Porosität. Bei porösen keramischen Werkstoffen ist hinsichtlich des Fluortransports keine besondere Behinderung zu erwarten. Umgekehrt kann bei dichtbrennenden keramischen Systemen die Behinderung der Ausdiffusion des Fluors durch sich bildende Sinterphasen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, bei dichtbrennenden Materialien, z. B. Steinzeug, durch eine geeignete Brennführung ein frühzeitiges Erreichen des Dichtbrandbereichs und damit eine Verminderung der Fluoremission zu erzielen.

Eine andere Möglichkeit wird in der Auftragung von Glasuren gesehen, die in ihrem Glattbrandverhalten so eingestellt werden müssen, daß sie vor Erreichen des Fluoremissionsmaximums die Oberfläche weitgehend abdichten. Für beide Wege ist es notwendig, den zeitlichen Verlauf der Fluoremission während des Brandes (Emissionsprofil) meßtechnisch exakt festzulegen, da er die Grundlage für alle weiteren Maßnahmen bildet.

Die dritte Möglichkeit, die Verwendung fluorarmer Rohstoffe, läßt sich in der Praxis technisch kaum realisieren.

2. Aufgabenstellung und Versuchsdurchführung

Beim Brand von glasierten Steinzeugkrügen im erdgasbeheizten Herdwagenofen (Volumen 4,2 m³, Besatz 1,7 t) wurden vom Technischen Überwachungsverein (TÜV) im Bereich der maximalen Fluoremission Werte von 32,8 mg F/Nm³ (umgerechnet auf 3 Vol.-% (CO₂) im Rauchgas gemessen. Dieser Befund bildete den Ausgangspunkt zu Untersuchungen, die zum Ziel hatten, durch Änderung brenntechnischer Maßnahmen im Rahmen der betrieblichen Möglichkeiten die Fluoremission unter die zulässige Grenze zu bringen. Die Durchführung der Laborbrände erfolgte mit einer schon früher beschriebenen [8] Brennanlage zur quasikontinuierlichen Bestimmung der Fluorkonzentration im Rauchgas. Dieses gestattet es, unter praxisnahen Atmosphären zu brennen. Die Untersuchungen wurden zunächst mit der Originalbrennkurve durchgeführt. Dazu wurden Original-Steinzeugkrüge gebrannt und die Fluoremission bestimmt, wobei gleichzeitig der Einfluß verschiedener Glasuren ermittelt wurde. Um einen Vergleich zum Praxisbrand zu haben, wurde die Gesamtemission von parallel dazu im Herdwagenofen gebrannten Proben durch Bestimmung der Restfluorgehalte nach dem Brand ermittelt. Im weiteren Verlauf der Arbeiten wurden dann abgewandelte Brennkurven verwendet.

Die Fluorgehalte von Feststoffen wurden nach pyrohydrolytischem Aufschluß mittels fluorspezifischer Elektroden bestimmt. [9].

3. Ergebnisse

3.1. Fluorgehalte von Rohstoffen und Massen

Die zur Herstellung der Steinzeugkrüge verwendete Masse (Steinzeugmasse A) enthält als Hauptkomponenten vier verschiedene Westerwälder Tone mit unterschiedlichen Fluorgehalten, die in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

Durch neues Abmischen unter Verwendung fluorärmerer Rohstoffe wurde versucht, eine Senkung der Fluoremission zu erzielen. Im Rahmen der Möglichkeiten konnten die Fluorgehalte jedoch nur auf ca. 0,055 Gew.-% erniedrigt werden (Steinzeugmasse B). Die Reduktion der Fluoremission lag dabei unter 10%, ein Wert, der noch keine ausreichende Sicherheit im Hinblick auf die Einhaltung der geforderten Emissionsgrenzwerte bot.

3.2. Einfluß von Glasuren

Als nächster Schritt wurde untersucht, inwieweit über die Glasur eine

when the fluorine compounds entrained within the body become thermodynamically unstable. In numerous firing systems, a factor of primary importance is the water vapor trapped in the firing atmosphere. As demonstrated in earlier investigations [7], water vapor can cause a drastic increase in the amount of fluorine emitted by ceramic bodies. Also very important, especially in regard to mass transfer (e. g. HF and H₂O) is the specimen's microstructure, in particular the porosity. Fluorine migration encounters little resistance in porous ceramic materials. Conversely, the appearance of densified phases in dense-firing ceramic systems can impede the diffusion of fluorine to such an extent as to constitute the decisive step regarding the rate of emission. Thus, in the case of vitrified materials such as stoneware, the tight-burning temperature can possibly be attained more quickly by appropriately altering the firing scheme in order to reduce the fluorine emission level.

Another method is the application of glazes with a glost-firing behavior that essentially seals off the surface before the maximum fluorine emission rate is reached. Both methods require precise determination of the time history of fluorine emission during firing (emission profile), which serves as the basis of all other potential corrective measures. A third technique involving the use of starting materials with a low fluorine content is hardly practicable out in the field.

2. Objectives and Experimental Procedure

Tests conducted by the TÜV (Technical Control Board) during firing of glazed stoneware steins in a natural gas fired shuttle kiln (volume: 4.2 m³, car load: 1.7 t) indicated maximum fluorine emission values on the order of 32.8 mg F/m³ s. p. t. (converted to correspond to 3 vol. % CO₂) in the flue gas. This level was taken as the starting point for experiments aimed at reducing the fluor emission to within permissible tolerances by introducing certain technical modifications within the scope of operational practicability.

The firing experiments were conducted in the same facility as described in [8] equipped for quasi-continuous monitoring of the concentration of fluorine in the flue gas, whereby the firing conditions closely approximate atmospheres encountered in the field. At first, the experiments were conducted on the basis of the original firing curve. The fluorine emission level was monitored during firing of original-type stoneware steins, and the effects of various glazes were determined. As a means of comparison with actual field firing conditions, the total emission of parallel specimens fired in the shuttle kiln was calculated on the basis of the residual fluorine contents subsequent to firing. Further experimentation involved modified firing curves.

The fluorine contents of solid materials were measured with the aid of fluorine-attracting electrodes inserted into a pyrohydrolyzed solution [9].

3. Results

3.1 Fluorine contents of starting materials and compositions

The unshaped prepared materials (stoneware composition A) employed in producing the stoneware steins are comprised essentially of four types of Westerwald clay containing various amounts of fluorine, as reflected in table 1.

An attempt was made to reduce the level of fluor emission by preparing new batches consisting of starting materials containing less

Tab. 1: Analytierte Fluorgehalte der Ausgangstone und der daraus gemischten Steinzeugmasse (Angaben für bei 110 °C getrocknete Substanz)

Tab. 1: Analytically determined fluorine contents of starting clays and ready stoneware composition (substance dried at 110 °C)

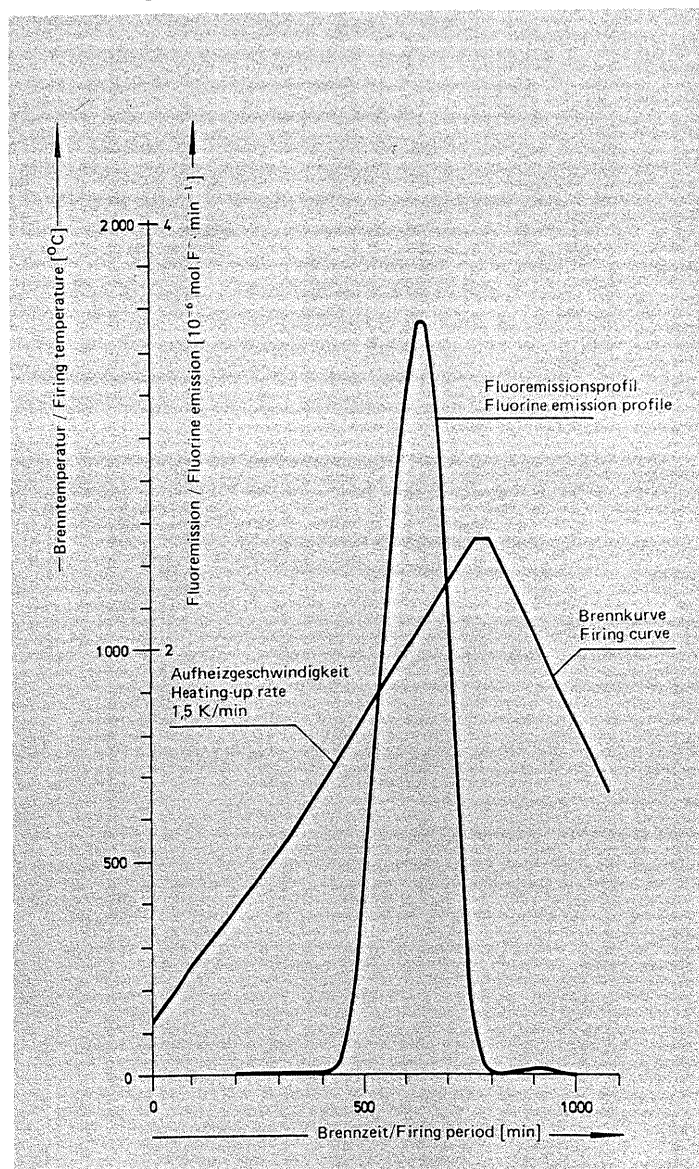
Ton/Clay	F ⁻ -Gehalt / F ⁻ content [wt. %]
E I	0,077
E II	0,057
G I	0,068
G II	0,062
Steinzeugmasse A	
Stoneware composition A	0,063

Verminderung der Fluoremission möglich ist. Dazu müssen zunächst das Emissionsverhalten der unglasierten Masse und das Aufschmelzverhalten der Glasur bekannt sein. DTA-Untersuchungen der im Betrieb eingesetzten Glasur (Glasur A) ergaben, daß diese bei ca. 1000 °C aufschmilzt. Zur Bestimmung des Fluoremissionsverhaltens wurden Laborbrände mit der Originalbrennkurve durchgeführt. Wie das Fluoremissionsprofil in Bild 1 zeigt, setzt die Emission beim Brand der Steinzeugflaschen mit der Originalbrennkurve bei etwa 700 °C ein, durchläuft bei 1000 °C das Maximum und ist zu Beginn der Haltezeit bei 1220 °C beendet.

Die Gesamtemissionsrate der unglasierten Proben beträgt unter diesen Bedingungen 73%, d. h., 73% des Ausgangsfluorgehaltes werden emittiert. Da die Glasur A im Bereich des Emissionsmaximums aufzuschmelzen beginnt, sollte sich schon ein deutlicher Einfluß auf die Emission zeigen. Andererseits ist von einer Erniedrigung der Aufschmelztemperatur der Glasur, da sie im Hauptemissionsbereich erfolgt, theoretisch eine weitere Absenkung der Emission zu erwarten. Zur Klärung dieser Einflüsse wurden Steinzeugkrüge mit drei verschiedenen Glasuren gebrannt. Glasur B unterscheidet sich von Glasur A durch Flußmittelzusätze, wodurch der Aufschmelzbereich um ca. 50 K gesenkt wird. Glasur C ist eine Frittenglasur, die ab 900 °C aufschmilzt. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt.

Bild 1: Fluoremissionsprofil der Steinzeugmasse im simulierten betrieblichen Brand ($T_{\max} = 1220$ °C, Haltezeit = 30 min, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$). Die Fläche des Emissionsprofils entspricht einer Emission von 73% bezogen auf den Ausgangsgehalt an Fluor

Fig. 1: Fluorine emission profile determined for stoneware fired under simulated field conditions ($T_{\max} = 1220$ °C, holding time = 30 min, $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1$). The area described by the emission profile corresponds to a total emission of 73% of the original fluorine content



Verwendete Glasur Type of glaze	Schmelzbeginn der Glasur Glaze begins to melt at: [°C]	Fluoremission des Scherbens Fluorine emission of the body [%]	
		simulierter Laborbrand under simul- ated (labora- tory) firing conditions	Herwagenofen in a shuttle kiln
unglasiert / none Glasurversatz A glaze composition A	— 1000	73 45	— 43
Glasurversatz B glaze composition B	950	35	33
Glasurfritte C glaze frit C	900	25	—

Tab. 2: Einfluß von Glasuren auf die Fluoremission von Steinzeugmassen im simulierten Laborbrand und beim technischen Brand

Tab 2: Effects of glaze on the fluorine emission of stoneware bodies under simulated (laboratory) and field firing conditions

fluorine. Although all technical possibilities were exhausted, the fluorine contents could only be reduced to approximately 0.055 wt. % (stoneware composition B), whereby the total reduction amounted to less than 10%, i. e. an amount offering no adequate guarantee that the emission tolerances would be adhered to.

3.2 The effects of glaze

The next step consisted of investigating the extent to which the fluorine emission could be reduced by varying the characteristics of the glaze. This necessitates knowledge of the unglazed body's emission behavior and the glaze's melting behavior. Differential thermal analyses of the commercial-type glaze (glaze A) showed that the glaze melts at about 1000 °C. The fluorine emission properties were determined via laboratory firing schemes based on the original firing curve. As indicated by the fluorine emission profile shown in Fig. 1, fluorine emission begins at about 700 °C when the stoneware steins are fired according to the original firing curve. It reaches its maximum at about 1000 °C and terminates by the time the 1220 °C holding level is attained.

Under these conditions, the unglazed specimens exhibit a total emission rate of 73%, i. e. 73% of the original fluorine content is emitted. Since glaze A begins to melt at about the same temperature at which the maximum amount of emission occurs, it should have a definite effect on the emission. On the other hand, since the glaze's maturing temperature is located within the most pronounced emission range, any reduction in maturing temperature should – at least theoretically – result in a corresponding decrease in the rate of emission. In order to clarify such effects, three different types of glaze were applied to a number of stoneware steins. Glaze B differs from glaze A in that it contains fluxing agents that lower the melting range by about 50 K. Glaze C is a frit glaze with a maturing temperature of about 900 °C. Table 2 lists the results.

The influence of the various glazes on the emission behavior is obvious. The emission levels decline from 73% for an unglazed product down 25% for a product with a composition C glaze. It is interesting to note that the reference products fired in the shuttle kiln showed nearly identical emission levels (as determined on the basis of the fired product's residual fluorine contents).

Glaze C was expected to produce a pronounced decline in the fluorine content of the flue gas to well within the limit values. Initially, the pure cost-advantage ratio prevented the use of this glaze on an inexpensive, mass-produced article such as the stoneware steins in question. However, the experiments indicated that the fluorine emission level can in principle be reduced through appropriately matching the emission and melting behavior. In other words, if the glaze melts and forms a dense covering layer prior to attainment of the maximum fluorine emission rate, the total amount of fluorine emission will be much lower.

3.3 Optimizing the firing curve

As indicated in Fig. 1, fluorine emission sets in at about 700 °C, attains its maximum level at about 1000 °C, and terminates upon or before

Deutlich ist der Einfluß der Glasuren auf das Emissionsverhalten zu sehen. Die Emissionswerte sinken vom unglasierten Produkt bis zum mit Glasur C versehenen Produkt von 73% auf 25%. Bemerkenswert ist, daß die im Herdwagenofen zum Vergleich gebrannten Produkte nahezu identische Emissionswerte (ermittelt aus den Fluorgehalten der gebrannten Produkte) ergeben.

Mit der Glasur C sollte eine deutliche Unterschreitung der Grenzwerte im Rauchgas möglich sein. Aus wirtschaftlichen Gründen war die Verwendung bei einem preisgünstigen Massenartikel, wie ihn die Steinzeugflaschen darstellen, zunächst nicht möglich. Die Versuche zeigen jedoch, daß durch eine geeignete Anpassung von Emissions- und Aufschmelzverhalten eine Reduktion der Fluoremission prinzipiell möglich ist. Schmilzt die Glasur vor dem Erreichen der maximalen Fluoremission auf und bildet einen dichten Überzug, so ist mit einer deutlich verringerten Emission zu rechnen.

3.3. Optimierung der Brennkurve

Bild 1 zeigt, daß die Fluoremission bei ca. 700 °C einsetzt, bei ca. 1000 °C ein Maximum durchläuft und zu Beginn der Haltezeit bei ca. 1220 °C beendet ist. Aus diesem Kurvenverlauf und der Tatsache, daß noch ein Teil des Fluors im Scherben gebunden bleibt, kann man schließen, daß durch den erfolgten Dichtbrand des Scherbens die Fluoremission entscheidend behindert wird. Dieser Effekt sollte, wie schon frühere Untersuchungen zeigten [5, 6], bei einem schnelleren Durchlauf des Emissionsbereichs verstärkt auftreten und bewirken, daß mehr Fluor im Scherben zurückgehalten wird. Praktisch sollte dies über eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit im Bereich zwischen 700 °C und 1220 °C erreichbar sein. Um zu gewährleisten, daß der Scherben ausreichend entwässert und ausgebrannt ist, schien es ratsam, eine Haltezeit bei ca. 700 °C einzulegen. Temperaturbestimmungen am Herdwagenofen ergaben, daß der kritische Bereich bei der Originalbrennkurve mit einer mittleren Aufheizgeschwindigkeit von 1,5 K/min durchfahren wird. Im Laborversuch wurde dann der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit im Fluoremissionsbereich zwischen 1,5 und 20 K/min bestimmt. Diese Messungen wurden an unglasierten Steinzeugkrügen durchgeführt. Bild 2 zeigt die Ergebnisse. Auffällig ist der steile Abfall der Fluoremission schon bei geringfügiger Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit, wobei die Emissionsraten schon bei der Steigerung auf 5 K/min von 73% auf 32% absinken. Wie die zugehörige Fluoremissionskurve in Bild 3 zeigt, hat sich das Maximum der Fluoremission dabei in die Haltezeit bei 1220 °C verschoben. Erwartungsgemäß wird daher bei weiterer Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit im Fluoremissionsbereich auch keine deutliche Verminderung der Fluoremission mehr beobachtet.

Bild 2: Fluoremission der Steinzeugmasse in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 700 °C bis 1220 °C ($T_{max} = 1220$ °C, Haltezeit = 30 min, $p_{H_2O} = 0,1$)

Fig. 2: Fluorine emission for a stoneware composition as a function of heating-up rate in the 700 ... 1220 °C temperature range ($T_{max} = 1220$ °C, holding time = 30 min, $p_{H_2O} = 0.1$)

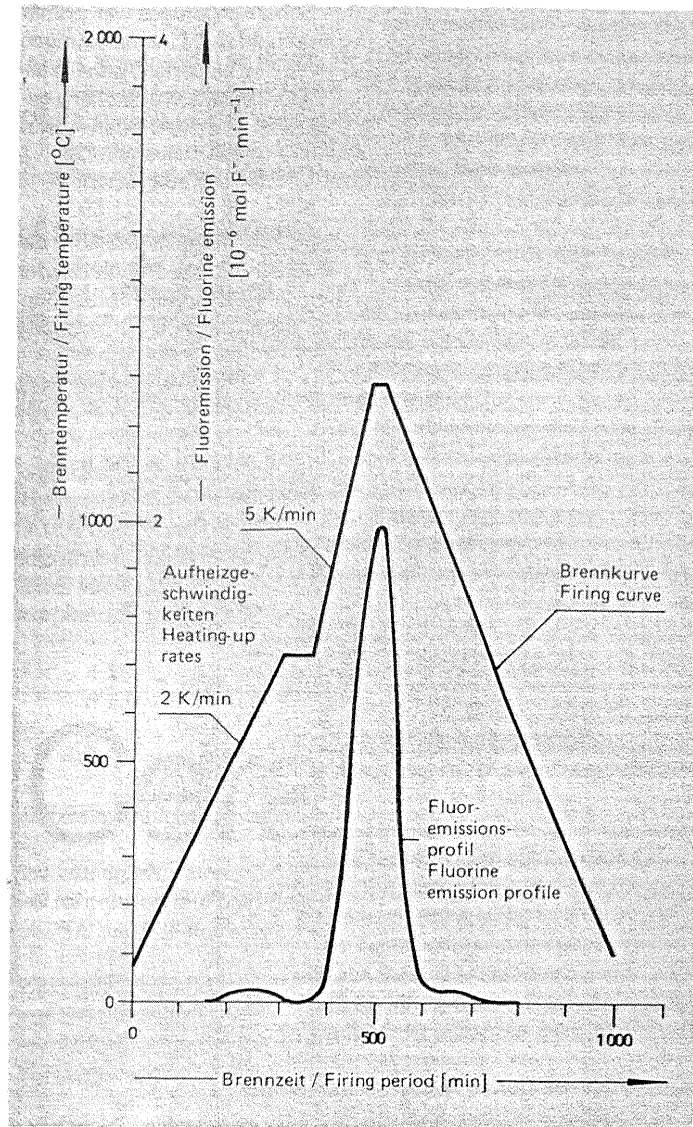
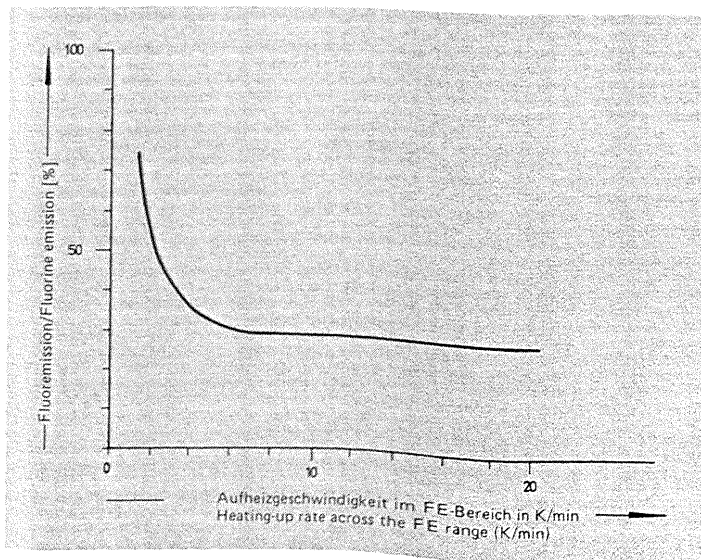


Bild 3: Fluoremissionsprofil der Steinzeugmasse nach Optimierung der Brennkurve ($T_{max} = 1220$ °C, Haltezeit = 30 min, $p_{H_2O} = 0,1$). Die Fläche des Emissionsprofils entspricht einer Emission von 32% bezogen auf den Ausgangsgehalt an Fluor

Fig. 3: Fluorine emission profile for stoneware fired according to an optimized firing curve ($T_{max} = 1220$ °C, holding time = 30 min, $p_{H_2O} = 0.1$). The area described by the emission profile corresponds to a total emission of 32% of the original fluorine content

attainment of the holding temperature (approx. 1220 °C). This relationship, plus the fact that part of the fluorine remains trapped within the body, makes it safe to assume that successful tight firing of the body can be decisively helpful in reducing the amount of fluorine emission. As demonstrated in previous investigations [5, 6], rapid passage through the range of maximum emission can magnify this effect, so that less fluorine is able to escape from the body. In practice, this should be possible by increasing the heat-up rate in the 700 ... 1220 °C temperature range. In order to make sure that the body was sufficiently dry and thoroughly baked, the insertion of a holding period at about 700 °C seemed advisable. Temperature measurements performed during shuttle-kiln firing showed that the heating-up rate across the critical range amounted to 1.5 K/min according to the original firing curve. In subsequent laboratory experiments, the heating-up rate was varied between 1.5 and 20 K/min in the fluorine emission range. The results of these tests, which were conducted on unglazed stoneware steins, are shown in Fig. 2. Notice the pronounced drop in fluorine emission for even slight increases in heating-up rate: The emission rates declined from 73% to 32% for an increase of only 5 K/min. The associated fluorine emission profile shown in Fig. 3, displays a fluorine emission level located at 1220 °C, i. e. during the holding period. As was to be expected, further increases in the heating-up rate across the fluorine emission range produced

Für die Ausbildung des gewünschten Scherbengefüges war primär die Haltezeit bei Maximaltemperatur entscheidend. Untersuchungen der Gefügeeigenschaften der im Labor mit den variierten Aufheizkurven gebrannten Proben zeigten keine Unterschiede zu betrieblich gebrannten Krügen und entsprachen in allen Eigenschaften den Anforderungen der Praxis.

3.4. Übertragung in die Praxis

Die Untersuchungen unter Laborbedingungen zeigten, daß über die Variation von Glasur und Brennkurve eine deutliche Reduktion der Emissionsraten unter Aufrechterhaltung der geforderten Produktqualitäten möglich war. Als nächster Schritt stand nun die Übertragung der Ergebnisse in die Praxis an.

Da von der Glasur B eine emissionsreduzierende Wirkung ermittelt war, wurde sie für die weitere Produktion eingesetzt, Glasur A wurde nicht mehr verwendet.

Untersuchungen im Werk zur Ermittlung der maximalen Aufheizgeschwindigkeiten ergaben, daß ohne Veränderung der Brennaggregate eine Steigerung der Aufheizgeschwindigkeit im Bereich von 700 °C bis 1150 °C von 1,5 K auf 2,5 K möglich ist. Nach Bild 2 würde dies beim unglasierten Scherben immer noch eine Reduktion der Emissionsrate auf ca. 40% bringen. Die neue betriebliche Brennkurve wurde daraufhin folgendermaßen festgelegt:

Aufheizen:	150–700 °C	7 h
Halten:	700 °C	0,5 h
Aufheizen:	700–1150 °C	3 h
	1150–1220 °C	2 h

Abkühlen: ab Abstellen der Brenner ca. 10 h

Insgesamt resultiert dabei eine im Vergleich zur Originalbrennkurve um 2 h kürzere Aufheizperiode.

Analysen der Restfluorgehalte der fertiggebrannten Krüge aus verschiedenen Stellen des Ofens ergaben, daß die Fluoremission im Vergleich zur alten Brennkurve um rund die Hälfte von 43% auf 20% zurückgegangen ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde eine neue Abgasmessung durch den TÜV durchgeführt. Dabei wurde die maximale Fluorkonzentration im Bereich der maximalen Fluoremission bezogen auf 3 Vol.-% CO₂ mit 14,3 mg F/Nm³ gemessen; sie liegt damit weit unter der zulässigen Grenze von 30 mg F/Nm³.

Obwohl beim Durchlaufen der Aufheizphase kurzfristig ein höherer Erdgasverbrauch resultiert, ergibt sich durch die Verkürzung des Brandes um rund 2 h insgesamt eine Gaseinsparung von rund 10%. Geplante bauliche Veränderungen an den Brennaggregaten sollen die Energiebilanz des Ofens noch weiter verbessern.

4. Folgerung

Die durchgeführten Arbeiten und die Ergebnisse zeigen, daß es prinzipiell möglich ist, durch fertigungs- und brenntechnische Maßnahmen Fluoremissionsprobleme bei der Herstellung keramischer Erzeugnisse zu lösen. Notwendig hierzu ist eine detaillierte Analyse des Problems und die quantitative Bestimmung emissionsmindernder Maßnahmen im Rahmen des technisch Durchführbaren. Solche Untersuchungen sind am praktischen Aggregat infolge des hohen Aufwandes nur schwer realisierbar, die im Labor durchgeführten Arbeiten zeigen jedoch, daß die Übertragbarkeit der in Simulationsbränden erzielten Ergebnisse in die Praxis durchaus möglich ist. Die Lösung des Fluorproblems am Beispiel eines steinzeugherstellenden Betriebes zeigt weiterhin, daß sich durch die angewandten technischen Veränderungen keine Kostenerhöhung ergibt, sondern daß im Gegenteil infolge von Energieeinsparung kostengünstiger gearbeitet werden kann. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß dieser Lösungsweg nicht beliebig übertragbar ist, sondern daß jeweils im Einzelfall geprüft werden muß, ob ausreichende Voraussetzungen zur Emissionerniedrigung über technische Maßnahmen vorliegen.

*

Die zu diesen Arbeiten erforderlichen grundlegenden Untersuchungen wurden dankenswerterweise aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unterstützt.

Eingegangen am 16. 7. 1981

practically no further decline in fluorine emission.

The hold time at maximum temperature proved to be of decisive importance for attaining the desired microstructure. Microstructural analyses performed on the specimens fired according to various heating curves under laboratory conditions revealed no difference between such specimens and steins produced under field firing conditions; the properties of both sets satisfied the practical requirements.

3.4 Practical application

Laboratory experiments indicate that emission rates can be significantly reduced by varying the glaze composition and the firing curve, and that this can be accomplished with no loss in product quality. The next step, of course, was to translate the results into practice.

The use of glaze A was discontinued in favor of glaze B, which displayed an ability to force down emission rates.

Factory tests aimed at determining the maximum heating-up rates revealed that an increase from 1.5 to 2.5 K/min was attainable in the 700 . . . 1150 °C temperature range without having to modify the firing equipment. A glance at Fig. 2 shows that this would yield a reduction in the emission rate amounting to approx. 40% for an unglazed body. The new field firing curve was determined on that basis and now reads as follows:

Heat-up:	150 . . . 700 °C	7 h
Hold:	700 °C	0.5 h
Heat-up:	700 . . . 1150 °C	3 h
	1150 . . . 1220 °C	2 h

Cooling: approximately 10 h following shutdown

Compared to the original firing curve, the new information yielded a time savings of 2 h per cycle.

Ready-fired steins taken from various locations in the kiln were analyzed with respect to residual fluorine contents. The results showed that the fluorine emission according to the new firing curve was less than half as high as before, i. e. it had been reduced from 43% to 20%. On the basis of these results, the Technical Control Board repeated the flue-gas analysis and arrived at a fluorine concentration of 14.3 mg F/m³ s. t. p. across the maximum fluorine emission range (related to a CO₂ content of 3 vol. %). This value is far below the permissible limit of 30 mg F/m³ s. t. p.

Even though the accelerated heat-up causes a short-lived increase in natural gas consumption, the total gas consumption is approximately 10% lower, because the entire firing cycle is approximately 2 h shorter than before. Certain modifications to be performed on the firing equipment are expected to improve the kiln's energy balance even more.

4. Conclusions

The subject experiments and results gained show that it is in principle possible to solve fluorine emission problems in connection with the fabrication of ceramic products through the implementation of certain corrective measures affecting the process technology and firing aspects. Prerequisite to defining such solutions are a detailed analysis of the problem at hand and the quantitative determination of which emission-reducing measures remain within the technically feasible scope. While such extensive investigations are quite complicated (and expensive) on commercial aggregates, laboratory experiments strongly indicate that the results of simulated firing schemes are readily applicable to service conditions. The exemplified solution to an actual fluorine emission problem in a stoneware production facility also shows that the implementation of technical-scope modifications not only "fails" to increase costs, but even reduces operating costs via energy saved. It should be noted, though, that the solution described here is not necessarily imitable, because the conditions involved must be investigated on a case-by-case basis in order to determine the type and extent of suitable technological measures to be employed in reducing the emission level of the facilities in question.

The basic investigations upon which the described work rests were conducted through the resources of the Bundesministerium für Forschung und Technologie, for which the authors wish to express their thanks.

Received on 16. 07. 1981

5. Literatur / Bibliography

- [1] P. Eisbein: Schadstoffemission in der Keramik- und Glasindustrie. *Keram. Z.* **31** (1979) S. 219–223
- [2] D. Liesegang: Emissionsmindernde Maßnahmen und deren Weiterentwicklung in der Grobkeramik. *Ziegelind.* **32** (1979) S. 224–227
- [3] R. Grätz: Der Einfluß des Ofensystems auf die Fluoremission. *Sprechsaal* **113** (1980) S. 25–33
- [4] G. Routschka und A. Majdič: Über die Abgabe des Fluors beim betrieblichen Brand von feuerfesten Tonen zu Schamotte. *Ziegelind.* **31** (1978) S. 6–15
- [5] G. Routschka und A. Majdič: Studien über das Verhalten des Fluors beim Brennen feuerfester Tone. *Ziegelind.* **31** (1978) S. 76–86
- [6] H. Schmidt und H. Scholze: Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen. *Ber. DKG* **57** (1980) S. 49–52
- [7] G. Routschka, Ch. Buttgereit und U. Berger: Der Gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und Schamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotteerzeugnisse. *Sprechsaal* **103** (1970) S. 901–906
- [8] H. Schmidt und H. Scholze: Über analytische Fragen bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Werkstoffen. *Ber. DKG* **55** (1978) S. 49–52
- [9] H. Dohr, P. Hermann und H. M. v. Seebach: Bestimmung kleiner Fluormengen in Feststoffen. *Technische Überwachung* **7** (1966) S. 339–342

Science of Ceramics Vol.10

Vorträge der 10. Internationalen Konferenz „Science of Ceramics“, die unter der Schirmherrschaft der Association Européenne de Céramique (AEC) vom 1. – 4. September 1979 in Berchtesgaden stattgefunden hat,

Inhalt:

1. Werkstoffentwicklung und verfahrenstechnische Grundlagen
2. Struktur und Phasenbeziehungen
3. Sintern und Gefüge
4. Reaktionen in keramischen Systemen
5. Mechanische Eigenschaften
6. Optische, elektrische und magnetische Eigenschaften

Proceedings of the Tenth International Conference "Science of Ceramics", held under the auspices of the European Ceramic Association at Berchtesgaden, Bundesrepublik Deutschland, 1st–4th September 1979

Contents:

1. Materials Development and Processing Science
2. Structure and Phase Diagrams
3. Sintering and Microstructure
4. Reactions in Ceramic Systems
5. Mechanical Properties
6. Optical, Electrical and Magnetic Properties

Preis/Price:

DM 75,—

abzügl. 25 % Nachlaß für Mitglieder der DKG,
zuzügl. Versandkosten, zuzügl. MWst.
less 25% rebate for DKG members
plus postal fees, plus value-added tax

Deutsche Keramische Gesellschaft e.V.

Menzenberger Str. 47, Postfach 1226, D-5340 Bad Honnef 1