

Sonderdruck aus Clean Technologies - Current status, prospects, orientations for research and development in the European Communities, von H. Ott und F. van den Akker (Hrsg.), Commission of the European Communities, Luxemburg, EUR 7108, 1983, S. 513 - 521

MÖGLICHKEITEN ZUR VERMINDERUNG DER FLUOREMISSION BEIM BRAND

KERAMISCHER ERZEUGNISSE

H. SCHMIDT und H. SCHOLZE

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Zusammenfassung

Die Fluoremission beim Brand keramischer Produkte hängt von den thermodynamischen und kinetischen Faktoren ab, die die Bindungsfestigkeit des Fluors und die Transportmechanismen flüchtiger Fluorverbindungen an die Oberfläche des Scherbens beeinflussen. Die Haupteinflußgrößen sind Brenntemperatur und -zeit, Ofenatmosphäre, Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen. Die Abhängigkeit der Fluoremission von diesen Parametern wurde unter simulierten technischen Bedingungen an Modellsubstanzen und technischen Massen mit speziellen analytischen Techniken untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß Brennbedingungen und Wasserdampfgehalt der Ofenatmosphäre starken Einfluß auf die Fluoremission haben, daß sich aber auch Versatz, Rohstoff und Sinterverhalten auswirken.

Summary

The fluorine emission from ceramic products during the firing process depends on those thermodynamic and kinetic variables which affect the chemical bond of fluorine and the transport mechanisms of volatile fluorine compounds in ceramic materials. As main variables are considered temperature, waste gas atmosphere, composition of materials, firing time and forming methods. The emission behaviour of technical products and model materials as a function of these variables was investigated under simulated technological conditions by using special analytical techniques. It was shown that firing conditions and water vapour contents affect very strongly the fluorine emission, but there is another strong influence resulting from type of raw materials, composition of the ceramic product and sintering behaviour.

1. EINLEITUNG

Wenn man von Fluoremission bzw. der Herstellung keramischer Produkte spricht, stellt sich die Frage, wie Fluor überhaupt in die keramischen Massen gelangt. Wirft man einen Blick auf die Häufigkeit der Elemente (Tabelle I), so stellt man fest, daß

Fluor mit Platz 13 in der Häufigkeitsliste häufiger als die so geläufigen Elemente

Tabelle I. Häufigkeit der Elemente in der Erdrinde

Element	Anteil in Gew.-%	Element	Anteil in Gew.-%
O	49,4	P	0,12
Si	25,8	Mn	0,10
Al	7,5	F	0,07
Fe	4,7	S	0,05
Ca	3,4	Sr	0,05
Na	2,6	Ba	0,04
K	2,4	C	0,03
Mg	1,9	Cl	0,02
H	0,9	Cr	0,02
Ti	0,6	Zr	0,02

Kohlenstoff und Chlor ist. Fluoride treten selten in mächtigen Lagerstätten auf, sondern sind meist vergesellschaftet mit anderen Mineralien. In Tonmineralien kann das F^e -Ion die -OH-Gruppe diadoch ersetzen, und

das stellt die für die keramische Industrie bedeutendste Fluorquelle dar.

Über die Fluorgehalte tonmineralhaltiger Rohstoffe liegen inzwischen viele Angaben vor. In Tabelle II sind die Fluorgehalte einiger Tonminerale und Rohstoffe aufgezeigt.

Tabelle II. Fluorgehalt einiger Tonminerale und Rohstoffe

Rohstoffart	Fluorgehalte in Gew.-%	Rohstoffart	Fluorgehalte in Gew.-%
Kaolinit	0,036	Ton 5	0,070
Illit	0,397	6	0,062
Halloysit	0,371	Kaolin 1	0,078
Montmorillonit A	0,088	2	0,115
Montmorillonit B	0,121	3	0,248
Ton 1	0,020	4	0,048
2	0,082	5	0,020
3	0,045	6	0,027
4	0,040		

Die im rechten Teil der Tabelle gezeigten Fluorgehalte sind an in der Bundesrepublik häufig verwendeten tonmineralhaltigen Rohstoffen bestimmt. Die Fluorgehalte sind doch recht unterschiedlich, bewegen sich aber im Mittel um etwa 0,07 Gew.-%.

Beim Brennprozeß wird ein Teil des Fluorgehaltes in Freiheit gesetzt. Wie hoch dieser Anteil ist, hängt sehr stark von den Bedingungen des Brandes und der Art des keramischen Produktes ab. Die Einflußgrößen sind sowohl thermodynamischer als auch kinetischer Art. Zu den thermodynamischen Faktoren zählen alle Parameter, die die Bindung des Fluors beeinflussen wie z.B. die Temperatur, Bindungsart, Chemismus und Ofenatmosphäre. Zu den kinetischen Faktoren zählen alle die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussenden Größen wie Transportvorgänge im Scherben, die wesentlich durch Gefügeparameter bestimmt werden. Diese wiederum können im Verlauf des Brennprozesses durch Sinter- bzw. Schmelzvorgänge beeinflusst werden.

2. PROBLEMSTELLUNG

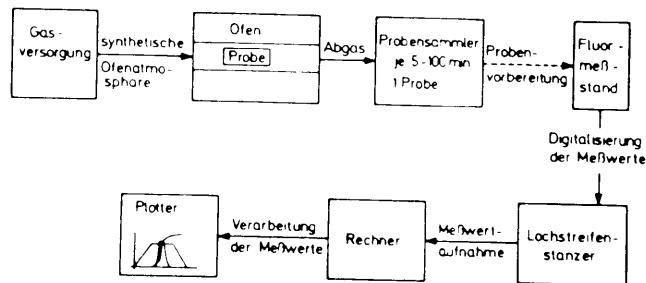
Die beim Brand in der Regel in außerordentlich geringen Konzentrationen entweichenden flüchtigen Fluoride stellen infolge ihrer hohen Toxizität ein Umweltproblem dar, wovon in erster Linie die Flora betroffen ist. Vom Gesetzgeber wurde daher in der Bundesrepublik Deutschland der Fluorimmissionswert auf maximal 4 (und in Belastungsgebieten auf 2) $\mu\text{g F}^\ominus/\text{Nm}^3$ und der Emissionswert in der keramischen Industrie auf maximal 30 $\text{mg F}^\ominus/\text{Nm}^3$ festgelegt.

Dieser Grenzwert ist jedoch von vielen keramischen Betrieben ohne zusätzliche Maßnahmen nicht einzuhalten. Überlegt man, durch welche Mittel die Fluoremission gesenkt werden kann, so bietet sich zunächst die Verwendung fluorarmer Rohstoffe an, was jedoch infolge nicht ausreichender Verfügbarkeit solcher Produkte nur begrenzt realisierbar ist. Die sicherste Maßnahme, die Entfluorisierung der Abgase, ist mit einem hohen wirtschaftlichen Aufwand verbunden und würde bei der Mehrzahl der in der Bundesrepublik Deutschland überwiegend vorhandenen kleinen und mittleren Betrieben zu nicht verkraftbaren Belastungen führen.

Der theoretisch eleganteste Weg, den Produktionsprozeß so zu gestalten, daß der überwiegende Anteil des Fluors im Scherben gebunden bleibt, erfordert detaillierte Kenntnisse über die der Fluorentbindung zugrunde liegenden Mechanismen, d.h. die Kenntnis des Emissionsverhaltens als Funktion technologischer Parameter.

3. EXPERIMENTELLES

Zur Bestimmung dieses Emissionsverhaltens mußten zunächst die experimentellen Voraussetzungen geschaffen werden. Die entwickelten Methoden sind schon früher publiziert (1), so daß hier nur noch kurz darauf eingegangen werden soll. Es wurde eine Laboranlage eingesetzt, die eine weitgehende Simulation technischer Brennprozesse mit quasikontinuierlicher Fluorbestimmung im Abgas ermöglicht. Eine Gasversorgungsanlage ermöglicht die Einstellung definierter Ofenatmosphären.



Im temperaturprogrammierbaren Ofen erfolgt der Brand, in den Absorptionseinheiten des Probensammlers wird das Abgas entfluoriert. Der Fluorgehalt der Proben wird elektrochemisch bestimmt, und die Daten werden über EDV ausgewertet.

Bild 1. Blockschema der Anlage zur Bestimmung des Fluoremissionsverhaltens von keramischen Produkten

4. ERGEBNISSE

In der Einleitung wurde gezeigt, daß die Höhe der Fluoremission von einer Vielzahl von Parametern abhängt. Eine wichtige Größe ist dabei die Zusammensetzung des keramischen Produktes. Besonders bei komplizierten Versätzen ist es schwierig, die einzelnen aus den verschiedenen Komponenten resultierenden Einflußgrößen zu unterscheiden. Daher wurde zunächst versucht, das Verhalten möglichst einfacher Systeme zu beschreiben und die

gewonnenen Erkenntnisse auf kompliziertere zu übertragen. Hierfür bieten sich die Tonminerale als Modelle an. Die Vermutung, daß die Fluoremission an den Gitterabbau der Zwei- bzw. Dreischichtminerale gekoppelt ist, konnte dabei nicht bestätigt werden. Bild 2 zeigt den Brand eines technischen Kaolins.

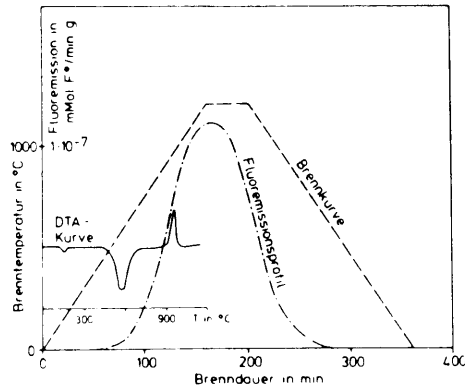


Bild 2. Verhalten eines technischen Kaolins beim Brand unter Standardbedingungen: Aufheizzeit: 160 min, max. Brenntemperatur: 1200°C, Haltezeit: 40 min, Abkühlzeit: 160 min, Ofenatmosphäre: trockener N₂

Die DTA- und die Fluoremissionskurven zeigen, daß im Entwässerungsbereich des Kaolins kaum Fluor entbunden wird, daß jedoch mit DTA-Peaks im Bereich >900°C (Mullitbildung) durchaus ein Zusammenhang mit der Fluorentbindung bestehen könnte. Deutliche Unterschiede zeigen sich auch zwischen den einzelnen Mineralen, wie in Bild 3 gezeigt wird, charakteristische Unterschiede zwischen Zwei- und Dreischichtmineralen konnten jedoch nicht nachgewiesen werden.

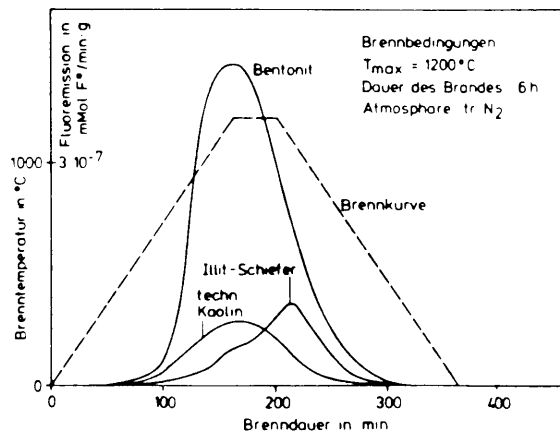
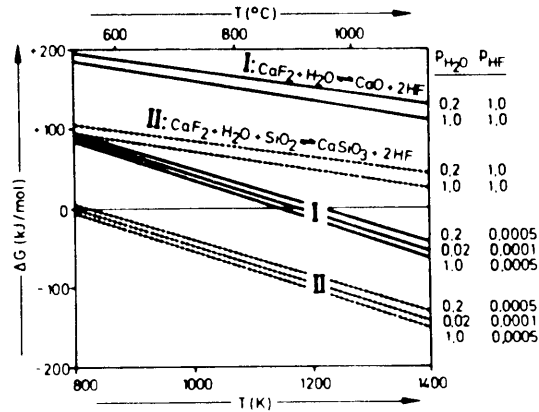


Bild 3. Vergleich des Fluoremissionsverhaltens einiger Tonminerale

Die Untersuchungen wurden zunächst in wasserdampffreien Atmosphären durchgeführt, um den zu erwartenden starken Einfluß des Wasserdampfes auf die Stabilität der Fluoride auszuschließen. Dies wird durch Bild 4 näher erläutert. Wird die Temperatur



bei $\Delta G = 0$ als Zersetzungstemperatur definiert, so sieht man, daß diese unter Einfluß von Wasserdampf in der Atmosphäre sinkt, ähnlich wirkt SiO_2 ; HF wirkt entsprechend umgekehrt. Wie sich dies auf die Fluoremission bei Tonmineralen auswirkt, zeigt Tabelle III.

Bild 4. Einfluß von Wasserdampf, SiO_2 und HF auf die freie Enthalpie von Reaktionen mit CaF_2

Tabelle III. Fluoremissionsgrade von Tonmineralen bei trockenen und feuchten Brennbedingungen (übrige Daten wie Standardbedingungen)

Tonmineral bzw. Rohstoff	Fluoremission in % des Ausgangsgehaltes	
	Atmosphäre: trockener N_2	90 Vol.-% N_2 /10 Vol.-% H_2O
Kaolinit	58	100
Halloysit	79	100
Illit-Schiefer	5	33
Montmorillonit	67	100
Allophan	36	100
Kaolin	66	85

Die Untersuchungen an feinkeramischen Massen bestätigten diese Tendenzen (2). Jedoch treten hier deutliche Unterschiede von Masse zu Masse auf. Zur Klärung der Frage, wo das restliche Fluor gebunden bleibt, wurden die gebrannten Proben mit Phosphorsäure behandelt und so die Hauptmenge des amorphen Anteils

vom kristallinen getrennt. Dabei werden auch ca. 80 bis 90% des Fluorgehaltes des Scherbens gelöst. Dies ist ein Hinweis, daß vorhandene Schmelz- bzw. amorphe Phasen eine wichtige Rolle spielen können. In weiteren Versuchen wurden zu einem Kaolinit als Modellsubstanz steigende Mengen an Feldspatglas zur stetigen Erhöhung des Schmelzphasenanteils gegeben. Die Ergebnisse zeigen eine Abnahme der Fluoremission mit Zunahme des Feldspatgehaltes, wobei jedoch ein deutlicher Einfluß der Korngröße zu verzeichnen ist. Während Körnungen >300 µm kaum Effekte bewirken, zeigen Körnungen <50 µm Reduktionen der Fluoremission bis zu 30% an. Parallel dazu ist ein Absinken der offenen Porosität zu verzeichnen. Ähnliche Tendenzen zeigten sich bei Montmorillonit. Tabelle IV zeigt Fluoremission und offene Porosität bei Bränden mit verschiedenen Temperaturen.

Tabelle IV. Offene Porosität und Fluoremission bei Montmorillonit

Fluoremission in % des Ausgangsgehaltes	offene Porosität in %	Aufheiz- geschwindigkeit in °C/min	Brenn- temperatur in °C
18	50	6,0	1000
95	45	7,0	1120
70	38	7,5	1200
50	2	8,0	1275

Dies zeigt, daß die transporthemmende Wirkung der sinkenden Porosität (kinetischer Faktor) die fluorentbindende Wirkung der steigenden Temperatur (thermodynamischer Faktor) überdeckt. Bleiben die Scherben offenporig, so bleibt der Temperatureffekt deutlich. Dies bestätigen Untersuchungen an Tonmineralen, Rohstoffen und keramischen Massen (2). Eine Möglichkeit zum "Verschließen" von Poren bietet sich bei glasierten Produkten: Untersuchungen an im Einbrandverfahren hergestellten Scherben ergaben, daß dann, wenn der (vorher ermittelte) Fluoremissionspeak nach dem Aufschmelzen der Glasur auftrat, Fluoremissionsreduktionen bis zum Faktor drei möglich waren. Aus der Tabelle IV läßt sich jedoch noch ein weiterer Einfluß erkennen, näm-

lich die Aufheizgeschwindigkeit. Systematische Untersuchungen an Tonmineralen und an feinkeramischen Massen haben gezeigt, daß bei rascheren Aufheizgeschwindigkeiten bzw. kürzeren Brenndauern deutliche Reduktionen der Fluoremission resultieren können. Dies zeigt sich besonders deutlich, wenn die Zeit des Hauptemissionsbereiches verkürzt wird. So ergaben Messungen an Fliesenmassen, daß durch Verkürzung der Aufheizzeit im Bereich der (vorher bestimmten) Hauptfluoremission auf die Hälfte eine um 60% reduzierte Fluoremission resultiert. Daraus ergibt sich für zum Schnellbrand geeignete Massen eine gute Chance zur Emissionerniedrigung.

Die in Bild 4 aufgezeigte Wirkung von SiO_2 läßt sich mit seiner sauren Wirkung erklären. Die flüchtige Säure HF wird bei hohen Temperaturen von der nicht flüchtigen Säure SiO_2 in Freiheit gesetzt. Umgekehrt sollte durch basische Zusätze die F^\ominus -Ionen gebunden werden können. Über die Wirkung von CaCO_3 -Zusätzen wurde von Grätz (3) und von Routschka (4) berichtet. Untersuchungen der Wirkung von Carbonatzusätzen ergaben einen deutlichen Effekte, solange trockene Bedingungen herrschten.

Tabelle V. Einfluß von Carbonatzusätzen auf die Fluoremission eines Versatzes von Kaolin : Feldspat = 75:20 (Gew.-anteile) a) Standardbedingungen; b) 10 Vol.-% Wasserdampf in der Atmosphäre, sonst wie a); Fluoremission der Masse 80 Gew.-% Kaolin und 20 Gew.-% Feldspat zum Vergleich: 65% (Standard)

Zusätze in Mol-%	Fluoremission	
	a	b
5 CaCO_3	37	91
5 Na_2CO_3	24	60
5 BaCO_3	42	n.b.
5 MgCO_3	41	n.b.

Tabelle V zeigt die recht unterschiedliche Wirkung der Carbonate. Die offenen Porositäten bei den Erdalkalicarbonaten lagen bei rd. 30%, bei Na_2CO_3 wurden nur etwa 15% gemessen. Nach thermodynamischen Überlegungen von Bild 4 sollten sich Zusätze von CaCO_3 bei niedrigeren Temperaturen stärker auswirken. Die Anwesenheit von HF im Gasraum sollte dies verstärken.

Untersuchungen von Tonen mit 10 Gew.-% CaCO_3 unter praktischen Bedingungen (feuchte Atmosphäre, geringe HF-Partialdrucke) zeigten zwar bis 800°C eine deutliche Adsorption von HF, bei Temperaturerhöhung auf 950°C war der Prozeß wieder rückläufig, so daß als Summe keine nennenswerte Reduktion der Emission zu verzeichnen war.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich aus den vorgestellten Untersuchungsergebnissen Ansatzpunkte zur Reduktion der Fluoremission beim keramischen Brand ergaben. Es ist jedoch notwendig, in jedem Einzelfall zu prüfen, welche Voraussetzungen vorliegen und welche Maßnahmen aussichtsreich sind.

5. LITERATUR

- (1) H.Schmidt und H.Scholze: Über analytische Fragen bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Werkstoffen. Ber.Dt.Keram.Ges. 55 (1978) 79-82
- (2) H.Schmidt und H.Scholze: Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen. Ber.Dt.Keram.Ges. 57 (1980) 49-52
- (3) R.Grätz: Fluor in keramischen Materialien und Brennstoffen. Stoffliche Maßnahmen zur Vermeidung von Fluoremissionen. Ziegelind. 27 (1974) 164-168 und 210-216
- (4) G.Routschka und A.Majdič: Über die Abgabe des Fluors beim betrieblichen Brand von feuerfesten Tonen zu Schamotte. Ziegelind. 31 (1978) 6-15.