

Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen

Helmut Schmidt und Horst Scholze *)

Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Vortrag von H. Schmidt und H. Scholze anlässlich der Jahrestagung der DKG am 8. 12. 1978 in München

Mit einer speziell entwickelten Methode wurden die Fluoremissionen von Steingut- und Steinzeugmassen unter simulierten betrieblichen Bedingungen bestimmt und die wichtigsten Einflußgrößen ermittelt. Wasserdampf wirkt prinzipiell emissionserhöhend, wie dies aus dem Entbindungsmechanismus theoretisch zu erwarten ist; seine quantitative Auswirkung hängt von der Masse und den Brennbedingungen ab. Kürzere Brennzeiten zeigen eine Tendenz zu Emissionserniedri-

gungen. Besonders deutlich wirken Brennzeitverkürzungen im Hauptemissionsbereich. Die Erniedrigung der Maximaltemperatur kann beim Unterschreiten eines Grenzwertes ebenfalls eine starke Verringerung der Emission ergeben. Ähnlich wirken die Erniedrigung der Strömungsgeschwindigkeit der Ofengase und die Erhöhung des Preßdrucks bei der Formgebung.

Characterization of the fluorine emission of pottery

A special technique was used to measure the fluorine emission during the firing process of stoneware under simulated working conditions and the most important variables were determined. Water vapour in the atmosphere generally leads to higher emission values as it was expected from thermodynamic reasons; the amount of the increase, however, depends on the firing conditions and on the paste.

Shorter burning periods effect lower fluorine emissions, especially if this occurs during the main emission period. If the temperature maximum of the firing process is reduced to a definite limit value, a remarkable reduction of the fluorine emission takes place. Analogous effects are caused by reduction of the waste gas flow velocity and the increase of the molding pressure.

Caractérisation de l'émission de fluor des matières de céramique fine

L'émission de fluor de la faïence et de la poterie de grès était déterminée sous conditions d'exploitation simulées à l'aide d'une méthode spécialement développée; en outre les facteurs d'influence les plus importants étaient précisés. Un accroissement de l'émission est entraîné principalement par l'influence de vapeur d'eau, comme c'est à escompter théoriquement en raison du mécanisme du dégagement du fluor. L'influence quantitative dépend de la matière et des con-

ditions de la cuisson. Des durées de la cuisson plus courtes offrent une tendance d'une diminution de l'émission. Des raccourcissements de la cuisson ont un effet distinct dans la zone principale de l'émission. Au cas où on réduit la température maximale, une forte diminution de l'émission peut être le résultat. Une diminution de la vitesse du courant de l'atmosphère du four et une accroissement de pressage au cours du façonnage donnent des résultats similaires.

1. Einleitung

Fluor gehört zu den verbreiteten Elementen der Erdkruste: es steht an 13. Stelle der Häufigkeitsliste. Es tritt jedoch selten als eigenes Fluoridmineral in größeren Lagerstätten auf, sondern kommt meist vergesellschaftet mit anderen Mineralen vor. In keramischen Rohstoffen kann Fluor in Tonmineralen OH-Gruppen aufgrund seiner kristallchemischen Ähnlichkeit diadoch ersetzen. Dies hat zur Folge, daß die meisten Tonminerale geringe Fluorgehalte, in der Regel um 0,04 Gew.-% bis 0,05 Gew.-%, besitzen. Bei den nichttonmineralhaltigen Rohstoffen können Fluorverbindungen als Verunreinigung (z. B. CaF_2) ebenfalls in geringen Konzentrationen auftreten.

2. Problemstellung

Beim keramischen Brand wird ein Teil des Fluors in Form gasförmiger oder verdampfbarer Verbindungen freigesetzt, die dann entweichen. Die Menge dieses Fluors wird im wesentlichen durch thermodynamische und kinetische Faktoren bestimmt, die von der Struktur, dem Gefüge und der Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst werden. Die Tatsache des Freiwerdens von Fluor während des keramischen Brandes ist seit langem bekannt [1–16], jedoch gewann sie durch gesetzgeberische Maßnahmen [17, 18] stark an Bedeutung.

Voraussetzung zur Klärung der dabei auftretenden Vorgänge ist zunächst die Erarbeitung einfacher, sicherer Analyseverfahren für Fluor im Spurenbereich, weswegen eine Reihe von Autoren [19–26] sich diesem Thema gewidmet hat. Weitere Arbeiten befassen sich mit der Frage der bei der Entbindung von Fluor ablaufenden Mechanismen und den bestimmenden Einflußgrößen. So sind die Wirkung von Wasserdampf, Probengröße und -material, Temperatur und Aufheizgeschwindigkeit sowie weitere, vor allem technische Einflußparameter diskutiert worden [3–5, 8–10, 27, 28]. Es ist jedoch schwierig, allgemeine

Schlüsse aus diesen Arbeiten zu ziehen, da in der Regel die stoffliche Basis für quantitative Vergleichsmöglichkeiten fehlt. In letzter Zeit wurden verschiedene Arbeiten bekannt, die sich mit dem Problem der Abgasreinigung in der keramischen Industrie befassen. Zur Entfernung von Fluor steht dabei immer mehr die Trockenadsorption an CaO oder Ca(OH)_2 im Mittelpunkt [29–36]. Eine andere Möglichkeit zur Reduktion der beim Brand in Freiheit gesetzten Fluormenge besteht in der Optimierung der Brennbedingungen im Hinblick auf eine Minimierung der Emission. Dazu müssen jedoch die bestimmenden Einflußgrößen und deren Wirkungen bekannt sein.

Zum Gesamtbild der Fluoremission tragen alle Parameter bei, die die Bindungsfestigkeit des Fluors (thermodynamische Faktoren) und den Abtransport des Fluors vom Ort der Entstehung an die Oberfläche des Scherbens (kinetische Faktoren) beeinflussen. Zu den thermodynamischen Einflußgrößen zählen die Temperatur, die Art der Bindung, die chemische Umgebung im Ausgangszustand (Versatz) und während des Brennprozesses (Bildung von Reaktionsprodukten) sowie die umgebende Atmosphäre. Zu den die Transportvorgänge beeinflussenden Größen zählen ebenfalls die Temperatur, die Porosität und das Sinterverhalten des keramischen Produkts. In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Auswirkung einer gezielten Variation der wichtigsten Größen auf das Emissionsverhalten beim Brand untersucht. Die Untersuchungen wurden an technischen feinkeramischen Massen durchgeführt.

3. Experimentelles

Zur Beurteilung des Einflusses von Parametervariationen auf das Emissionsverhalten ist es notwendig, über Methoden zu verfügen, die eine quantitative Erfassung des emittierten Fluors zu jedem Zeitpunkt des Brandes bei einer weitgehenden Simulation betrieblicher Verhältnisse (Brennkurve, Ofenatmosphäre usw.) ermöglichen. Die hierzu entwickelte Anlage, bei der in einem Rohofen mit betrieblichem Temperatur-Zeit-Profil und quasikontinuierlicher Fluorbestimmung im Abgas gearbeitet wird, wurde schon früher beschrieben [37]. Die Bestimmung des Fluors in den Ausgangsmaterialien und die Kontrollbestimmung

*) Dr. H. Schmidt und Prof. Dr. H. Scholze, Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Neunerplatz 2, D-8700 Würzburg

gen in den gebrannten Produkten erfolgten über den pyrohydrolytischen Aufschluß und anschließender Messung der Fluorionenkonzentration mittels ionenspezifischer Elektroden. Für die Untersuchungen standen drei technische Steinzeug- und vier technische Steingutmassen zur Verfügung. Sie wurden in der Regel nach den Brennkurven der Praxis gefahren, wobei die Brennzeiten von 5 h bis 78 h und die maximalen Brenntemperaturen von 1070 °C bis 1275 °C variierten. Der Ofen wurde mit Stickstoff als Trägergas gespült, dem wechselnde Gehalte an H₂O-Dampf zugesetzt wurden.

4. Ergebnisse

Zur besseren Erfassung der während der Fluorabspaltung ablaufenden Vorgänge sind thermodynamische Betrachtungen nützlich. Bei der Überlegung, welche Parameter emissionserhöhend wirken können, ergibt sich schon aus der Reaktionsgleichung



der Einfluß von H₂O und HF in der Atmosphäre. Eine Abschätzung dieser Wirkung kann am Beispiel der hydrolytischen Zersetzung von CaF₂ aufgrund thermodynamischer Daten durch Berechnung der freien Reaktionsenthalpien ΔG erfolgen. Bild 1

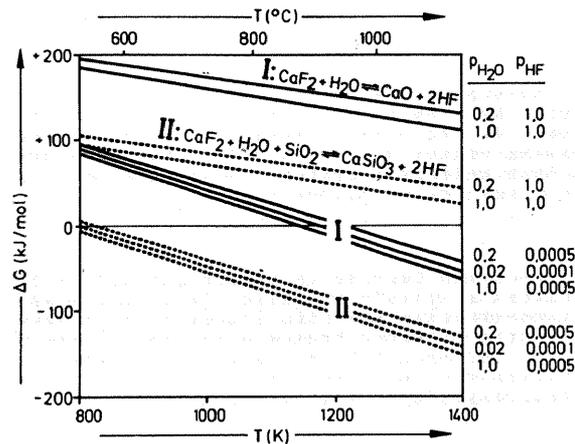


Bild 1. Darstellung des Einflusses von Temperatur, H₂O- und HF-Partialdruck und SiO₂-Anwesenheit auf die Hydrolyse von CaF₂ anhand der freien Reaktionsenthalpie ΔG (I = ohne, II = mit SiO₂)

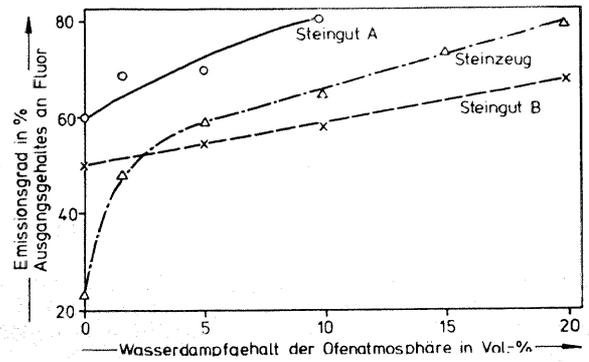


Bild 2. Abhängigkeit der Fluoremissionsgrade vom Wasserdampfgehalt der Ofenatmosphäre beim Brand von drei technischen Massen

zeigt, daß mit steigender Temperatur die ΔG-Werte negativ werden, die Reaktionen also dann nach rechts laufen. Bezeichnet man die Temperatur für ΔG = 0 als Zersetzungstemperatur, dann liegt diese um so tiefer, je höher der Partialdruck von H₂O und je geringer der Partialdruck von HF in der Atmosphäre sind. Von Bedeutung ist außerdem noch die Wirkung von SiO₂, das eine drastische, weit über den Einfluß von H₂O hinausgehende Erniedrigung der Zersetzungstemperatur bewirkt. Dies ist mit der – besonders bei hohen Temperaturen sehr starken – sauren Wirkung des SiO₂ zu erklären, das die flüchtige Säure HF in Freiheit setzt. Die Wirkung des HF-Partialdrucks auf die Lage des Gleichgewichts erhält dann Bedeutung, wenn aufgrund verzögerter Abtransportvorgänge ein merklicher HF-Partialdruck aufgebaut werden kann.

Zur quantitativen Überprüfung dieser Zusammenhänge bei technischen Massen wurden diese in trockenen und feuchten Atmosphären gebrannt, wobei die Originalbrennkurven zugrunde gelegt wurden. Der Einfluß des Wasserdampfes ist in Bild 2 anhand des Vergleichs von drei Massen dargestellt. Die Emission ist als Emissionsgrad, d. h. ausgetriebene Fluormenge bezogen auf den Ausgangsgehalt angegeben. Auffällig ist der niedrige Emissionsgrad der Steinzeugmasse beim wasserdampf-freien Brand sowie der steile Anstieg bei sehr geringen Wasserdampfgehalten, im Gegensatz zu den Steingutmassen.

Da die drei Massen mit sehr unterschiedlichen Brennzeiten gefahren werden (Steingut A: 10 h; Steingut B: 28 h; Steinzeug A: 5 h), liegt der Schluß nahe, daß eine wesentliche Ursache für das unterschiedliche Verhalten der Steingut- und Stein-

Tabelle 1. Auswirkungen von Brennzeit und Wasserdampf in der Ofenatmosphäre beim Brand keramischer Massen auf die Emissionsgrade von Fluor

Brennbedingungen	trockener Brand				nasser Brand				
	original	verkürzt		original	verkürzt				
Masse	Originalkurve Zeit in h	Emissionsgrad in % d. Ausgangsgehalts	Brennzeit in h verkürzt auf *	Emissionsgrad in % d. Ausgangsgehalts	H ₂ O-Gehalt der Ofenatmosphäre in Vol.-%	Emissionsgrad in % d. Ausgangsgehalts	Brennzeit in h verkürzt auf *	H ₂ O-Gehalt der Ofenatmosphäre in Vol.-%	Emissionsgrad in % d. Ausgangsgehalts
Steingut A	10	60	4	22	5	78	4	5	70
Steingut B	56	85	5	52	5	93	—	—	—
Steingut C	54	75	5	28	5	77	5	1,7	51
Steingut D	78	96	—	27	5	100	12 **	20	77
Steinzeug A	5	23	4	22	5	59	4	20	75
Steinzeug A	verlängerte Brennkurve (18 h)	78	—	—	20	80	—	—	—
Steinzeug B	28	50	5	17	5	55	—	—	—
Steinzeug C	28	31	5	13	5	50	5	5	23

* Die verkürzten Brennzeiten wurden durch überschlagsmäßig abgeschätzte Temperaturerhöhungen ausgeglichen

** Lineare Verkürzung der Originalbrennkurve

zeugmassen in diesen Zeiten zu suchen ist. Es war daher zu prüfen, inwieweit kürzere Brennzeiten zu einer Erniedrigung der Emission führen. Gleichzeitig ist interessant zu wissen, ob eine Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks etwaige Effekte von Brennzeitverkürzungen beeinflusst. Daher wurden an einer Reihe von Massen Untersuchungen mit regulären und verkürzten Brennzeiten und unterschiedlichen Wasserdampfgehalten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 1.

Beim trockenen Brennen mit ihren Originalkurven zeigen die Massen sehr unterschiedliche Emissionsgrade (zwischen 23 % und 96 %), wobei Wasserdampf in der Regel bei Massen mit niedrigen „trockenen“ Emissionsgraden besonders stark wirkt. Die aus den quantitativen Abgasanalysen erhaltenen Emissionsverläufe zeigen, daß in allen Fällen die Fluoremission in einem engen Temperaturbereich während der Aufheizperiode abläuft und beim Erreichen der Haltezeit (mit Ausnahme von Steinzeug A) schon abgeschlossen ist. Dieser Bereich beginnt in der Regel bei 700 °C bis 800 °C und erstreckt sich über 200 K bis 300 K. Die Breite des Emissionsbereiches sowie der Emissionsbeginn sind eine Funktion von Einflußparametern wie Brennzeit, Wasserdampfgehalt und Zusammensetzung der Massen. Während der Abkühlphase findet keine Emission mehr statt.

Tabelle 1 zeigt weiterhin, daß Brennzeitverkürzungen in fast allen Fällen zu deutlichen Reduktionen der Emissionsgrade führen, während Wasserdampf in der Ofenatmosphäre z. T. drastische Erhöhungen der Emission mit sich bringt. Am Beispiel eines Steingutbrandes ist in Bild 3 zu sehen, wie diese Einflüsse den Emissionsverlauf verändern können. Die Brennzeitverkürzung bewirkt eine Verschmälerung des Emissionspeaks auf der Zeitachse entsprechend dem rascheren Temperaturanstieg; Wasserdampf bewirkt eine Verlagerung der Emissionsmaxima zu kürzeren Zeiten und damit niedrigeren Temperaturen.

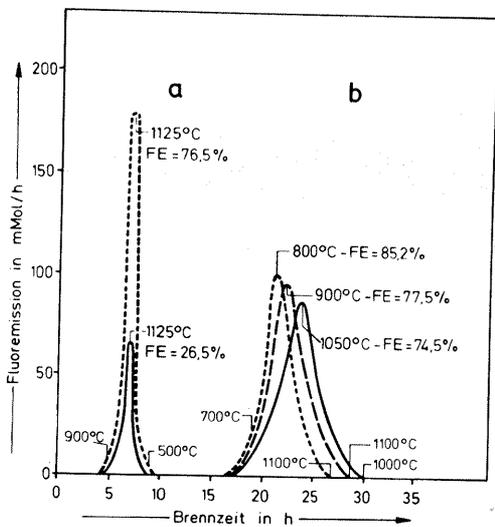


Bild 3. Einfluß von Brennbedingungen auf die Fluoremission eines Steinguts anhand der Emissionsprofile; FE: Emissionsgrade; a = 12 h, b = 54 h Brenndauer (Originalkurve); die Temperaturangaben entsprechen den Werten auf der Brennkurve bei den jeweiligen Zeiten auf der Abszisse; — trockener Brand; - - - 5 Vol.-% H₂O in der Ofenatmosphäre; 20 Vol.-% H₂O in der Ofenatmosphäre; Probeneinwaage 25 g

Die Bestimmung der Emissionsprofile bietet die Möglichkeit zum gezielten Eingriff in den Brennverlauf. Wie dies zu emissionserniedrigenden Maßnahmen genutzt werden kann, zeigt Bild 4. Hier sind zwei Brände eines Steinzeugs dargestellt, wobei die ausgezogenen Linien einen Originalbrand und die gestrichelten Kurven einen Brand darstellen, bei dem die Zeit des Temperaturanstiegs des Hauptemissionsbereiches auf die Hälfte verkürzt wurde. Diese Maßnahme bewirkt eine Verminderung des Emissionsgrades von 60 % auf 26 %. Beide Emissionsprofile zeigen ein Zurückgehen der Emission schon vor dem Erreichen der maximalen Brenntemperatur. Dieser steile Abfall kann mit einem Dichtwerden des Scherbens und der damit verbundenen Behinderung des Stofftransportes interpretiert werden. Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich die Emission auf Temperaturparameter reagiert, aber auch, welche Möglichkeiten sich zur Erniedrigung bieten.

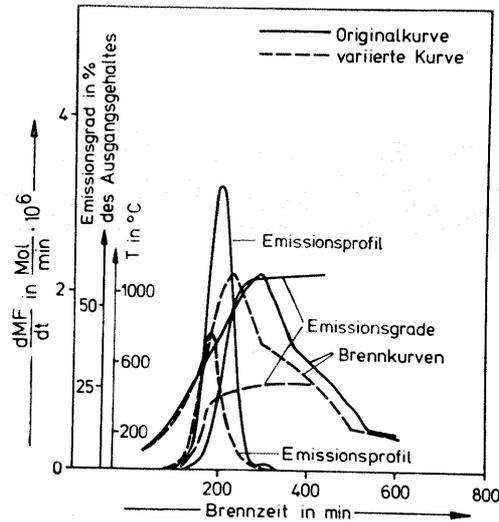


Bild 4. Vergleich der Fluoremission bei zwei Steinzeugbränden mit betrieblicher und verkürzter Brennkurve (trockener Brand); dMF/dt : Emissionsgeschwindigkeit des Fluors; Probeneinwaage 25 g

Zur Analyse der Temperaturabhängigkeit wurden Steingutproben mit einfachen Brennkurven (linearer Anstieg, Haltezeit, lineare Abkühlung) mit einer Dauer von 10 h gebrannt. Die maximalen Temperaturen lagen bei 1200 °C (I), 1100 °C (II), 1070 °C (III) und 1000 °C (IV). Die in Bild 5 schematisiert dargestellten Emissionspeaks zeigen in Lage und Höhe Zeit und Menge der Emission an (Emissionsgrad in %). Bei (I) und (II) ergeben sich identische Mengen mit geringfügig verschobener Lage auf der Zeitachse, aber identischen Temperaturen auf den jeweiligen Brennkurven. Auffällig ist die drastische Verminderung der Fluoremission bei geringeren maximalen Brenntemperaturen (III und IV in Bild 5). Die Aufklärung dieser interessanten Erscheinung muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Im Gegensatz zur Wirkung der Temperatur scheint der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit der Ofenabgase zunächst ein rein kinetisches Problem zu sein, da dadurch der Abtransport von H₂O und HF beeinflusst werden kann. Ändern sich dabei jedoch die Konzentrationen dieser Reaktanden, dann kann die Strömungsgeschwindigkeit in die Lage des Zersetzungsgleichgewichts eingreifen und damit thermodynamisch wirksam werden. Entsprechende Versuche mit einer Steingutmasse ergaben, daß unter sonst konstant gehaltenen Brennbedingungen der Emissionsgrad von 7 % bei ruhender Atmosphäre nahezu linear bis auf 60 % bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 20 cm/s anstieg, um darüber konstant zu bleiben, d. h., dann wird die Diffusionsgeschwindigkeit des Fluors nach außen geschwindigkeitsbestimmend.

Selbstverständlich sind Größen wie Porosität, Porenverteilung, d. h. Gefügeeinflüsse und deren Veränderung während des Brennprozesses von großer Bedeutung auf Stofftransportvorgänge, aber diese zusammensetzungsbedingten Parameter sind in der Regel wenig beeinflussbar. Darüber hinaus wird das Gefüge von keramischen Produkten aber vom Formgebungsprozeß mitbestimmt und dieser kann damit ebenfalls Auswirkungen auf die

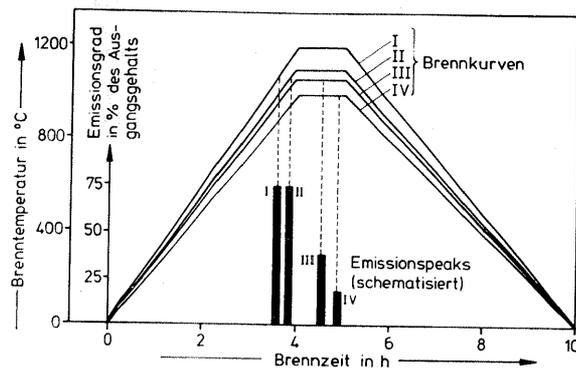


Bild 5. Abhängigkeit der Fluoremission von der maximalen Brenntemperatur bei einer Steingutmasse (trockener Brand)

Fluoremission zeigen. In einer Versuchsreihe wurde daher der Einfluß des Preßdrucks an einer Steinzeug- und einer Steingutmasse beim Trockenpreßverfahren untersucht (Bild 6). Dabei ergeben sich deutliche Unterschiede in den beiden Massen: Während die Steinzeugmasse eine deutliche Abhängigkeit zeigt, ist der Emissionsgrad der Steingutmasse unabhängig vom Preßdruck. Bei letzterer ist immer genügend Porosität vorhanden, um den Abtransport des Fluors ungehindert zu gestatten.

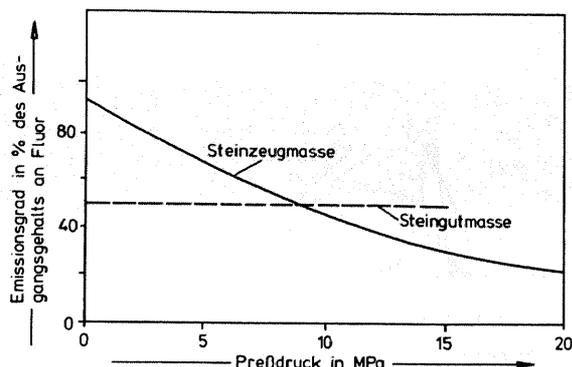


Bild 6. Abhängigkeit der Fluoremission vom Preßdruck bei der Formgebung von zwei Sprühtrockenmassen (trockener Brand)

5. Diskussion

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, daß es prinzipiell eine Reihe von Einflußgrößen gibt, die zur Verminderung der Fluoremission herangezogen werden können. Die Höhe dieser Verminderung ist stark abhängig von der Masse, was bedeutet, daß vorläufig keine allgemein anwendbaren quantitativen Regeln aufgestellt, sondern nur Tendenzen aufgezeigt werden können. Da die Zusammensetzungen der feinkeramischen Massen häufig recht komplex sind, ist es schwierig, die masse- und zusammensetzungsbedingten Parameter dieser Systeme quantitativ zu erfassen. Dies muß zunächst an überschaubaren Systemen erfolgen. Daher ist es beim derzeitigen Stand der Untersuchungen zwar nicht möglich, Emissionsprognosen zu erstellen, aber es kann das Emissionsverhalten einer einzelnen Masse quantitativ festgelegt und anhand des aufgestellten Emissionsprofils und seiner Reaktion auf die Variation der wichtigsten Einflußparameter beurteilt werden, welche Maßnahmen zu einer Emissionserniedrigung in Betracht gezogen werden können. Die Frage, inwieweit derartige Anregungen einen betrieblichen Niederschlag finden können, bedarf weiterer Untersuchungen.

6. Literatur

- [1] H. Bohne: Fluoremission und Tunnelöfen. Staub 24 (1964) S. 261–265
- [2] E. Schmidt: Auswurf und Entstehung luftverunreinigender Stoffe bei Ziegelöfen. Ziegelind. 21 (1968) S. 560
- [3] G. Routschka, Ch. Buttgerit 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
- [4] K. Bergmann und F. Trojer: Ursachen der Fluoremission bei Tunnelöfen in Ziegeleien und die Möglichkeit ihrer Unterbindung. Ziegelind. 25 (1972) S. 234–240
- [5] R. Grätz: Fluor in keramischen Materialien und Brennstoffen. Stoffliche Maßnahmen zur Vermeidung von Fluoremissionen. Ziegelind. 27 (1974) S. 164–168, 210–216
- [6] H. H. Wilson und L. D. Johnson: Characterisation of air pollutants emitted from brick plant kilns. Amer. Ceram. Soc. Bull. 54 (1975) S. 990–991, 994
- [7] K. Jepsen und E. Schmidt: Erfahrungen mit Emissionsmessungen in der keramischen Industrie. Ber. Dt. Keram. Ges. 54 (1977) S. 5–9
- [8] G. Routschka und A. Majdič: Über die Abgabe des Fluors beim betrieblichen Brand von feuerfesten Tonen zu Schamotte. Ziegelind. 31 (1978) S. 6–15
- [9] G. Routschka und A. Majdič: Studien über das Verhalten des Fluors beim Brennen feuerfester Tone. Ziegelind. 31 (1978) S. 76–86
- [10] Th. Haase und E. Schlegel: Fluoremission der silikatechnischen Industrie. Freiburger Forschungshefte Nr. A 566 (1976) S. 39–52
- [11] H. Smidt: Fluor — das zentrale Problem der Ziegelindustrie auf dem Sektor der Luftreinhaltung. Ziegelind. 30 (1977) S. 165–169

- [12] P. Mayer: Über das Problem des Umweltschutzes in der keramischen Industrie. Keram. Z. 30 (1978) S. 149–151
- [13] H. Smidt: Gedanken und Vorschläge zur Erarbeitung von Fluor-Emissionsgrenzwerten und Kaminhöhe für die grobkeramische Industrie. Ziegelind. 31 (1978) S. 177–189
- [14] K. van der Rhee: Environmental pollution related with the ceramic industry. Ceramurgia 8 (1978) S. 25–31
- [15] W. Schlandt: Mehr Flexibilität bei der Beurteilung der Fluoremissionen im Rahmen der Genehmigungsverfahren. Ziegelind. 31 (1978) S. 190–200
- [16] J. Brenner und P. Schubert: Fluorid-Emissionen aus Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse. wlb Wasser, Luft und Betrieb 21 (1977) S. 122–124
- [17] Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnlicher Vorgänge (Bundesimmissionschutzgesetz [BImSchG]) vom 15. 3. 1974 BGBl. No. 27 vom 21. 3. 1974, S. 721–743
- [18] Erste allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundesimmissionschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft — TA Luft). Gem. Min. Bl. Nr. 24 vom 28. 8. 1974, S. 425–452
- [19] W. Oelschläger: Zur Bestimmung kleinster Fluormengen. Z. Anal. Chem. 191 (1962) S. 408–416
- [20] P. B. Adams und J. P. Williams: Fluoride analysis of glasses and silicate materials by pyrohydrolysis separation. J. Amer. Ceram. Soc. 41 (1958) S. 377–380
- [21] H. Lehmann, F. W. Locher und H. M. v. Seebach: Die Bestimmung des Fluors in Rohstoffen, Klinkern und Stäuben der Zementindustrie. Tonind.-Ztg. 89 (1965) S. 49–54
- [22] F. Fröhlich: Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Tonen. Ber. Dt. Keram. Ges. 40 (1963) S. 567–569
- [23] P. Hermann: Zur chemischen Analyse geringer Fluorgehalte in Feststoffen und bei Emissionsmessungen. Ziegelind. 28 (1975) S. 142–145
- [24] P. Hermann: Die meßtechnische Erfassung der Fluoremissionen bei Ziegeleien. Ziegelind. 27 (1974) S. 148–151
- [25] F. Bonomi und M. T. Francardi: Determinazione rapida mediante elettrodo specifico del contenuto di fluoro nei materiali interessanti l'industria del cemento. Il cemento 1 (1975) S. 25–34
- [26] G. Kassebeer: Kontinuierliche Messung von Fluoremissionen. Ziegelind. 26 (1973) S. 356–359
- [27] E. Schlegel: Bildung von CaF_2 aus CaO in einer Atmosphäre aus HF und H_2O . Ber. Dt. Keram. Ges. 47 (1970) S. 91–94
- [28] J. K. Kishi, M. Eda und H. Mihashi: Über das Fluor in Tonmineralen. Taikabatsu 25 (1973) S. 185–190
- [29] E. Schmidt: Erfahrungen mit Maßnahmen zur Verminderung der Emission luftverunreinigender Stoffe. Ziegelind. 26 (1973) S. 325–334
- [30] R. Grätz: Möglichkeiten zur Beeinflussung der Fluoremission und Erkenntnisse aus kontinuierlichen Fluormessungen im Rauchgas. Ziegelind. 28 (1975) S. 130–138
- [31] H. D. Winkler: Maßnahmen zur Emissionsverminderung bei Ziegeleien. Gesundheits-Ingenieur 95 (1974) S. 267
- [32] H.-W. Hünlich: Feststellung des Standes der Technik zur Verminderung der Fluoremission in der Ziegelindustrie durch Reinigung der Abgase. Ziegelind. 27 (1974) S. 155 bis 162
- [33] H. A. Müller: Möglichkeiten der grobkeramischen Industrie auf dem Gebiet der Luftreinhaltung. Ber. Dt. Keram. Ges. 53 (1976) S. 85–88
- [34] R. Rasch: Fluoradsorption bei der trockenen Heißreinigung von Abgasen. Chemie-Techn. 5 (1976) S. 183–187
- [35] K. Jepsen und M. Sendatzki: Aufbau und Erprobung einer Anlage zur trockenen Absorption von Fluorverbindungen aus dem Abgas eines Ziegelofens mit nachgeschalteter Entstaubung. Ziegelind. 30 (1977) S. 480–491
- [36] K. Yamashita und T. Kato: Treatment of waste gases containing fluorine and fluoride. Japan. Kokai 78 57 183, 24. 5. 1978
- [37] H. Schmidt und H. Scholze: Über analytische Fragen bei der Bestimmung von Fluor in keramischen Werkstoffen. Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) S. 79–82

Diese Arbeit wurde dankenswerterweise über die Deutsche Keramische Gesellschaft aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie unterstützt. Die Verfasser danken Frau M. Stohrer für die zuverlässige Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Eingegangen am 6. 6. 1979