

## De emissiereductie in de keramische industrie door middel van procesgeïntegreerde maatregelen (deel 2)

**Citation for published version (APA):**

Zwan, van der, J., Reymers, A. P. S., & Beerkens, R. G. C. (1993). De emissiereductie in de keramische industrie door middel van procesgeïntegreerde maatregelen (deel 2). *KGK, Tijdschrift voor Klei, Glas en Keramiek*, 14(8), 170-175.

**Document status and date:**

Gepubliceerd: 01/01/1993

**Document Version:**

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

**Please check the document version of this publication:**

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

**General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

[www.tue.nl/taverne](http://www.tue.nl/taverne)

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

[openaccess@tue.nl](mailto:openaccess@tue.nl)

providing details and we will investigate your claim.

# De emissiereductie in de keramische industrie door middel van procesgeïntegreerde maatregelen

(deel 2)

kgk Wetenschap



Auteurs:

ing. J. van der Zwan  
dr. A.P.S. Reymer  
dr. R.G.C. Beerkens

ing. J. van der Zwan  
Technisch Fysische  
Dienst TNO-TU Delft,  
afdeling Klassieke Keramiek

dr. A.P.S. Reymer  
Technisch Fysische  
Dienst TNO-TU Delft,  
afdeling Klassieke Keramiek

dr. R.G.C. Beerkens  
Technisch Fysische  
Dienst TNO-TU Delft,  
afdeling Glas

## Samenvatting

In vervolg op het voorgaande artikel, dat geplaatst is in nummer 6/7 wordt in dit artikel uitgebreid ingegaan op alle omstandigheden die invloed hebben op het vrijkomen van fluor tijdens het gehele keramische proces. Niet alleen het stookproces (tijd-temperatuur), maar ook de ovenatmosfeer, de structuur van de scherf (vormgevingstechnologie), het al of niet aanwezig zijn van glazuur of andere oppervlaktelagen, het oventype en -uiteraard- de massasamenstelling laten hun invloed gelden op de totale fluoremissie. Daarna wordt ingegaan op de mogelijkheden om, indien de procesgeïntegreerde maatregelen niet voldoende zijn om tot het gewenste niveau te komen van fluoremissie, de hoeveelheid fluor in de rookgassen verder te reduceren middels end-of-pipe maatregelen: rookgasreinigingsinstallaties.

## Summary

As a continuation of the previous article all circumstances influencing the fluoride emissions during ceramic firing are discussed. Besides firing time and temperature, kiln atmosphere, microstructure of the body, the presence of glazes and engobes, the type of kiln, and the body composition determine the total fluoride emission. The possibilities of proces related measures and end-of-pipe solutions to reduce fluoride emissions are discussed.

## 7 De keramische technologie en het vrijkomen van fluoriden

### 7.1 Invloed van de stookcyclus op de fluoride-emissie

Zeer veel auteurs gaan in op de invloed van de temperatuur op de fluoremissie. Het IZF Essen bepaalt bijvoorbeeld eerst van de verschillende grondstoffen en massa's het fluoremissieprofiel onder standaard-omstandigheden. Daarna wordt vastgesteld welke condities een minimale uitstoot opleveren. De ontleding van de kleimineralen, de reactie van het fluor met waterdamp uit de oven onder vorming van HF, en de ontleding van  $\text{CaF}_2$  met waterdamp zijn zowel afhankelijk van de temperatuur als de tijd.

De fluorafgifte vertoont een sterke afname bij een hogere opwarmingsnelheid (voornamelijk als gevolg van de resulterende kortere stookcyclus). Boven een bepaalde waarde van de opwarmingsnelheid blijft het fluorgehalte in de massa uiteindelijk con-

stant. Ook de aanhoudtijd heeft een grote invloed op de F-emissie: lang aanhouden van de toptemperatuur leidt tot een grote F-emissie. Dit geldt ook voor temperaturen beneden de sintertemperatuur. De fluoride-emissie neemt toe bij hogere temperatuur en bij een toenemende brandduur en aanhoudtijd. Tussen 1300 en 1500°C neemt de fluoride-emissie toe met ongeveer een factor 4. De verkorting van het stooktraject heeft met name invloed op de totaaluitstoot, niet op de piekconcentraties van fluoride. Het begin van de emissie is afhankelijk van de aard van het mineraal, en kan verschillen van 600 tot 950°C. Sommige mineralen raken bij 1000°C al het fluor al kwijt, maar andere, zoals illiet en lepidoliet laten boven 800°C een afname in de fluoride-emissie zien, omdat zij snel dicht sinteren. De opwarmingsnelheid boven de eerste aanhoudtemperatuur (500-600°C) heeft grote invloed op de fluoremissie. De totale F-emissie wordt voornamelijk bepaald door het stookregime en de tijd van 800°C tot de sintertemperatuur. Snelstoken tot toptemperatuur met 50K/min in plaats van 2K/min geeft meestal een aanzienlijke reductie in de totale fluoride-emissie. Door een sneller opwarmtraject van 700-1150°C te kiezen, kan ook een kortere stooktijd gerealiseerd worden. Een bijkomend voordeel daarbij is, dat er ook een energiebesparing plaats vindt. Tünker noemt een mogelijke besparing van ca 10%. De mogelijkheden om tot snelbrand over te gaan -hoewel zowel uit energetisch als milieutechnisch oogpunt gunstig- hangen sterk af van de aard en de massasamenstelling van het produkt, en van bedrijfseconomische factoren.

### 7.2 De invloed van de ovenatmosfeer op de fluoride-emissie

Uit de in par. 6.1 genoemde reactievergelijkingen kan worden afgeleid, dat de ligging van het evenwicht wordt bepaald door de aanwezigheid cq aanvoer van waterdamp, en de mate van afvoer van het gevormde gasvormige fluoride (voornamelijk HF). Veel auteurs (o.a. 8, 16,17) geven dan ook aan dat doorblazen van lucht of stoom een extra emissie van fluor tot gevolg heeft door convectorie rond de produkten. Daarnaast heeft de 'luchtsnelheid' grote invloed: bij snelle afvoer van reactieprodukten (HF) verschuift het evenwicht tot een bepaald maximum (of: een toenemende luchtsnelheid of 'flow' leidt tot een hogere reactiesnelheid, of: een snelle watertoevoer zorgt voor een snelle reactie), daarboven wordt de diffusie in de vaste stof bepalend. Zwaveloxiden en waterdamp bevorderen het vrijkomen van F. Hierbij is het effect van vochtig afgas groot, en van zuivere waterdamp zeer groot (8,9). Naar de invloed van het watergehalte en rookgassnelheid op de F-afgifte door de massa wordt momenteel door TNO Keramiek een uitgebreid onderzoek gedaan ten behoeve van de fijnkeramische industrie. Schmidt stelde vast, dat de fluoremissie in  $\text{SO}_2$ -houdende atmosfeer eerder ontstaat dan in 'schone' lucht.

Over het mechanisme daarachter ontstaat nog onduidelijkheid. Zwavel uit de brandstoffen (vooral uit vaste en vloeibare brandstof) heeft invloed op het gedrag van de F-emissie. Zwavel en de verhouding  $SO_2/SO_3$  is van belang voor de emissie van F. Zwavel uit de brandstof is minder belangrijk dan de zwavel die in de klei aanwezig is en bij ontleding vrijkomt (16). Met een hoge waterdampspanning ( $> 5$  vol.%) begint de ontleding van  $CaF_2$  bij  $800^\circ C$ , neemt boven  $1000^\circ C$  snel toe, en is bij  $1350^\circ C$  volledig afgelopen. (Echter: het aflopen van een bepaalde reactie bij een gegeven temperatuur is ook een kwestie van tijd; ook bij een lagere temperatuur,  $800^\circ C$ , kan een reactie aflopen). Bij lage waterdampspanning in oxiderende omgeving ontleedt  $CaF_2$  pas bij  $1400^\circ C$ . De partiële zuurstofdruk in het natte rookgas heeft geen invloed op de ontleding van het  $CaF_2$ . De aard en samenstelling van de brandstof heeft invloed op de fluorhuishouding. Afhankelijk van de gebruikte brandstof kan de fluoride-emissie verschillen. Aardgas met relatief meer H (waterstof) dan andere brandstoffen, leidt tot veel  $H_2O$  in de oven. Daardoor is de fluoride-emissie hoog. De meningen over de invloed van reducerend stoken zijn sterk verdeeld, en variëren van vermindering van de fluoride-emissie (binden van fluor) tot een extra fluoride uitstoot in een reducerende atmosfeer: Routschka en Majdic melden dat bij reducerend stoken de zwarte kernen met koolstof het fluoride binden. Volgens Bernert en Schubert leidt reducerend stoken juist tot een toename van de hoeveelheid fluoride in de rookgassen, en Strohmenger is van mening, dat reducerend stoken géén invloed heeft op de fluoride-emissie. (16)

### 7.3 De invloed van de structuur van de scherf op de fluoride-emissie

Indien de diffusie bepalend wordt bij de reactie, de aanvoer van reactant en de afvoer van HF, gaat de structuur, de dikte en porositeit van de scherf een grote rol spelen. De voorgeschiedenis en de vormgeving van het te stoken produkt wordt dan belangrijk. Schmidt en Scholze (17) stellen dat voor fijnkeramische massa's de fluoremissie onafhankelijk is van de persdruk bij aardewerkmassa's, maar sterk afhankelijk van de persdruk bij steengoed. Een grote rol speelt de snelheid van de porositeitsafname bij het dichtsinteren van de produkten. De fluoremissie hangt af van de openheid van het produkt. Uit losse poeders ontwijkt meer F dan uit dichte koeken. Enkele experimenten lieten zien, dat na dichtsinteren tot ca 10% porositeit de fluoride-emissie stopt. Bij doorstoken is door opblaasverschijnselen weer een toename in porositeit mogelijk, hetgeen leidt tot een toename in de fluoride-emissie. Grote poriën (opzettelijk in de massa gevormd) hebben over een breed gebied van schijnbare dichtheid géén invloed op de fluoride-emissie. Glazuren (die dan natuurlijk zelf geen fluor mogen bevatten) kunnen de fluoride-emissie sterk reduceren door het afdekken van de poriën. Het 'coaten' van produkten met fluoradsorberende lagen verlaagt eveneens de fluoride-uitstoot. Een zelfde effect heeft de vorming van een bak-huid bij het begin van de sintering. De dikte van de scherf en de vorm van het produkt hebben eveneens invloed op de mate van de fluoride-emissie. Bij dikke massieve produkten (klinkers, bakstenen) is de fluoride-uitstoot per kg massa relatief lager dan bij dunwandige produkten zoals kleidakpannen onder verder gelijkblijvende omstandigheden. In een poreuze aardewerkmassa welke bij  $1040^\circ C$  wordt gestookt, wordt bijna alle F uitgedreven, vooral als de waterdampspanning niet verwaarloosbaar is.

In het verlengde hiervan ligt de invloed van de stapelingsdichtheid van de produkten op de fluoride-emissie. Een dichtere stapeling van de produkten laat i.h.a. een lagere fluoride-emissie zien. Hierbij moet bedacht worden, dat een dichte stapeling niet ten koste mag gaan van een goede warmteoverdracht en de warmte-indringing ten behoeve van het sinterproces.

### 7.4 Het oventype en de fluoride-emissie.

Grätz publiceerde in 1980 een artikel over de invloed van het oventype op de fluoremissie. Periodieke ovens stoten meer fluor uit in piekbelasting, maar indien gekeken wordt naar het totale rookgasvolume is de fluoruitstoot uitgedrukt als mg F/kg produkt aanzienlijk lager dan bij een tunneloven. Schmidt (18) vermeldt in zijn publikatie na een uitgebreide inventarisatie aan 60 ovens in Duitsland (24 tunnelovens en 35 ring- en zig-zag-ovens) dat de tunnelovens gemiddeld een 25% hogere concentratie aan zwavelcomponenten en fluorverbindingen in de rookgassen hebben dan de oudere typen ovens. De conclusies worden echter vertroebeld door de constatering dat er naast verandering van oventype ook een omschakeling van brandstof heeft plaatsgevonden (in de tunnelovens werden geen kolen maar zwavelhoudende stookoliën gestookt). Echter ook Grätz constateerde dat de omschakeling van ring-ovens naar tunnelovens gepaard ging met een toename van de schade aan de vegetatie rond (steen-)fabrieken (8). Uit bovenstaande zou men dus kunnen concluderen, dat de omschakeling van periodieke ovens naar continue tunnelovens en rollenovens voor wat betreft de fluoremissie niet gunstig is (geweest). Het vergelijken van beide typen ovens is echter een zeer hachelijke zaak en beslist onverantwoord. De stookregimes, tijd-temperatuurverloop en ovenatmosfeer zijn bij periodieke ovens en tunnelovens zodanig verschillend, en hebben op zich een zo grote invloed (zie vorige hoofdstukken) dat de emissie per definitie verschillend moet zijn, ongeacht het type oven. Overigens constateerde het T.C.K.I. aan Nederlandse baksteenovens bij metingen in 1989 dat tunnelovens minder fluoride per eenheid produkt emitteren indien aardgas als brandstof werd gebruikt. De  $SO_2$  - en HF - concentraties welke continu gemeten worden, schommelen met de wagendoorzet in de tunneloven. De  $SO_2$  - en HF - concentraties vertonen daarbij een tegengesteld beeld (8). De literatuur gaat ook nog in op de invloed van de combinatie oventype en stookproces op de mogelijke fluoride-uitstoot, met name voor de fijnkeramische industrie. Zowel éénbrand als snelbrand zijn in dit opzicht zeer gunstig. Zij geven een aanmerkelijke verlaging van de fluoride-emissie te zien. Interessant is, dat uit de praktijk voor fijnkeramische processen blijkt, dat elektrisch stoken in een continue oven resulteert in een zeer lage fluoride-emissie. Dit kan volledig verklaard worden uit de gunstiger ovenatmosfeer welke in elektrische ovens heerst: weinig waterdamp en geen grote gasstromen. Hoewel door de kleine hoeveelheid rookgassen de concentratie aan fluor in mg/ $m_n^3$  hoog kan zijn, is de emissie in kg/uur (of kg F/kg produkt) erg laag (zelfs lager dan de N.E.R. 'norm'). Het percentage fluor uit de klei wat verdampt is, is eveneens aan de lage kant met ca 20%, en benadert de emissies van de gasgestookte snelbrandovens.

### 7.5 De invloed van de massasamenstelling op de fluoride-emissie.

De invloed van de samenstelling van de keramische massa op de fluoride-emissie is groot. Wij

moeten daarbij onderscheid maken tussen de ontledingreacties van de fluorhoudende componenten in de massa, en de reacties die later tijdens en na de brand in de koelzone van de oven plaats vinden. Tijdens het koelen kan (afhankelijk van de massasamenstelling) de fluor weer min of meer gebonden worden (resorptie). Vrijwel alle literatuur gaat uitgebreid in op de positieve effecten van (extra) kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) in de massa op de uitstoot van fluoriden. De  $\text{CaO}$  bindt het fluoride tot  $\text{CaF}_2$  en verschillende calciumfluorosilicaten (4) welke beneden  $800^\circ\text{C}$  in de ovenatmosfeer zeer stabiel zijn. Daarnaast bindt het in de massa aanwezige  $\text{CaO}$  ook de zwavelcomponenten uit de rookgasen: de zwavel-emissies nemen ook af. Uit literatuur, maar ook uit de (grofkeramische) praktijk blijkt, dat geelbakkende (kalkhoudende) massa's minder fluor uitstoten dan roodbakkende, kalkarme kleien. Kalktoevoeging is echter niet altijd mogelijk. Door de grote invloed op de kleur (geelkleuring) is een hoog kalkgehalte voor roodbakkende producten nagenoeg uitgesloten. Ook bij fijnkeramische processen zijn kalktoevoegingen sterk gelimiteerd, hier niet vanwege de kleur, maar wel vanwege invloed op het sintergedrag, droog- en bakrimp, sterkte, uitzettingscoëfficiënt enz. De uitstoot van fluoride bij Ca-rijke kleien begint bij ca  $800^\circ\text{C}$ ; bij Ca-arme kleien begint de emissie reeds bij  $600^\circ\text{C}$ . Het toevoegen van extra Ca aan een Ca-arme klei werkt positief: de F-emissie begint dan ook pas boven  $800^\circ\text{C}$ . Ca-rijke kleien nemen F goed op, vooral bij temperaturen rond  $300$ - $600^\circ\text{C}$  (13,14). Het in de koelzone van de rookgasen, dus de opwarmzone van de producten, gebonden fluor (als  $\text{CaF}_2$ ) blijft na stoken op toptemperatuur, afhankelijk van temperatuur en aanhoudtijd, tot maximaal 100%, dus volledig in de massa achter. Gevormd of aanwezig  $\text{CaF}_2$  ontleedt in aanwezigheid van waterdamp bij temperaturen boven  $900^\circ\text{C}$  onder vorming van HF, maar dit gaat aanmerkelijk langzamer dan de ontleding van de kleimineralen. Ook boven  $1000^\circ\text{C}$  blijft een gedeelte van de F gebonden als  $\text{CaF}_2$ .

## 8 Procesgerichte maatregelen om de fluoride-emissie te verminderen

### 8.1 Algemeen

Uit de tot nu toe bekende gegevens zoals in de literatuur gepubliceerd, zijn tal van mogelijkheden te ontlenen om de fluoremisatie (in theorie) te verlagen (8). Men kan dan een onderscheid maken tussen:

1. maatregelen aan de bron, d.w.z. die ingrijpen in de massa(samenstelling),
2. maatregelen die gericht zijn op veranderingen in het keramisch proces, met name de oven,
3. maatregelen die de toch nog aanwezige fluoriden door middel van reinigingstechnieken uit het rookgas verwijderen.

De maatregelen onder 1. en 2. worden in de regel brongerichte of procesgeïntegreerde maatregelen (P.I.M.) genoemd. De zuiveringstechnieken 'achteraf' noemt men ook wel emissiegerichte of 'end-of-pipe' oplossingen. De brongerichte en emissie beperkende maatregelen genieten beleidsmatig gezien (schone technologie) in het algemeen de voorkeur mits geen overmatig energiegebruik aan betreffende maatregel ten grondslag ligt (20). Het voordeel van brongerichte maatregelen is, dat daarmee de fluoremisatie zo ver zou kunnen worden verlaagd, dat een reinigingsinstallatie aan de schoorsteen overbodig of aanmerkelijk kleiner (minder secundair afval) kan worden. Een probleem bij vele van de hieronder genoemde maatregelen in de sfeer van verandering van de massasamenstelling of aanpassing van de stooktechnolo-

gie, is dat deze maatregelen forse consequenties hebben in de gehele procesgang en invloed hebben op de produktkwaliteit. Daarnaast zijn vele aanwijzingen onderling tegenstrijdig. Zo is het haast ondenkbaar om in Nederland de ovens niet meer te stoken met aardgas, alleen omdat het methaan te veel waterdamp bij de verbranding oplevert. Stoken met andere brandstoffen levert in veel gevallen óók meer fluor-, chloor- en zwavelverbindingen op, omdat steenkool en aardolieproducten deze elementen als verontreiniging kunnen bevatten.

Uit het inventariserende overzicht in de hoofdstukken 4, 5 en 6 kunnen een groot aantal voorstellen of massa-ingrepen worden afgeleid met het doel de fluoride-uitstoot te verlagen. Primair zijn dit soort voorstellen er op gericht de aanwezigheid van fluoriden in de te sinteren massa tegen te gaan. Daarnaast zijn voorstellen af te leiden die de aanwezigheid van fluorbindende componenten in de massa vergroten. Zulke richtlijnen die algemeen geldend zijn voor zowel fijn- als grofkeramische massa's worden vooral door Grätz (8) en Strohmenger (16) uitgebreid samengevat en toegelicht. Veel van de 'mogelijke' oplossingen zijn echter op economisch verantwoorde wijze en ook praktisch niet toepasbaar. Geen enkele grof (en fijn-)keramische grondstof is volledig fluorvrij te verkrijgen, of na winning fluorvrij te maken door bepaalde mineralen uit de klei te halen. Toch geeft Grätz voldoende aanwijzingen om, indien het totale fluorgehalte van de kleien niet bekend is, een meer verantwoorde keuze te maken uit de beschikbare grondstoffen op basis van bijvoorbeeld de mineralogie en de chemische samenstelling. Zoals in de literatuur vermeld betreffen mogelijke maatregelen buiten de grondstoffsfeer vooral een aanpassing van het stookproces, optimalisering van de stookkurven, en verandering van brandstoffen of oventype. Tenslotte worden door Grätz voorstellen gedaan om te komen tot éénbrand / snelbrandprocessen, aanpassing van vorm cq dikte van producten, en de dichtheid van de ovenstapelings

### 8.2 Verlaging van de fluoride-emissie door resorptie van fluoriden in de opwarmzone van de oven

Hauck c.s. (19) geeft een uitgebreid (slot)overzicht van zijn experimentele werk in het IZF te Essen met betrekking tot de verlaging van de fluoremisatie door procesgeïntegreerde maatregelen. Het voornaamste aandachtspunt lag op het binden van de in de oven voorkomende fluordampen welke op zich weer afkomstig zijn van het in de kleimineralen aanwezige fluor. Door een uitgebreid onderzoek naar de omstandigheden (tijd-temperatuur, stookcurve) waaronder de fluor vrijkomt, en weer gebonden wordt, zowel aan de klei zelf als aan het extra toegevoegde kalk, konden conclusies worden getrokken met betrekking tot de mogelijke praktijkomstandigheden waaronder via P.I.M.'s de fluoremisatie (aanzienlijk) zou kunnen worden verlaagd. Bij latere praktijkproeven bleek het inderdaad mogelijk de emissies bij een aantal bedrijven met tunnelovens te verlagen van 34 tot 10  $\text{mg F/m}_n^3$ , resp. van 6 naar <2, van 14 naar <3, en van 25 naar <8  $\text{mg F/m}_n^3$ . Uit deze cijfers blijkt, dat de bedrijven waar deze praktijkproeven werden gehouden nu emissies vertonen die ruim tegemoet komen aan limieten zoals aangegeven in de TA-Luft (max. 5  $\text{mg F/m}_n^3$ ). In twee gevallen konden de reeds geplande investeringen in dure rookgasreinigingsapparatuur geschrapt worden. De grootste bijdrage bij deze vermindering wordt geleverd door de resorptie van de in de tunnel aanwezige fluoriden aan de klei en aan de toegevoeg-

de kalk. Verder spelen een (kleine) verlaging van de stooktemperatuur, een sneller opwarmtraject boven 700°C en een aangepast opwarmtraject een rol.

Uiteraard speelt ook hier de randvoorwaarde, dat al deze wijzigingen in het productieproces niet ten koste mogen gaan van de gewenste produktkwaliteit. Uiteindelijk gaat het er om de fluoremissie in de hete zone zo gering mogelijk te maken:

- of door minder fluor in de oven te voeren (andere kleien gebruiken),
- of door het aanwezige fluor steviger te binden (bijvoorbeeld in de vorm van  $\text{CaF}_2$ ) na resorptie van het in de oven aanwezige fluor,
- of door de procesomstandigheden zodanig in te stellen, dat er minder F verdampt.

Het IZF deed onderzoek aan 4 kleien, welke sterk verschillend waren qua mineralogie, gebruiksdoel en uiteindelijke produkteigenschappen. Wel betrof het in alle vier de gevallen kleien welke als holle binnenmuursteen worden toegepast en bij relatief lage temperatuur wordt gestookt (ca 950°C). Het natuurlijke calciet/dolomiet-gehalte in deze kleien varieerde van 0 tot 14%. Het gehalte aan montmorilloniet bedroeg bij één klei 30-35%, en was bij de andere massa's te verwaarlozen. Het gehalte aan fluor in de kleien varieerde van 0,05-0,13% (dit is 500 - 1300 mg F/kg). Na het opnemen van het fluoremissie gedrag (F-emissie als functie van temperatuur) in afhankelijkheid van de normale stookcurve voor die klei, werd de stookcurve en de massasamenstelling geoptimaliseerd met het oog op een minimalisatie van de fluoremissie. De meetopstelling maakte het mogelijk de fluoremissie continu te registreren als functie van tijd, temperatuur, gasdoorleiding cq. ovenatmosfeerinstelling enz. (analoog aan de opstelling van TNO Keramiek te Eindhoven). Het werd daardoor mogelijk de mate van resorptie van fluor aan de massa zelf en aan eventueel extra toegevoegde kalk (calciumcarbonaat) te registreren. Zelfs de kleimassa's zonder natuurlijk kalk blijken onder gunstige omstandigheden het eerder in de hete zone verdampende fluor in de opwarmzone van het produkt (= de afkoelzone van de rookgassen) weer te readsorberen. Dit in de massa weer opgenomen fluor wordt 'later' in de hete zone minder snel en onvolledig weer afgegeven. Met andere woorden: er gaat uiteindelijk minder uit de schoorsteen, want er blijft meer fluor in de massa achter. Dit effect is uiteraard sterker indien extra kalk aan de kleimassa wordt toegevoegd. De kalk zorgt voor een afname in fluoremissie van 10 tot 75%. Naast de kalktoevoegingen kan ook de toptemperatuur in de oven worden verlaagd, hetgeen een additionele verlaging in emissie bewerkstelligt, waardoor uiteindelijk een emissiereductie tot 90% mogelijk wordt. Na wijzigingen in de massasamenstelling begint de fluoremissie bij temperaturen die zo'n 40 tot 90°C hoger liggen dan in de oorspronkelijk situatie.

In figuur no. 3 worden enkele resultaten van het IZF weergegeven (19), waarbij tevens een paar door TNO Eindhoven getekende figuren worden gepresenteerd ter verduidelijking van de grootte van de ware emissie in de verschillende omstandigheden.

### 9 Evaluatie en conclusies

De emissies van fluor via de rookgassen van ovens voor de vervaardiging van grofkeramische producten verschillen aanzienlijk per oventype, grondstoffenkeuze en procesvoering. In de bouwkeramische industrie is in de tachtiger jaren met name in Duitsland reeds onderzoek gedaan naar de invloed van procesvoering en -condities op fluorafgifte. De fluoremissie hangt niet alleen af

van het fluorgehalte in de grondstoffen, maar ook van de mineralogische aard en vorm van de fluorverbindingen. Daarnaast speelt de procesvoering een belangrijke rol, met name:

- temperatuurverloop;
- stapeling;
- vorm en grootte produkt;
- waterdampgehalte in oven;
- zwaveldioxidegehalte in oven (vanwege mogelijke invloed op fluorchemie)
- rookgasrecirculaties;
- lokale convectie in oven.

Ook voorberekingen kunnen de fluoremissie wellicht beïnvloeden.

In het experimentele deel van het TNO onderzoek zal vastgesteld worden welke parameters van belang zijn voor de emissies van fluor. Bovendien zullen de meetgegevens van het TCKI inzicht geven in de bestaande relaties tussen productieproces-produkt-emissie. Bekend is reeds dat er verschillen in emissie bestaan tussen overigens vergelijkbare productie-eenheden. Op basis van deze inzichten zal het programma verder aangescherpt worden.

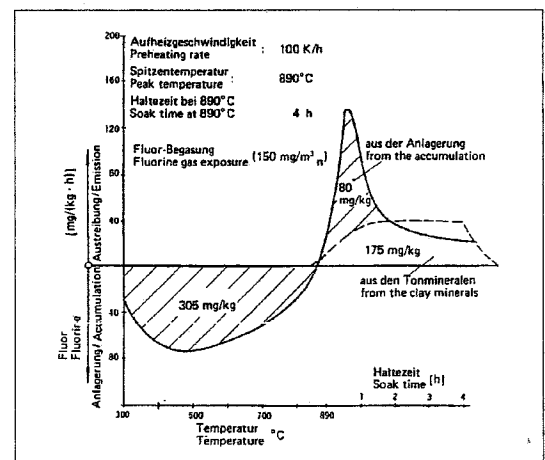
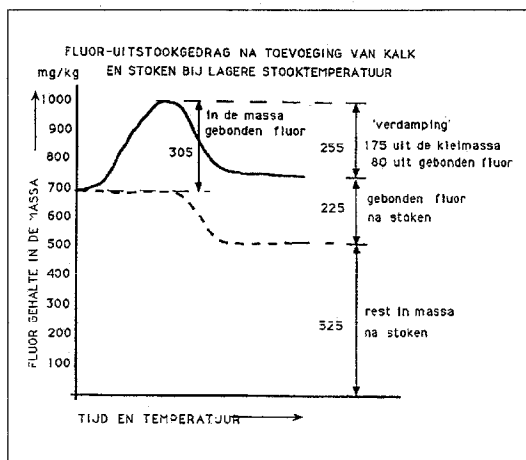
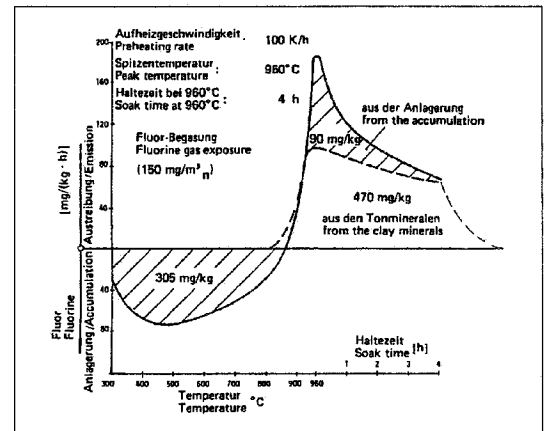
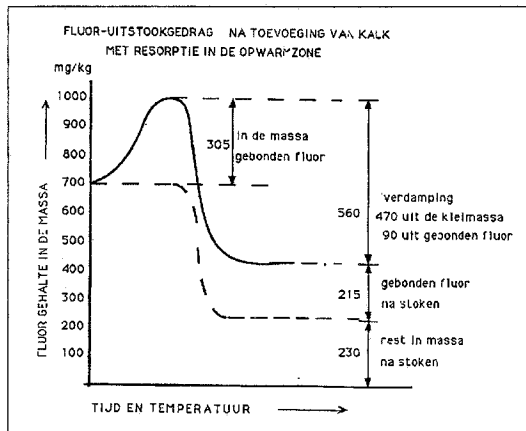
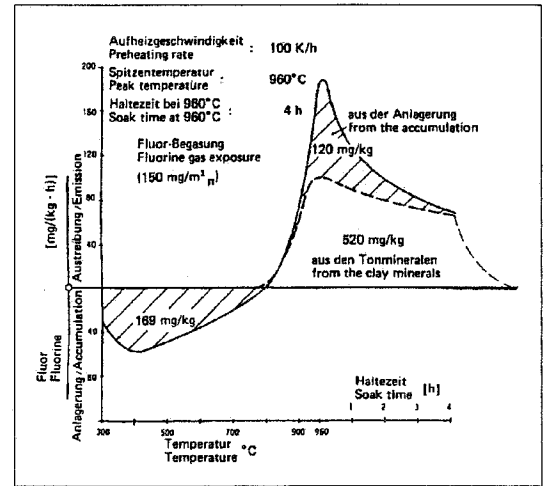
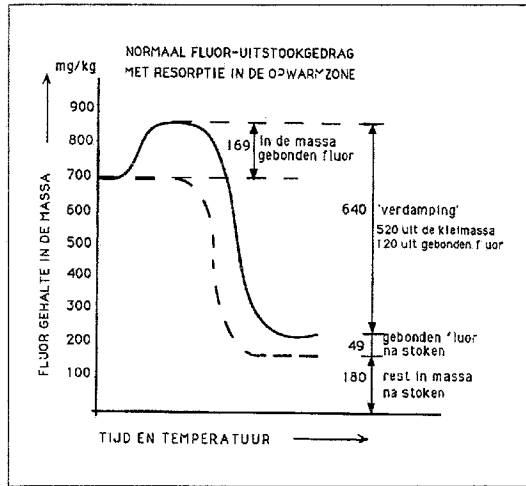
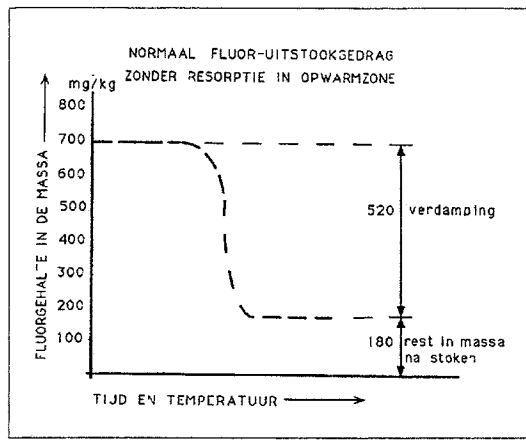
Uiteindelijk kunnen wij op basis van de literatuurstudie het volgende concluderen:

1. Alle keramische grondstoffen bevatten in meerdere of mindere mate fluor in het kristalrooster van de kleimineralen. Het fluorvrij maken van grondstoffen is ondoenlijk.
2. Ieder kleimengsel of keramische massa heeft een specifiek fluoremissiepatroon. Dat patroon dient te worden vastgesteld om de fluoremissie te kunnen minimaliseren.
3. De meest reële optie voor het ten uitvoer brengen van procesgeïntegreerde maatregelen in de bouwkeramische industrie ligt in het optimaliseren van het stooktraject en het aanpassen van de ovenomstandigheden, zoals oven-gassamenstelling en gasdebiet (snelheid).
4. In enkele gevallen kan een verlaging in fluoremissie als gevolg van aanpassingen in het stooktraject gepaard gaan met verlaging van de benodigde stookenergie.
5. Aanpassingen in grondstofsamenstelling van de keramische massa's (kalk toevoegen e.d.) is meestal niet of in zeer beperkte mate mogelijk, vanwege de invloed op de kleur van het produkt. In dat geval zullen mogelijk andere, kleurcompenserende toevoegingen noodzakelijk zijn.
6. Indien er toe wordt overgegaan bepaalde componenten als fluoridebinders en als gevolg daarvan, daarna andere 'compenserende stoffen' aan de kleimassa toe te voegen verkrijgt men uiteindelijk een samengestelde massa welke binnen nauwe receptuurgrenzen moet liggen. Dit heeft consequenties voor de gehele procestechnologie van mengen, homogeniseren, vormgeving, drogen en bakken.
7. Uiteindelijk zal een ingevoerd systeem van procesgeïntegreerde maatregelen leiden tot een kleinere rookgasreinigingsinstallatie.

### 9. Geselecteerde referentielijst

1. De Vries, A.H., Van der Zwan, J., Energie- en milieu kengetallen in peiljaren voor de Nederlandse baksteen- en dakpannenindustrie  
TNO-rapport TPD-KM-RPT-92-033, april 1992
2. Van der Velden, J.H., Emissiefactoren in de baksteen- en dakpannenindustrie  
M.T.-TNO-rapport 78-01598, februari 1978

**Figuur 3a-3g:** > Fluor-uitstookgedrag als functie van tijd en temperatuur bij een Duitse binnenmuursteen-klei, en in afhankelijkheid van kalktoevoeging en stookcyclus. (IZF-Essen, ref. 19)  
 Links: bewerking TNO Keramiek, Rechts: oorspronkelijke IZF-figures.



3. Schubert, Raum,  
Emissionen in der feinkeramischen Industrie  
in Bayern, Teil 1-3,  
Rapport van Landesgewerbeanstalt Bayern,  
LGA, Nürnberg, BRD (1989)
  4. Dehne, G.,  
Relationships between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material  
Applied Clay Science 2 (1987) 1-9
  5. Schulze, H.,  
Zur Geochemie des Fluors im exogenen Bereich  
Zeitschrift für Angewandte Geologie 23 (1977)  
Heft 2, 65-70
  6. Ronov, A.B., Girin, Yu.P., e.a.  
Geochemistry of fluorine in the sedimentary cycle  
Geochemistry International 1974 (11) 1107-1132
  7. Van Wijck, J.H.,  
Inventarisatie van de fluoermissie van de Nederlandse Grofkeramische Industrie  
TCKI-rapport nr 1027/HvW/, december 1989
  8. Grätz, R.,  
Fluor in Keramischen Materialien und in Brennstoffen  
Stoffliche Masznahmen zur Vermeidung von Fluor-Emissionen  
ZI 27 (1974) 164-168, 210-216
  9. Routschka, G., Buttgerit, Ch., Berger, U.,  
Der Gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und Chamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotteerzeugnisse.  
Sprechsaal 103 (1970) 901-906
  10. Van der Zwan, J.  
De emissiereductie in de keramische industrie door middel van procesgeïntegreerde maatregelen, deel 1  
KGK, 14 (1993) 136-140
  11. Beerkens, R.G.C.,  
Rookgasreinigingsmogelijkheden bij ovens voor keramische producten  
K / G / K 13 (1992) 107-111
  12. Junge, K.,  
Verfahren zur Emissionsverminderung von Tunnelöfen  
Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1990, 52-66
  13. Hauck, D., Hilker, E.,  
Über Möglichkeiten zur Minderung der Fluoremissionen beim Ziegelbrand  
Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1986, 85-116
  14. Hauck, D., Ruppik, M., Hilker, E.,  
Minderung der Fluoremission durch Wiedereinbindung in der Anwärmzone  
Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1991, 154-170
  15. Kolkmeier, H.,  
Emission (of F) control in the German brick and tile industry  
ZI Int. 39 (1986) 181-186, 516-530
  16. Strohmenger, W.,  
Zur Fluorproblematik in der Ziegelindustrie  
ZI Int. 36 (1983) 67-72
  17. Schmidt, H., Scholze, H.,  
Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen  
Ber. Dt. Keram. Ges. 57 (1980) 49-52
  18. Schmidt, E.,  
Auswurf und Entstehung luftverunreinigender Stoffe bei Ziegelöfen  
ZI 21 (1968) 560-571
  19. Hauck, D., Ruppik M., Hilker, E.,  
Minderung der Fluor-Emission durch Wiedereinbindung in der Anwärmzone  
Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1992, 47-73
  20. Reymer, A.P.S.,  
Overzicht procesgeïntegreerde maatregelen  
K / G / K 13 (1992) 112-115
-