

# MECHANISMEN DER FLUOR-ABSPALTUNG BEIM BRAND KERAMISCHER PRODUKTE

H. SCHMIDT, H. SCHOLZE, G. TÜNKER

Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung  
Neunerplatz 2, D-8700 Würzburg

The mechanisms of the fluorine emission from ceramic raw materials and pastes were investigated. DTA data show no correlation between the dehydration of clay minerals and their fluorine emission behaviour. Within the range of experimental firing conditions (up to 1250°C) from thermodynamical reasons the fluorine bond in the ceramic materials undergoes a cleavage and volatile fluorine compounds are emitted. The extent of the reaction depends on the amount and type of melting phases produced during the firing process. A remarkable reduction of the fluorine emission may result if low porosity values (<1 vol.-%) of the product are attained.

Les mécanismes de la séparation du fluor pendant la cuisson des matières premières et des masses céramiques étainées étudiées. Des mesures ADT montraient l'absence d'une relation directe entre le comportement de déshydratation des minéraux argileux et l'émission de fluor. Aux conditions de cuisson jusqu'à 1250°C des combinaisons de fluor fugitives sont dégagées par des produits céramiques à cause de l'instabilité thermodynamique de la liaison de fluor. Le degré de cette réaction dépend essentiellement de la manière et de la quantité des phases de fusion formées pendant le processus de cuisson. Produits d'une porosité minuscule permettent atteindre un degré d'émission évident réduit.

Es wurden die Mechanismen der Fluorabspaltung beim Brennen keramischer Rohstoffe und Massen untersucht. DTA-Messungen zeigen, dass kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen dem Entwaesserungsverhalten von Tonmineralen und der Fluoremission besteht. Unter Brennbedingungen bis 1250°C werden aufgrund der thermodynamischen Instabilität der Fluorbindung in den keramischen Produkten flüchtige Fluorverbindungen frei. Das Ausmass dieser Reaktion haengt ganz wesentlich von der Art und Menge der waehrend des Brennprozesses entstehenden Schmelzphasen ab. Deutliche Verminderungen der Emissionshoehe sind bei Produkten mit sehr kleinen Porositaeten (<1 Vol.-%) erreichbar.

## EINLEITUNG

Keramische Rohstoffe, besonders tonmineralhaltige, besitzen in der Regel geringe Fluorgehalte, im Mittel etwa 0,05 Gew.-%. Beim Brennen keramischer Produkte entstehen flüchtige Fluorverbindungen, die aus den Scherben über die Abgase der Brennaggregate in die Atmosphäre gelangen und besonders in der Flora Schäden anrichten können (1-4). Aus diesem Grund sind in verschiedenen Ländern Regelungen zur Begrenzung der Fluoremissionen erlassen worden. Die Einhaltung dieser Grenzwerte (sie betragen in der Bundesrepublik Deutschland maximal 30 mg F<sup>o</sup>/Nm<sup>3</sup> Abgas) kann

aufgrund technischer Gegebenheiten häufig nicht eingehalten werden, so daß zusätzliche Maßnahmen erforderlich werden (5).

Die Menge der beim Brand freiwerdenden fluorhaltigen Verbindungen ist keine feste Größe, sondern hängt von mehreren Einflußgrößen ab. Die thermodynamischen Parameter werden im wesentlichen vom stofflichen System (in der Praxis die keramische Masse), von der Temperatur und von weiteren, von außen auf das System wirkenden (d.h. über die für die Freisetzung des Fluors maßgebende Reaktionsgleichung) und weiteren stofflichen Einflüssen (z.B. Ofenatmosphäre) definiert. In Bild 1 ist anhand der hydrolytischen Zersetzung von  $\text{CaF}_2$  als Modellsubstanz die Wirkung von Temperatur,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{HF}}$  und  $\text{SiO}_2$  auf die Freisetzung von HF aufgezeigt. Man erkennt, daß unter Standardbedingungen die  $\Delta G$ -Werte positiv sind, die Hydrolyse also nicht eintritt, daß jedoch unter Berücksichtigung der realen Dampfdrücke die  $\Delta G$ -Werte negativ werden, also die Hydrolyse einsetzt. In Gegenwart von  $\text{SiO}_2$  wird dies beschleunigt. Da  $\text{CaF}_2$  zu den thermodynamisch stabilsten Fluoriden gehört, sollten in keramischen Massen die Verhältnisse ungünstiger, im besten Falle ähnlich liegen. Die Temperatur beeinflusst über die Lage von Gleichgewichten hinaus in der Regel auch die Reaktionsgeschwindigkeit, d.h. die Freisetzungsgeschwindigkeit von flüchtigen Fluoriden und deren Transportgeschwindigkeit vom Scherbeninnern an die Oberfläche. Weitere, die Gesamtkinetik des Prozesses beeinflussende Faktoren resultieren aus dem Verhalten der Massen beim Brand: Die Transportgeschwindigkeit wird wesentlich durch die Porosität beeinflusst und diese wiederum resultiert aus dem Sinterverlauf bzw. der Bildung von Schmelzphasen (1).

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, die quantitativen Auswirkungen der obengenannten Parameter zu ermitteln und aus der Kenntnis der Mechanismen Möglichkeiten zu fluoremissionsärmeren Bränden zu erarbeiten.

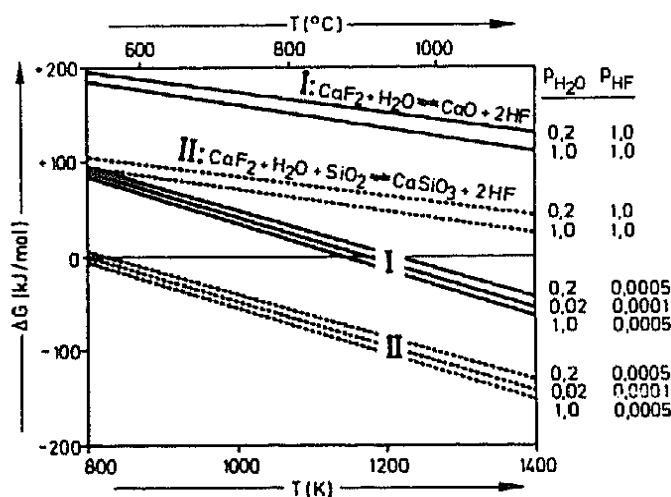


Bild 1. Hydrolyse von  $\text{CaF}_2$  nach thermodynamischen Berechnungen unter Berücksichtigung von  $T$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{HF}}$  ohne (I) und mit (II)  $\text{SiO}_2$

## EXPERIMENTELLES

Zur Ermittlung der Auswirkung der oben beschriebenen thermodynamisch bzw. kinetisch wirkenden Einflußgrößen auf das Verhalten von Fluor muß dieses zu jedem Zeitpunkt eines Brennprozesses bestimmt werden. Die Untersuchungen wurden in Form von Probebränden in einer (schon früher beschriebenen) Anlage durchgeführt, die eine kontinuierliche Verfolgung des Emissionsverlaufs über eine Abgasanalyse ermöglicht (6,7). Die Analyse fester Produkte auf Fluor erfolgte nach einem pyrohydrolytischen Aufschluß elektrochemisch (8). Thermoanalytische Untersuchungen wurden mit einem Mettler-DTG/DSC-System durchgeführt.

## ERGEBNISSE

Fluorgehalte keramischer Rohstoffe können aus verunreinigenden Fluormineralen (z.B.  $\text{CaF}_2$ ) herrühren, in tonmineralhaltigen Rohstoffen kann Fluor infolge der kristallchemischen Ähnlichkeit des  $\text{F}^\ominus$ -Ions und des  $\text{OH}^\ominus$ -Ions letzteres diadoch ersetzen. Die Tonminerale stellen aus diesem Grund die wichtigsten Fluorträger keramischer Massen dar. Da die Tonminerale in Abhängigkeit von Aufbau und Zusammensetzung charakteristische Reaktionen bei Temperatureinwirkung zeigen, war es interessant zu prüfen, inwieweit die Fluorabspaltung mit diesen korreliert werden kann. In Bild 2 sind die DTA-Kurven einiger Tonminerale aufgezeigt, und dazu sind die unter den gleichen experimentellen Bedingungen (trockene Atmosphäre, gleiches T-Profil) ermittelten Fluoremissionspeaks aufgetragen (gestrichelte Kurven). Aus den Messungen geht hervor - dies wurde an weiteren, hier nicht gezeigten Beispielen bestätigt -, daß zwischen dem Entwässerungsverlauf und dem Fluoremissionsverhalten kein Zusammenhang besteht und bei trockenen Bränden die Maximalwerte der Emissionsprofile bei verschiedenen Tonmineralen in sehr ähnlichen Temperaturbereichen liegen. Prinzipielle Unterschiede zwischen Zwei- und Dreischichtmineralen treten

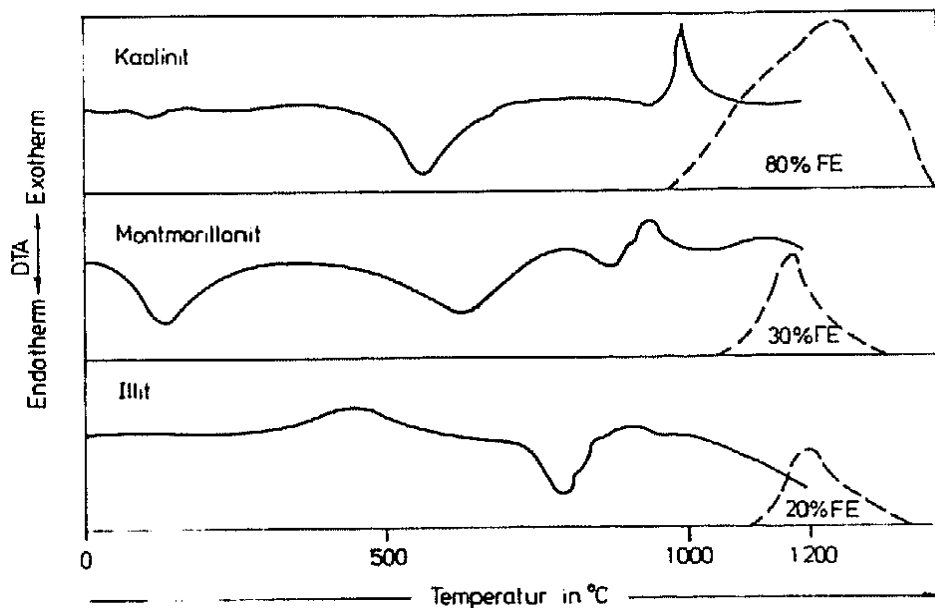


Bild 2. DTA-Kurven (Linien), Fluoremission  $dF/dT$  (gestrichelte Linien) und Gesamtemission (FE in % des Ausgangsgehaltes) von Tonmineralen (Aufheizgeschwindigkeit: 8 K/min, Brenn-atmosphäre:  $\text{N}_2$  trocken)

nicht auf. Dies deutet darauf hin, daß die thermodynamischen Stabilitäten der Fluorbindungen ähnlich sind. Die unterschiedlichen Emissionsverläufe und Emissionshöhen können auf die bei Illit und Montmorillonit auftretenden Schmelzphasen zurückgeführt werden.

Während die DTA-Kurven durch Wasserdampf kaum beeinflusst werden, reagiert die Fluoremission zum Teil sehr deutlich. In Bild 3 ist die Lage der Fluoremissionsmaxima in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit aufgetragen. Die Maxima verschieben sich bei feuchtem Brand zu niedrigeren Temperaturen. Während unter trockenen Bedingungen weder die Aufheizraten noch die Mineralart die Lage des Emissionspeaks wesentlich beeinflusst, zeigen sich beim feuchten Brand deutliche Unterschiede: Kaolinit reagiert deutlich stärker auf Wasserdampf als Montmorillonit und Illit, insgesamt ergeben sich hier höhere Emissionen. Eine exakte Erklärung des unterschiedlichen Verhaltens ist nicht möglich. Bei hohen Temperaturen ( $>900^{\circ}\text{C}$ ) konnten bei Illit und Montmorillonit größere Schmelzphasenanteile nachgewiesen werden, die dort das verzögerte Emissionsverhalten erklären.

Die drastische Erniedrigung der Emissionstemperatur bei Kaolinit durch Wasserdampf wurde in weiteren Experimenten systematisch untersucht und ist in Bild 4 dargestellt. Hier zeigt sich, daß bei dem versuchsweise eingesetzten sehr hohen  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,9$  bei Haltezeiten von 2,5 h die Fluoremission schon unter  $400^{\circ}\text{C}$  einsetzt. Dieser Befund spricht gegen die bisher verbreitete Anschauung, Fluoremissionen treten grundsätzlich erst bei Temperaturen  $>700^{\circ}\text{C}$  auf. Bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  beginnt die Fluoremission erst ab  $T > 500^{\circ}\text{C}$ . Auch hier kann man sagen, daß die thermodynamische Stabilität der Fluorbindung im Kaolinit (über die keine Daten vorliegen) durch Wasserdampf so weit erniedrigt wird, daß Fluoride schon bei diesen Temperaturen in Freiheit gesetzt werden.

Diese an Tonmineralen erhaltenen Erkenntnisse lassen sich prinzipiell auch auf komplizierteren zusammengesetzte Systeme übertragen, wobei jedoch die stofflichen Änderungen und die daraus resultierenden Sekundärprozesse berücksichtigt werden müssen. Diesen Fragen wurde in weiteren Untersuchungen besonders im Hinblick auf eine Verzögerung des in Freiheit gesetzten Fluoranteils nachgegangen.

Einer der wichtigsten Vorgänge beim Brennprozeß ist die Erzeugung eines für die gewünschten Eigenschaften optimierten Gefüges. Im Hinblick auf die Fluoremission muß zunächst einmal die Porosität als ein wichtiger, die Transportvorgänge beeinflussender Gefügeparameter erachtet werden. Für die Porosität ist in erster Linie die Menge an auftretenden Schmelzphasen verantwortlich. Für den Fall, daß der Fluortransport geschwindigkeitsbestimmend wird, sollte sich eine relativ einfache Beziehung zwischen Porosität und Fluoremission finden lassen. Da jedoch Porositätsänderungen ohne gleichzeitige Änderung anderer Parameter (z.B. Temperatur oder Zusammensetzung) nicht erreichbar sind, lassen sich solche Bestimmungen nicht unabhängig von diesen Einflüssen durchführen. Schmelzphasen können prinzipiell nach verschiedenen Mechanismen mit Fluoriden in Wechselwirkung treten: Alkalifluoride (primär, d.h. aus Alkalianteilen der Masse oder durch Umsetzung von gasförmigen Fluoriden und der Schmelzphase gebildet) können sich bis zu mehreren Gew.-% in Schmelzphasen lösen (9). Hier sollte ein Einfluß der Basizität der Schmelzphase und des Wasserdampfgehaltes der Atmosphäre auf die Fluoremission zu finden sein. Durch Abnahme der Porosität sollte eine Behinderung der Diffusion auftreten, die ebenfalls

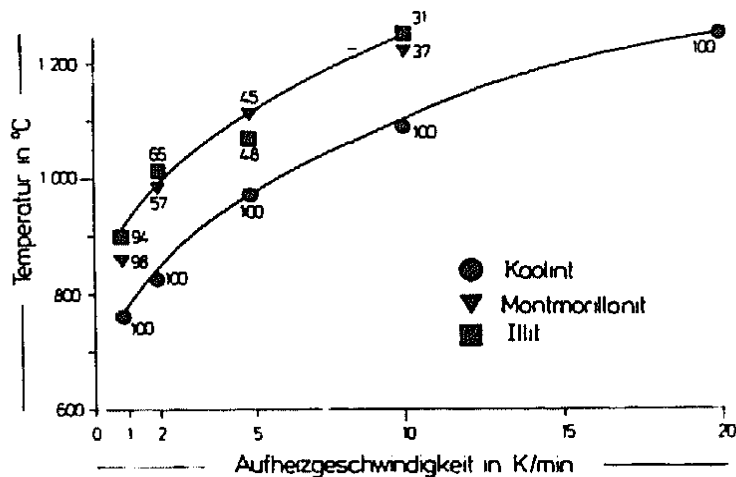


Bild 3. Temperatur des Fluoremissionsmaximums als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit ( $T_{\max}=1250^{\circ}\text{C}$ ) für verschiedene Tonminerale bei wasserhaltiger Brenn Atmosphäre ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=0,1$ ). Die Zahlen an den Meßpunkten geben die gemessene Gesamtemission in % des Ausgangsgehaltes an.

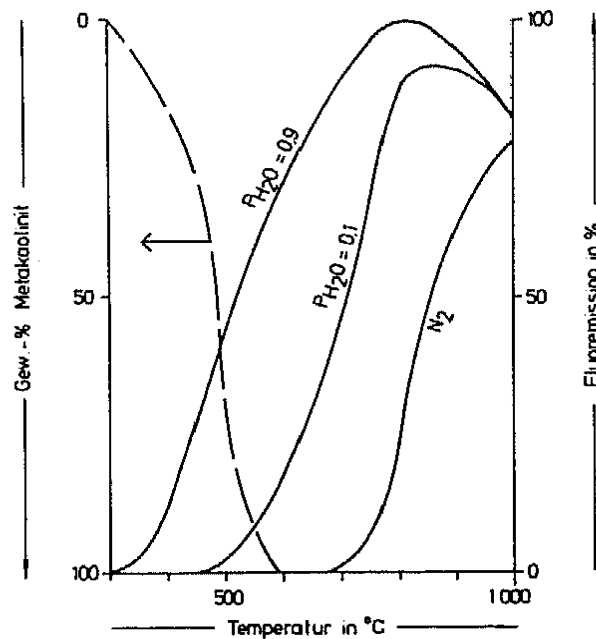


Bild 4. Verhalten von Fluoremission und Metakaolinitbildung bei einem Kaolinit unter verschiedenen Atmosphären. Haltezeit jeweils 2,5 h.

eine Auswirkung auf die Fluoremission zeigt. Zur Ermittlung dieser Einflußgrößen wurde eine Steingutmasse mit verschiedenen Mengen eines Natronfeldspatglases (I:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$ ), eines Natronkalkglases (II:  $1,5\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,0\text{CaO}\cdot 7,5\text{SiO}_2$ ) und eines alkali- und erdalkalireichen Glases (III:  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{BaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) versetzt. Die Basizität der Gläser nimmt in der genannten Reihenfolge zu, die Viskosität ab. In Bild 5 sind die Fluoremissionswerte (unter identischen Brennbedingungen erzielt) und die Porositäten als Funktion der Zusätze dargestellt. Je größer die Zusatzmengen (und je kleiner die Porositäten) werden, um so geringer ist

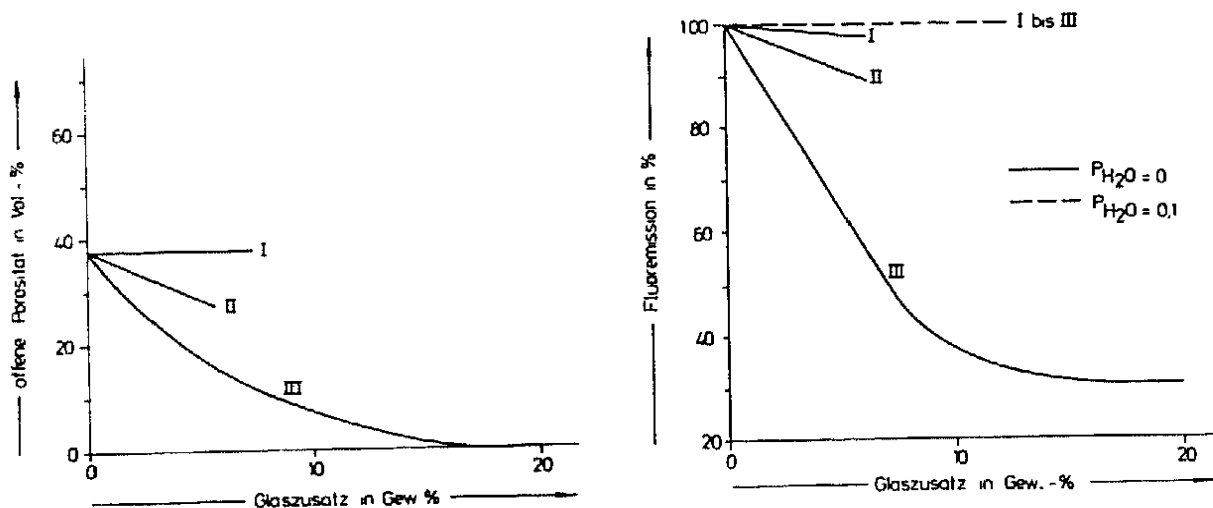


Bild 5. Verlauf von Porosität und Fluoremission einer Steingutmasse in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen Glaszusätzen (I, II und III; laut Text) bei identischen Brennbedingungen (Brennzeit 6 h,  $T_{\max} = 1250^{\circ}\text{C}$ , Haltezeit 1 h, Brennatmosphäre  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  und  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$ )

die Fluoremission. Die Wirksamkeit steigt wie erwartet von I nach III. Bei feuchten Bedingungen wird die emissionsmindernde Wirkung weitgehend aufgehoben. Dies bedeutet, daß unter den experimentellen Bedingungen (Aufheizzeit auf  $1250^{\circ}\text{C}$  in 150 min, Probendicke 1 cm) offene Porositäten bis herab zu 2 Vol.-% ohne nennenswerte Wirkung auf den Austritt der flüchtigen Fluoride bleiben. Entscheidend scheint auch hier wieder die thermodynamische Stabilität der gebildeten Fluoride unter den Reaktionsbedingungen zu sein. Weitergehende Untersuchungen an Montmorilloniten haben ergeben, daß nach dem Brand der Restfluorgehalt im wesentlichen in den glasigen (= alkalireichen) Phasen lokalisiert werden kann. Geht man zu Zusätzen über, die (bei der untersuchten Steingutmasse und verschiedenen Tonmineralen) kaum Schmelzphasen bilden (z.B. Erdalkalicarbonate), so zeigen sich ähnliche Effekte: Unter trockenen Bedingungen ist infolge der thermodynamischen Stabilität der Erdalkalifluoride eine deutliche Reduktion der Fluoremission bis zu Temperaturen um  $1200^{\circ}\text{C}$  zu verzeichnen, bei  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1$  ist keine Wirkung der Zusätze mehr zu messen.

Einen deutlichen Einfluß auf die Fluoremission erzielt man dagegen bei Massen bzw. Rohstoffen, deren Porositäten nach dem Brand  $< 1$  Vol.-% liegen (z.B. manche Steinzeugmassen). Ein wesentlicher Faktor ist dabei die Aufheizgeschwindigkeit: Je schneller der Bereich hoher Fluoremissionsgeschwindigkeit durchlaufen werden kann, um so geringere Fluoremissionen werden erhalten. Dies wurde an verschiedenen umfangreichen, dichtbrennenden Systemen ermittelt, der Einfluß des Wasserdampfes ist dabei relativ gering.

In Bild 6A+B sind die erreichbaren Fluoremissionen bei Variation der Brennkurven dargestellt. Bild 6A zeigt die Art der Brennkurven und die resultierenden Emissionsprofile, Bild 6B die auf diese Weise erreichbaren Gesamtemissionen an zwei Steinzeugmassen. Aus den Bildern ist zu erkennen, daß selbst während der Haltezeit kaum noch Fluor emittiert wird, d.h., daß nach dem Dichtwerden die Diffusion der Fluoride durch die Schmelzphasen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt und daß diese Reaktion relativ langsam verläuft. Hieraus kann eine technologische Möglichkeit zur Verringerung der Fluoremission abgeleitet werden. Eine

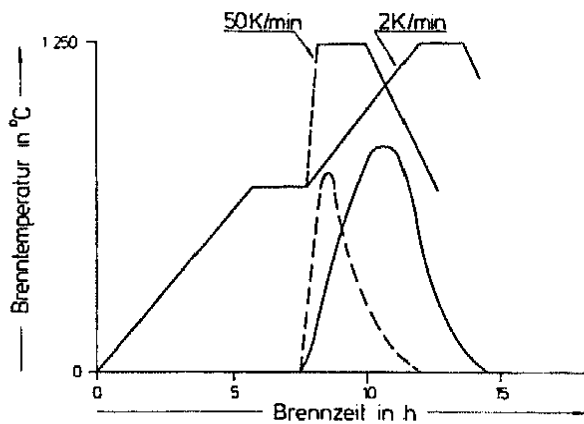


Bild 6A. Art der verwendeten Brennkurven zur Bestimmung des Einflusses während der Hauptemission;  
 — normale (2 K/min),  
 --- maximale (50 K/min) Aufheizgeschwindigkeit  
 Darunter die zugehörigen Emissionsprofile einer Steinzeugmasse

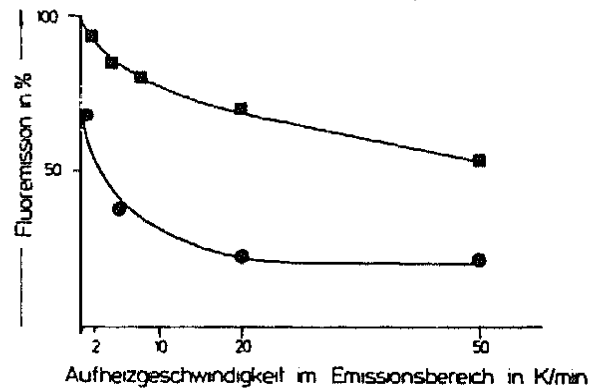


Bild 6B. Fluoremission in % des Ausgangsgehaltes zweier Steinzeugmassen beim Brand als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit im Emissionsbereich;  
 ■ Ausgangsfluorgehalt: 0,340 Gew.-%  
 ● Ausgangsfluorgehalt: 0,051 Gew.-%  
 Brennkurven nach Bild 6A

weitere Abdichtungsmöglichkeit besteht durch den Auftrag von Glasuren, deren Aufschmelzverhalten auf die Fluoremission hin optimiert ist. Untersuchungen an Steinzeugflaschen unter praxisnahen Brennbedingungen ergaben eine Reduktion der ausgetriebenen Fluormenge von 40 auf 15%, nachdem die Glasur so eingestellt war, daß sie dicht aufschmolz, bevor die Fluoremission ihr Maximum erreichte. Auch hierin zeigt sich wieder, daß dann, wenn Schmelzphasen zu einer Gefügeabdichtung führen, die Diffusion der Fluoride durch diese Schmelzphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird und daß dann im Vergleich zu den anderen Mechanismen eine deutlich langsamere Bruttoemissionsgeschwindigkeit die Folge ist.

#### FOLGERUNGEN

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß unter den experimentellen Bedingungen (ähnliche finden sich in der Praxis) die thermodynamische Stabilität der Fluoride nicht ausreicht und eine Freisetzung flüchtiger Fluoride erfolgt. Das Ausmaß dieser Freisetzung wird wesentlich durch gefügeverändernde, in den Transportmechanismus eingreifende Prozesse bestimmt, wobei der Bildung von Schmelzphasen eine besondere Bedeutung zukommt. Aus diesen Ansätzen ergeben sich Möglichkeiten, über ein rasches Erreichen von Bereichen niedriger Porosität in der Praxis zu niedrigeren Emissionen zu gelangen.

#### LITERATUR

1. ROUTSCHKA, G., BUTTGEREIT, Ch., BERGER, U., Sprechsaal 103 (1970) 901-906.
2. GRÄTZ, R., Ziegelind. 27 (1974) 164-168, 210-216.
3. ROUTSCHKA, G., MAJDIC, A., Ziegelind. 31 (1978) 6-15.
4. SMIDT, H., Ziegelind. 30 (1977) 165-169.
5. Bundesimmissionsschutzgesetz vom 15.3.1974, BGBI. No. 27 (1974) 721-743.
6. SCHMIDT, H., SCHOLZE, H., Ber. Dt. Keram. Ges. 55 (1978) 79-82.
7. SCHMIDT, H., SCHOLZE, H., Ber. Dt. Keram. Ges. 57 (1980) 49-52.
8. HERRMANN, P., Ziegelind. 28 (1975) 142-145.
9. DAS, C. R., Centr. Glass & Ceram. Res. Inst. Bull. 13 (1966) 101-107.