

Fluor mobilizálódásának vizsgálata téglagyártás során

Szakdolgozat
Anyagtudomány MSc

KOVÁCS MÁTÉ

Témavezető: Dr. Weiszbürg Tamás

Konzulens: Schimek Éva

Ásványtani Tanszék



Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest
Természettudományi Kar

2019

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani,

*Témavezetőmnek, **Dr. Weiszborg Tamásnak**, az ELTE Ásványtani Tanszék vezetőjének, a tanácsaiért, támogatásáért, folyamatos segítségéért, türelméért és hogy lehetővé tette a tanszéken való munkámat;*

***Schimek Évának**, a hasznos tanácsaiért, segítségéért, hasznos tanácsaiért és türelméért a munkám és a diplomamunkám írása során;*

***Dr. Szalay Zoltán** egyetemi docensnek (ELTE Környezet- és Tájföldrajzi Tanszék, MTA CSFK Természetföldrajzi Kutatócsoport vezető), hogy lehetővé tette mintáim fluoridtartalmának a mérését;*

***Németh Tibor** egyetemi adjunktusnak és **Keresztes Mária** technikusnak (ELTE Ásványtani Tanszék), a mintáim előkészítése során nyújtott segítségükért;*

***Gazi Zoltán** technikusnak (ELTE Ásványtani Tanszék), a munkám során nyújtott segítségéért;*

***Vancsik Annának** (MTA CSFK Természetföldrajzi Kutatócsoport), a méréseim során nyújtott segítségéért;*

***Dobosy Péternek**, a méréseimhez szükséges vegyszerek beszerzésében nyújtott segítségéért.*

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1 A fluor jelentősége	5
2.2 Téglagyártás.....	6
2.2.1 Az agyag	6
2.2.2 Az agyagásványok	6
2.2.3 A téglagyártás technológiája.....	8
2.2.4 Az égetés során végbemenő folyamatok	10
2.3 Fluor a téglagyártásban	11
2.3.1 Fluor előfordulása az agyagban	11
2.3.2 Az égetés során jelentkező fluoremisszió.....	11
3. Előzmények	14
3.1 A vizsgált téglagyár	14
3.2 A nyersanyagokon végzett korábbi vizsgálatok.....	14
4. Célkitűzés	19
5. Kísérleti rész	19
5.1 Használt műszerek és vegyszerek.....	19
5.2 Az agyag és téglaminták.....	20
5.3 Fluorid-ionszelektív elektród.....	22
5.4 A minták feltárása és vizsgálata ionszelektív elektróddal.....	24
5.4.1 A minták feltárása és előkészítése	24
5.4.2 A fluorid-ionszelektív elektród kalibrálása és a minták mérése	24
5.5 A minták ásványos összetételének vizsgálata röntgen-pordiffrakcióval	26
6. Mérési eredmények	27
6.1 Az agyag fluoridtartalma.....	27
6.2 A téglák fluoridtartalma	28
6.3 Az égetés során történő ásványos összetétel változások	30
7. Eredmények értékelése	33
8. Összefoglalás	37
9. Summary	39
10. Irodalomjegyzék	41
11. Függelék	44

1. Bevezetés

A durvakerámiák gyártása során jelentkező fluoremisszió számos országban okoz jelentős környezeti terhelést. A fluor káros egészségi hatásai miatt szükségessé vált ipari kibocsátás határértékeinek megállapítása.

Magyarországon az Európai Unió ajánlásának (IPTS, 2006) megfelelő VM rendelet szabályozza a téglagyártás során a fluor kibocsátási határértéket. Magyarországon egy téglagyár esetében jelentkezett a rendeletben meghatározott értéket meghaladó fluorkibocsátás. A gyárnak emiatt fluorleválasztót kellett üzembe helyezni.

A csővégi leválasztó módszerek hulladékot termelnek, ezek elhelyezése és ártalmatlanítása további terhet ró a környezetre és a gyártóra. Azonban a szennyező nyersanyagban való előfordulásának és a gyártás során való felszabadulási folyamatának pontos ismeretében, olyan technológiai módszer kidolgozására nyílik lehetőség, mely lehetővé teszi a káros mértékű kibocsátás megelőzését.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 A fluor jelentősége

A fluor a periódusos rendszer 9. eleme, a halogéncsoport legkönnyebb tagja. A fluor a legelektronegatívabb és ez okból a legreaktívabb elem. A természetben ezért elemi molekuláris formában (F_2) nem található meg, azonban számos vegyülete fellelhető [1].

A fluor a földkéreg 13. leggyakoribb eleme, a környezetbe elsősorban vulkánikus tevékenység útján kerül. A talajokban mért fluorkoncentráció erősen függ az anyaközetek fluortartalmától, azonban átlagosan 200-400 mg/kg [2]. A fluor litofil elem, tehát vizekben kisebb koncentrációban fordul elő. A tengerekben és óceánokban a fluorid mért koncentrációja átlagosan 1,2-1,4 mg/liter, míg a talajvizekben elérheti akár a 67 mg/litert is. A legtöbb felszíni vízben azonban a koncentrációja jellemzően kevesebb, mint 0,1 mg/liter. Ipari szempontból a legfontosabb fluor források a kriolit (Na_3AlF_6), a fluorit (CaF_2) és a fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F$). Antropogén források közül a legjelentősebbek: acél-, alumínium- és üveggyártás, továbbá a műtrágyagyártás és a kerámiaipar [3].

A fluoridnak az emberi szervezetre előnyös hatásai vannak, azonban túladagolása komoly egészségügyi kockázattal járhat. A szervezetünkbe elsősorban az ivóvízből kerül, azonban kisebb mennyiségben táplálék útján is beviteljük, illetve fluorozott termékekkel, mint például a só, fogkrém vagy némely országokban a tej [4]. Az Európai Élelmiszerbiztonsági Hivatal ajánlása a napi fluorbevitelre 0,05 mg/testsúlykg (EFSA) [5].

Az emberi szervezetben a csontokat és a fogzománcot alkotó hidroxipapatitba épül be és alkot fluorapatitot. A fluor beépülése növeli a csontok keménységét és a fogzománc savakkal szemben mutatott ellenálló képességét. Ez fontos szerepet játszik a fogszuvasodás megelőzésében, továbbá számos tanulmány bizonyítja, hogy fluortartalmú készítmények bevitele elősegíti a remineralizációt [6].

Azonban a túlzott fluorbevitel enyhébb esetben (4-10 mg/l), dentális fluorózist, azaz a fogzománc nem visszafordítható elszíneződését, a csontok elmeszesedését, súlyosabb esetben bénulást okozhat [7]. Nagy mennyiségű fluorid bevitele vese leálláshoz, vagy akár halálhoz is vezethet [8].

A negatív hatások megelőzésére a WHO fogyasztásra 0,5–1 mg/l fluorid koncentrációjú vizet javasol, a megengedett maximális koncentrációt pedig 1,5 mg/l-ben határozta meg [9]. A magyarországi csapvizek átlagosan 140 µg/l fluoridot tartalmaznak [10].

Magyarországon az Európai Unió ajánlásának (IPTS [11]) megfelelően a jelenleg hatályos 4/2011. (I. 14.) VM rendelet (a levegőterheltségi szint határértékeiről és a helyhez kötött légszennyező pontforrások kibocsátási határértékeiről) alapján téglagyártás esetén a fluor kibocsátási határértéke 10 mg/m³, hidrogén-fluoridra vonatkoztatva.

2.2 Téglagyártás

2.2.1 Az agyag

A téglagyártás története időszámításunk előtt 7000 évre nyúlik vissza, azonban az évezredek alatt mind a felhasznált nyersanyag, mind a gyártási technológia sokat változott. Napjaink építőiparában a téglá az egyik legkeresettebb építőanyag. A téglagyártás alapvető nyersanyaga az agyag [12].

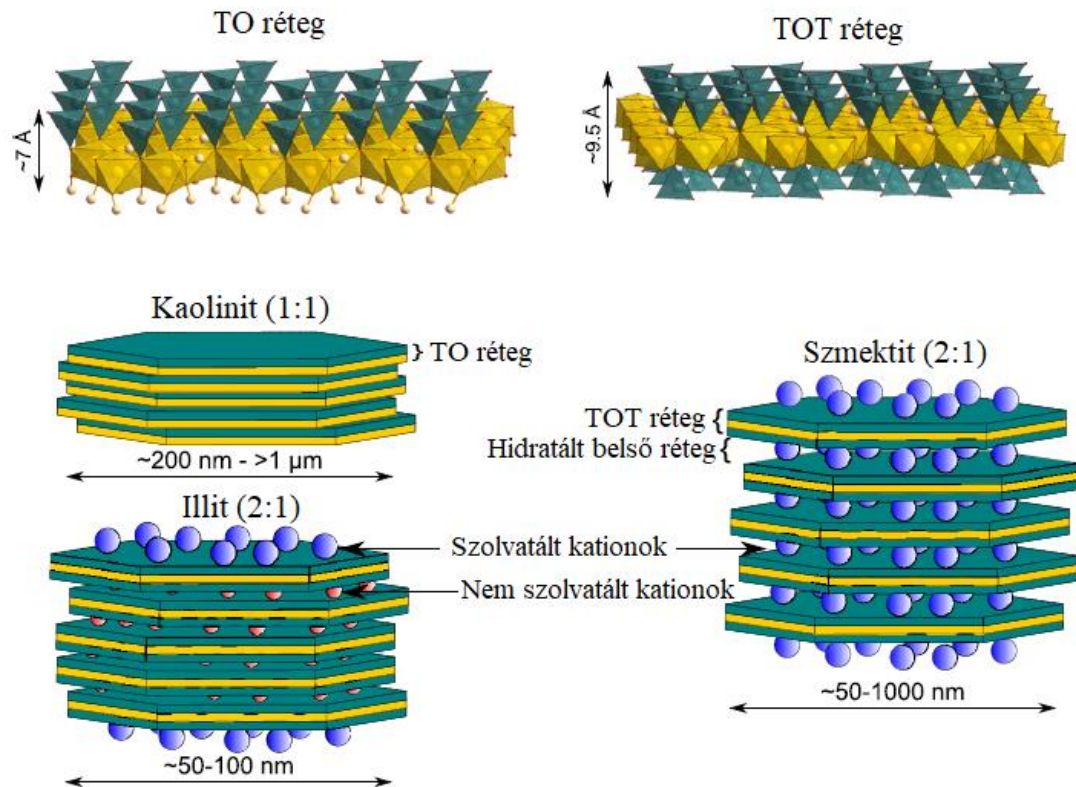
Az agyag kifejezés alatt, olyan természetesen előforduló ásványkeveréket értünk, melyet elsősorban finomszemcsés ásványok alkotnak, megfelelő víztartalom esetén plasztikussá válik, szárítás hatására pedig megkeményedik [13]. Az agyag elsősorban rétegszilikátokat tartalmaz, ugyanakkor más ásványok is jelen lehetnek benne, melyek növelik a plaszticitást, de megjelenhetnek benne plaszticitást nem növelő járulékos fázisok és szerves anyag is [14].

2.2.2 Az agyagásványok

Az agyagásvány kifejezés a rétegszilikátok és egyéb ásványok, mint például láncsilikátok, olyan csoportját jelenti, mely az agyag plaszticitását adja és mely szárítás hatására megkeményedik [14].

A rétegszilikátok szerkezetének az alapját $M_{Tet}O_4$ tetraéderek ($M_{Tet} = Si, Al$, ritkán Fe^{+3}) polimerizációja során kialakuló tetraéderes sík (T) és ennek a síknak a negatív töltését

ellensúlyozó $M_{\text{Oct}}\text{O}_6$ ($M_{\text{Oct}} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) oktaéderes sík (O) képezi [15] [16]. Az oktaéderes sík a csúcsi oxigénjein keresztül csatlakozik a tetraéderes síkhoz. Attól függően, hogy egy vagy két tetraéderes réteg alkotja az agyagásvány síkját két fő csoportot különböztethetünk meg: a TO (1:1) és a TOT (2:1) típusúakat (1.ábra).



1. ábra: Egyes agyagásványok szerkezete (forrás: Torunassat *et. al.*, 2015 [16])

További csoportosítás az oktaéderben helyet foglaló fémion töltése alapján történik. Amennyiben a jelenlévő ion kétszeresen pozitív töltésű, például Mg^{2+} vagy Fe^{2+} , úgy minden kationpozíció betöltött, és az ásványt trioktaéderesnek nevezzük. Amennyiben háromszorosan pozitív töltésű fémion van jelen, például Al^{3+} vagy Fe^{3+} az oktaéderben, úgy a kationpozíciók csupán kétharmada van betöltve, és ezért az ásványt dioktaéderesnek hívjuk. A nem azonos vegyértékű helyettesítés miatt a szerkezetbe beépülhetnek rétegeközi kationok a szabad töltések kompenzálása érdekében, továbbá víz is beléphet a rétegeközi térbe.

A téglagyagok fő agyagásványai közül a kaolinit ($\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$) TO típusú. A szerkezet kiegyenlítettsége miatt rétegtöltése nincs, rétegvastagsága $\sim 7 \text{ \AA}$. TOT típusú agyagásvány az illit, a szmektitek, mint pl. a montmorillonit

$(\text{Na}, \text{Ca}_{0,5})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ és a TOTO szerkezetű klorit $((\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{OH})_6)$.

Az illit a rétegek közötti kationhiányos csillámok csoportjába tartozik, a rétegvastagsága 10 Å. Gyakori, hogy szerkezetébe szmektit rétegződik és így illit/szmeaktit kevert szerkezetű ásvány alakul ki. A montmorillonit a szmektitek csoportjába tartozik. A szabad töltés kiegyenlítésére a rétegek közötti térben számos kation (Na^+ és Ca^{2+}) helyezkedik el. Ezek a kationok lazán kötöttek, a rétegek közötti vízmennyisége a szerkezet összeomlása nélkül növekedhet, innen ered a duzzadóanyag nevük.

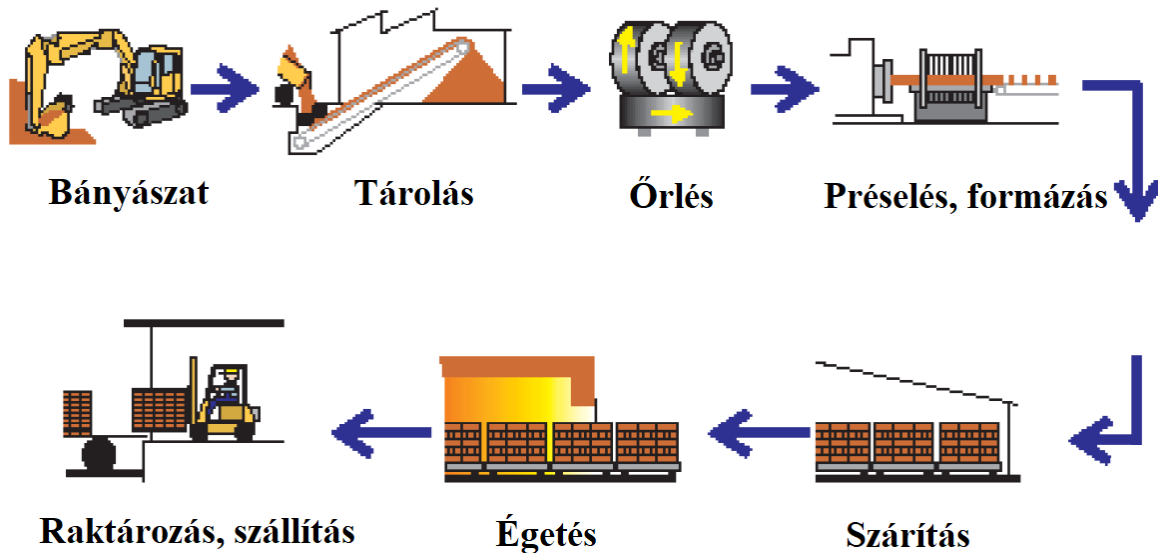
A klorit csoport tagjainál a TOT szerkezet közé egy további oktaédes réteg épül, ezért nekik a legnagyobb a rétegvastagságuk, 14 Å. Rendkívül változatos és jelentős mértékű az oktaédes rétegben az ionhelyettesítésük.

2.2.3 A téglagyártás technológiája

A téglagyártás első lépésében a nyersanyagot a gyár gazdasági és környezetvédelmi okokból a saját bányájából termeli ki. A kibányászott nyersanyagot a gyár udvarában kialakított lerakóban akár évekig is tárolhatják, míg végül feldolgozásra kerül. A lerakóba a későbbi keverési aránynak megfelelően 0,5 - 1,5 m vastag rétegekben tárolják a különböző tulajdonságú agyagokat. A tárolás alatt végbemenő fizikai és kémiai hatások következtében az agyag plaszticitása megnő, az olyan nem kívánatos ásványok, mint például a pirit, részlegesen oxidálódhatnak [17].

Az agyag előkészítésének első lépése az őrlés. Ezt a műveletet két lépésben hajtják végre, az első malom a durva őrlést a második malom a finom őrlést végzi. A finomra őrlött agyaghoz a következő lépésben adalékanyagokat adnak. Az adalékanyagok elsősorban a kiégetett téglák fizikai tulajdonságainak javítását szolgálják, de cél lehet különböző ipari melléktermékek újra felhasználása is. Fontos adalékanyagok a pórusképzők. Ezek olyan szerves, vagy szerves anyagot tartalmazó adalékok, melyek az égés során kiégnek, így lyukakat hagynak hátra a téglában, ezzel növelve annak porozitását. Továbbá fontos megjegyezni, hogy ezek égésekor felszabaduló hő csökkentheti az égetőkemence tüzelőanyag felhasználását. A leggyakoribb pórusképző anyagok a fűrészpor, élelmiszeripari hulladékok (pl. napraforgóhéj), szénbányászati meddők [18]. Ha sok finomszemcsés alkotót tartalmaz az agyag, akkor ezek nagyobb vízigénye miatt a téglává formázott agyag megrepedhet a szárítás közben, ezt

elkerülendő soványító adalékot adnak hozzá. Soványítóként leggyakrabban homokot és a selejt téglák őrleményét adják az agyaghoz. További adalékot használhatnak a káros anyagok megkötésére vagy a termék fizikai megjelenésének változtatására.



2.ábra: A téglagyártás folyamata (forrás: www.gobrick.com)

Az előkészített agyag présgépbe kerül, ahonnan kijöve felveszi végső formáját, majd huzallal megfelelő méretűre vágják. A formázás után a téglák a szárítóba kerülnek. A szárító legtöbbször a kemence hulladékhőjét hasznosítja. Itt 100-150 °C-on a 20-25 %-os nedvességtartalmuk 2 % alattira csökken. Ez a folyamat legalább 6 órát vesz igénybe, tömör téglák esetén akár egy napot is.

A szárítást követően kiégetik a téglákat. Ezt a műveletet egy alagútkemencében végzik. Az alagútkemencét földgázzal fűtik fel legalább 800 °C-ra, de akár 1050 °C-ra is. Megjegyzésre érdemes azonban, hogy a téglán belül a pórusképzőknek köszönhetően a lokális hőmérséklet a kemence hőmérséklete fölé is emelkedik, akár 100 °C-al is. A téglákat kocsikra pakolják, melyek technológiától függően eltérő idő alatt mennek végig az alagútkemencén. Az alagútkemence az ellenáram elvén működik, a téglák fokozatosan melegednek fel majd hűlnek le. A képződő füstgáz tehát a beérkező hideg téglákon keresztül távozik. A kihűlt téglákat ezek után raklapra helyezik és csomagolják.

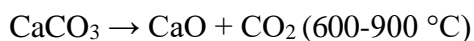
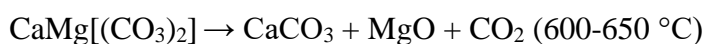
2.2.4 Az égetés során végbemenő folyamatok

A téglák anyagában „égetés” során fizikai és kémiai átalakulások sora megy végbe. Ennek során az agyag elveszíti eredeti tulajdonságait és kemény, kémiailag és mechanikailag ellenálló kerámiává válik. A kiégetett téglá összetétele természetesen elsősorban a felhasznált agyag ásványos összetételétől függ, azonban az égetési hőmérséklet és időtartam, az adalékanyagok minősége és mennyisége nagyban befolyásolhatja azt.

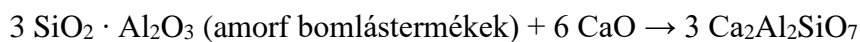
Ez okból kifolyólag nem lehet általánosítani a végbemenő ásványtani átalakulásokat. Az égetés során végbemenő reakciók más-más hőmérsékleten játszódnak le, a jelen lévő különböző vegyületek és ásványok különböző reakcióutakat nyithatnak meg, így két különböző technológiájú eljárás során keletkezett kerámia ásványos összetétele eltérhet.

Annyi azonban elmondható, hogy az égetés során elsőként a szerves anyagok távoznak 300-400 °C-on, nagyjából egy időben az esetlegesen jelenlévő pirit oxidációjával. Az agyagásványok szerkezetüktől függően különböző hőmérsékleten veszítik el a szerkezeti vizüket. Ezt a folyamatot dehidroxilációnak nevezik. A kaolinit és a klorit bomlik el elsőként a téglagyagban található agyagásványok közül 500-550 °C-on. Az illit és montmorillonit dehidroxilációja csak később, 700 °C-on kezdődik meg [19].

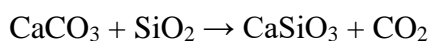
Az agyag gyakran tartalmaz kalcitot ($\text{Ca}[\text{CO}_3]$) és dolomitot ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$). Ezek bomlása ugyan már 400-600 °C-on megkezdődik, de a folyamat csak 800-900 °C körül ér véget [20]:



A CaO 700 °C felett reakcióba lép az illit lebomlásából felszabadult reaktívvá vált szilikáttal és alumínáttal, melynek során alumoszilikát ásványok, pl. gehlenit ($\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$) képződik [21]:



Magasabb hőmérsékleten wollastonit egy másik gyakorta megjelenő fázis, mely a kalcit szilícium-dioxiddal történő reakciója során keletkezik:



Bár ezen ásványok nukleációja már 700 – 800 °C-on elkezdődik, keletkezésük azonban legtöbb esetben csak 1100 °C felett válik jelentőssé, mely hőmérsékletet a tégláégetés során jellemzően nem érik el.

2.3 Fluor a téglagyártásban

2.3.1 Fluor előfordulása az agyagban

A fluor a különböző agyagásványokban leggyakrabban a OH⁻ helyettesítése révén fordul elő. Ennek oka, hogy töltésük azonos és a F⁻ ionrádiusza 1,36 Å, mely csaknem megegyezik a OH⁻ 1,33 Å ionrádiuszával. Bizonyos ásványoknál azonban előfordulhat, hogy a fluor az ásvány felületén kötődik meg, azonban ennek mennyisége csaknem elhanyagolható [22].

Az agyag teljes fluortartalom eloszlása az egyes agyagásványok között az irodalomban vitatott [23] [24], azonban kijelenthető, hogy a legkisebb fluortartalom a kaolinitre jellemző. A durvakerámiai agyagok átlagos fluortartalma 500-700 ppm-re tehető [25].

2.3.2 Az égetés során jelentkező fluoremisszió

A téglagyártás során az agyag az égetése közben éri el azt a hőmérsékletet, melyen az agyagásványok szerkezetének átalakulása (bomlása) megkezdődhet. A téglagyártás más fázisaiban, őrlés vagy szárítás közben nincs kimutatható fluorfelszabadulás.

Az agyagásványok a szerkezeti vizüket a dehidroxilációs hőmérsékleten veszítik el és mivel a fluor a hidroxidionokat helyettesíti a kristályszerkezetben, így ezen a hőmérsékleten várható a fluorkibocsátás is. A dehidroxiláció a különböző agyagásványoknál eltérő hőmérsékleten kezdődik meg, agyagásványtól függően 450 °C-tól 750 °C-on következik be (*1. táblázat*). A TO szerkezetű agyagásványok szerkezetéből könnyebben szabadul fel a fluor, mint a TOT szerkezetű agyagásványokéból [26]. A folyamat során az agyagásványok szerkezete felbomlik és az oktaéderes rétegből a OH⁻ és F⁻ eltávozik.

Agyagásvány	Dehidroxilációs hőmérséklet (°C)
klorit	450-550 °C
montmorillonit	650 °C
illit	750 °C

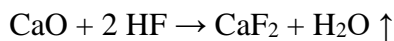
1. táblázat: A téglagyártás szempontjából fontos agyagásványok dehidroxilációs hőmérséklete

(forrás: Brindley & Lemaitre, 1987 [27])

Bár a dehidroxiláció során a F⁻ távozik az agyagásvány szerkezetéből, téglagyártásnál a fluorkibocsátás maximuma később, 800 °C körül jelenik meg. Ennek oka a téglán belüli visszatartás és az agyagban jelen lévő egyéb alkotók [28] [29]. A tégláégetés során a fluor, a jelenlévő víznek köszönhetően, elsősorban HF és SiF₄ formájában távozik a füstgázba [30].

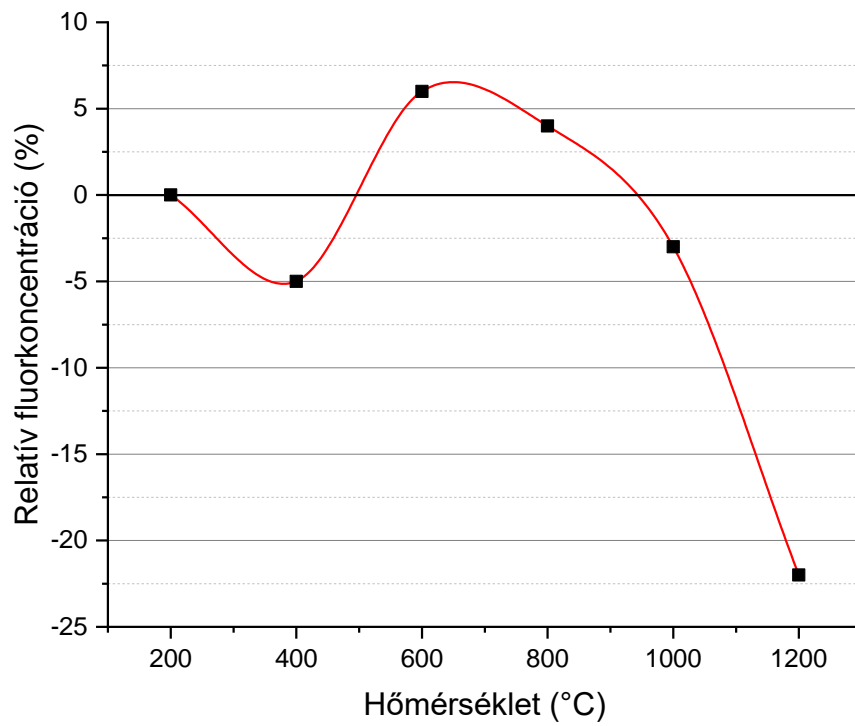
A fluorkibocsátást nem csak az égetés hőmérséklete befolyásolja, hanem az alkalmazott felfűtés sebessége és az égetésnek a hossza is [28]. A felfűtési sebesség csökkentése és az égetés idejének a növelése növeli a fluoremissziót. Téglagyártás során azonban ezek a paraméterek sokszor nem változtathatók.

Másik fontos tényező a nyersanyag kémiai összetétele. 10 m/m % CaCO₃ jelenléte a fluorkibocsátás kezdeti hőmérsékletét 600 °C-ról 800 °C-ra emelheti. A felbomló CaCO₃ ugyanis megköti a felszabaduló fluort fluorit formájában (CaF₂) [26] [28] [31].



A képződő fluorit olvadáspontja 1260 °C, téglaiipari keverékekben azonban már 910 °C-on bomlani kezd, 950 °C-on már csak a fele található meg a keverékben, 1100 °C-on pedig teljesen eltűnik. A 910 °C-on fluoritból felszabaduló fluor cuspidin (Ca₄[(OH,F)₂Si₂O₇]) formájában kötődik meg, mely azonban 1100 °C-on, csak úgy, mint a fluorit, elbomlik [25].

További érdekes megfigyelés, hogy laboratóriumi elektromos kemencében végrehajtott égetési kísérlettel szemben az ipari alagútkemencében végrehajtott gyors égetési kísérletben a megfigyelt fluoremisszió nem mutatott folyamatos növekedést a hőmérséklet emelésével [32]. Az alagútkemencét csempegyártásra használták, a teljes égetési idő a kemencébe kerüléstől a kihülésig nagyjából 55 perc volt. 400 és 1000 °C között az égetett agyag összetételétől függően a fluorid megkötődött a füstgázból (3. ábra). Ennél alacsonyabb hőmérsékleten egy alacsonyabb emissziós csúcsot figyeltek meg, magasabb hőmérsékleten pedig körülbelül 1200 °C-on emissziós maximumot.



3. ábra: Alagútkemencében végrehajtott csempeégetés során mért fluortartalom változás a kerámiákban (Monfort *et al.*, 2008 alapján [32])

3. Előzmények

3.1 A vizsgált téglagyár

Az ELTE Ásványtani Tanszéken korábban Ringer Marianna és Schimek Éva egy olyan észak-magyarországi téglagyárat vizsgáltak tudományos diákköri munkájukban, melynél határértéket meghaladó fluorkibocsátás jelentkezett [33]. A gyárnak emiatt 2010-ben egy fluorleválasztó berendezést kellett üzembe helyeznie. A fluorleválasztó Hellmich márkájú fluor-kaszádabszorbert alkalmaz a kemencéből kijövő füstgáz fluortartalmának megkötésére. A szorbens anyaga mészkőgranulátum.

A leválasztó beüzemelésével a gyárnak sikerült határérték alá csökkenteni a fluorkibocsátást, azonban a készülék üzemeltetése és karbantartása komoly többletköltséggel jár. A problémát tovább fokozza, hogy az elnyelető megfelelő működéséhez folyamatos üzemeltetésre van szükség, hogy elkerüljék a füstgázhőmérséklet kritikus szint alá (100 °C) történő csökkenését. Alacsonyabb hőmérsékleten nem kívánatos mellékfolyamatok jelennének meg, melyek akadályoznák a fluorelnyelő rendeltetészerű működését. A folyamatos üzem azonban sokszor nem megoldható, a téli hónapokban gyakran csökken a kereslet az építőipari nyersanyagok iránt, ez gazdasági szempontok alapján szükségessé teheti a gyár leállítását.

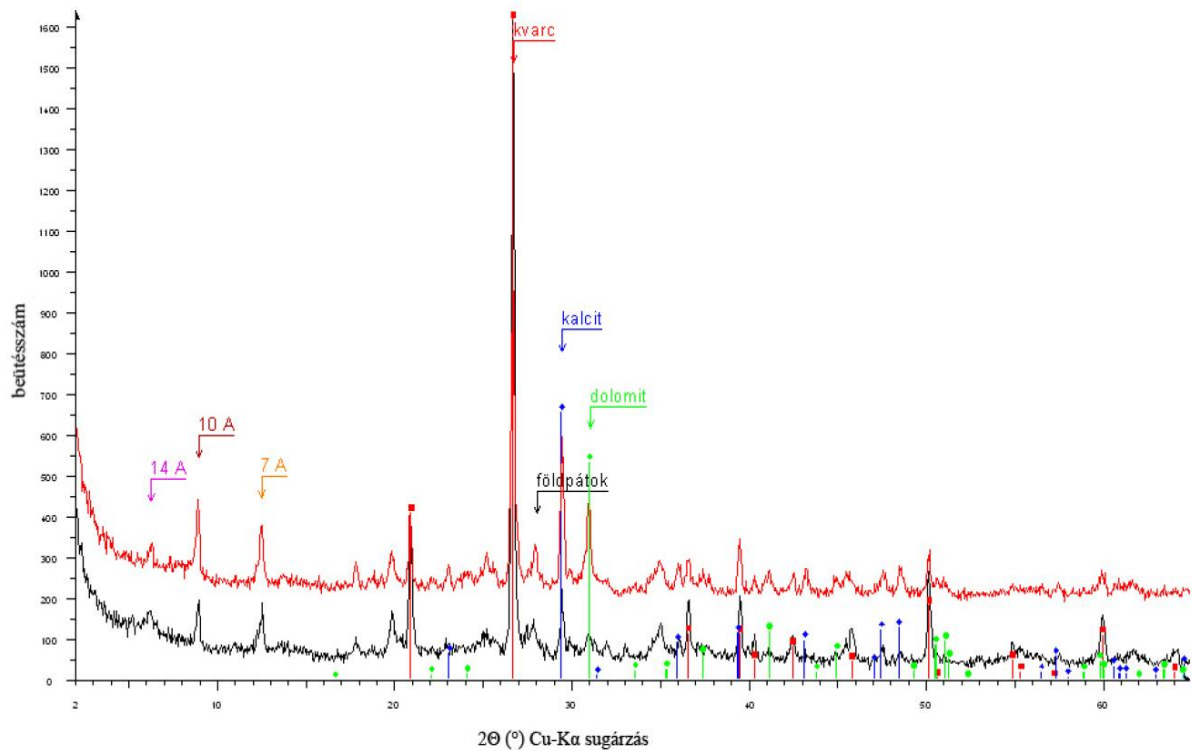
A tudományos diákköri kutatás keretében Ringernek és Schimeknek sikerült kizárniuk a gyártás során használt ipari vizet, az adalékanyagként használt fűrészport és lignitet, továbbá az égető fűtéséhez használt földgázt, mint lehetséges fluorforrás. Megállapították, hogy a fluor forrása a gyártás során használt fő nyersanyag, a Kiscelli Agyag lehet.

3.2 A nyersanyagokon végzett korábbi vizsgálatok

Schimek Éva később diplomamunkájában tovább folytatta a kutatást, melyben ásványtani vizsgálatokat hajtott végre a Kiscelli Agyagon, továbbá kísérleteket végzett a fluortartalom kimutatására [17]. A Kiscelli Agyag üledékgyűjtője 150-200 km hosszan elhúzódó, szedimentológiaiilag egységesnek tekinthető medence. Magyarországon több téglagyár is ezt az agyagot használja fel a gyártás során, a határérték feletti fluorkibocsátás azonban csak ennél az észak-magyarországi gyárnál jelentkezett. Az ok kiderítése érdekében

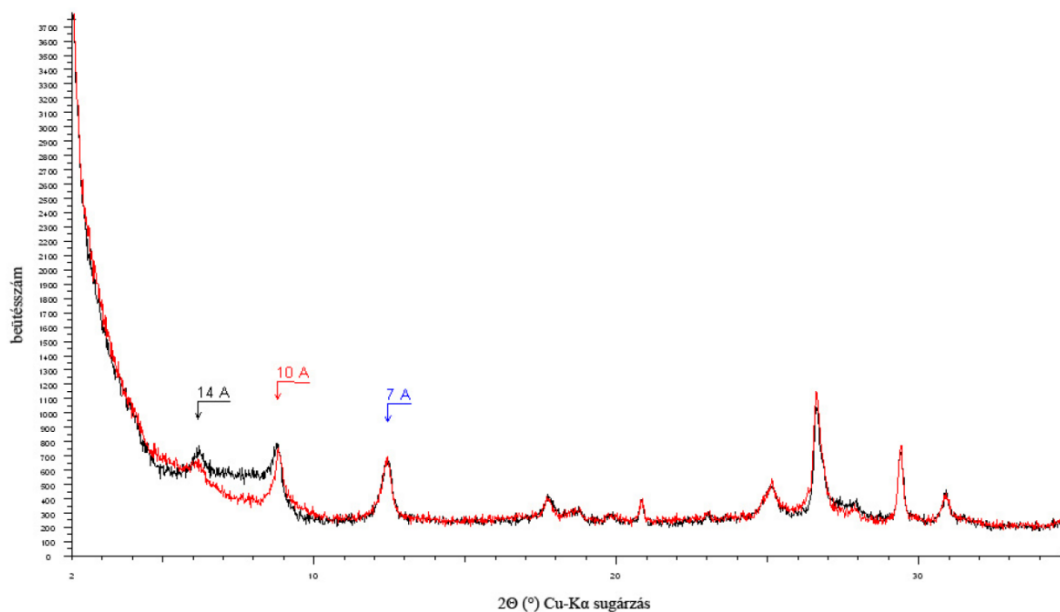
Schimek összehasonlító vizsgálatokat végzett az észak- és a közép-magyarországi szürke-, illetve sárgaagyagokon, illetve kiégetett téglákon.

A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok során a szürkeagyagoknál kvarcot, kalcitot, dolomitot és káliciföldpátot sikerült azonosítani, valamint különböző rétegszilikátokat 14, 10 és 7 Å-ös intenzitás csúcsokkal (4. ábra).

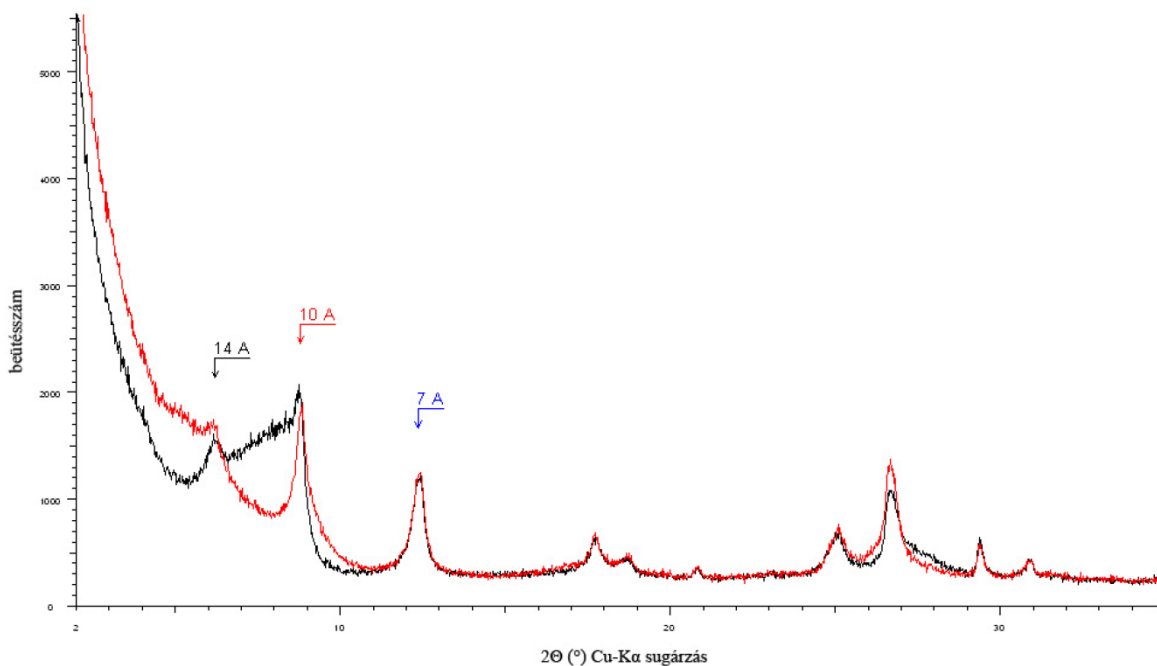


4. ábra: Az észak-magyarországi (piros) és a közép-magyarországi (fekete) szürkeagyagok röntgendiffraktogramjai (Schimek Éva felvétele)

Az agyagásványok azonosítása céljából 10, 5, 2 és 1 μm alatti frakciókat választott le az észak-magyarországi szürkeagyagból. A 2 μm és 1 μm alatti frakciókból orientált és etilén-glikolos kezelést követő felvételek készültek (5. ábra és 6. ábra).



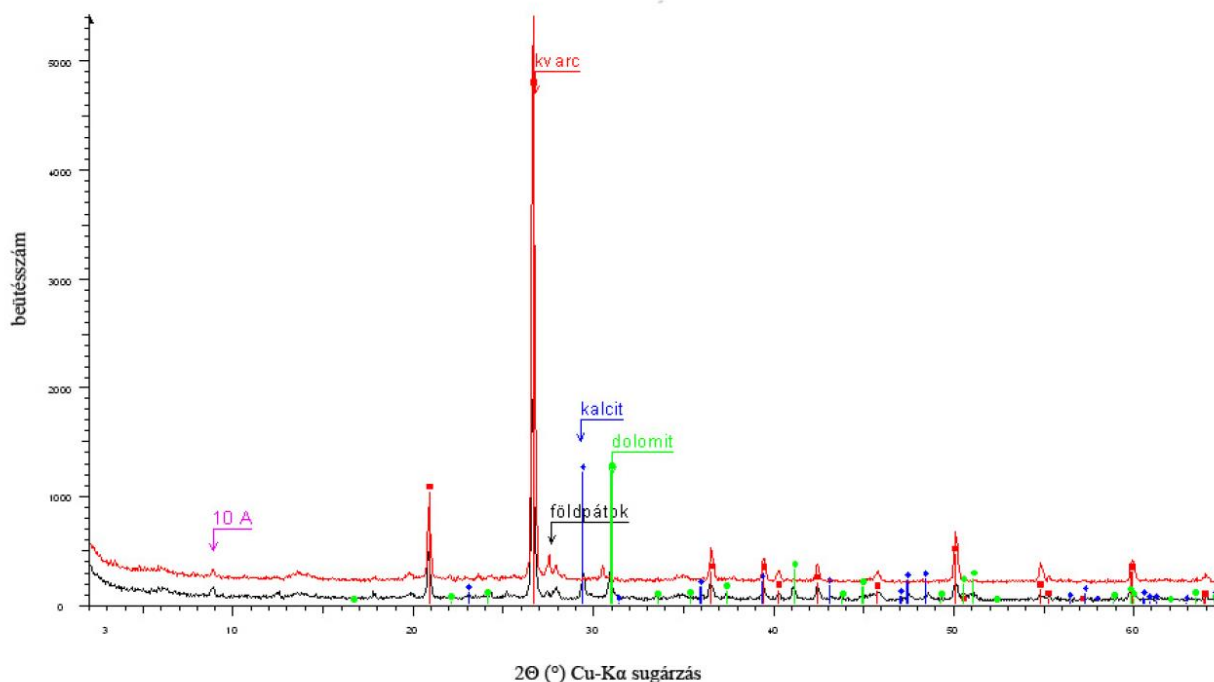
5. ábra: Az észak-magyarországi szürkeagyag 2 µm alatti frakciójának orientált (fekete) és etilén-glikolos kezelést követő (piros) röntgendiffraktogramja (Schimek Éva felvétele)



6. ábra: Az észak-magyarországi szürkeagyag 1 µm alatti frakciójának orientált (fekete) és etilén-glikolos kezelést követő (piros) röntgendiffraktogramja (Schimek Éva felvétele)

Ezek alapján illit, klorit és illit/szmektit kevert szerkezetű fő agyagásvány-fázisokat azonosított. Jelentős ásványtani eltérés a két szürkeagyag között nincs.

A sárgaagyagokról készült röntgen-pordiffrakciós felvételek esetén azonban jelentős különbséget jelent, hogy az észak-magyarországi sárgaagyagnál sem kalcit, sem dolomit jelenléte nem volt kimutatható szemben a közép-magyarországiával. További azonosított fázisok a kvarc, földpátok és kis mennyiségű rétegszilikátok voltak (4. ábra).



7. ábra: Az észak-magyarországi (piros) és a közép-magyarországi (fekete) sárgaagyagok röntgen diffraktogramjai (Schimek Éva felvétele)

A minták vas- és alumíniumtartalma röntgenfluoreszcens vizsgálatokkal került meghatározásra. Az ez alapján meghatározott Al_2O_3 és Fe_2O_3 koncentráció az alábbi táblázatban szerepel:

Mért komponens neve	Mért komponens koncentrációja (m/m %)
Al_2O_3	$16,77 \pm 2,03$
Fe_2O_3	$5,65 \pm 0,66$

2. táblázat: Röntgenfluoreszcens spektrometriával meghatározott oxidos alumínium és vas tartalom meghatározása az észak-magyarországi szürkeagyagnak (Schimek Éva mérése)

A minták fluoridtartalma fluorid-ionszelektív elektróddal határozták meg. A mérések alapján az észak-magyarországi szürkeagyag fluoridtartalma kétszerese a közép-magyarországinak (3. táblázat). Jelentős fluoridtartalom növekedés figyelhető meg az 5 μm

alatti frakció esetén, amiből a fluorid agyagásványban való dúsulására lehet következtetni. A kiégetett minták feltárása azonban sikertelen volt.

Minta neve	Mért fluorid koncentráció a mintában (ppm)
Közép-magyarországi szürke agyag	442 ± 49
Észak-magyarországi szürke agyag	952 ± 49
Észak-magyarországi szürke agyag (10 µm alatti)	991 ± 49
Észak-magyarországi szürke agyag (5 µm alatti)	1353 ± 49
Észak-magyarországi szürke agyag (2 µm alatti)	1429 ± 49
Észak-magyarországi szürke agyag (1 µm alatti)	1484 ± 49

3. táblázat: Fluorid-ionszelektív elektróddal mért Kiscelli Agyag és frakcióinak fluoridtartalma (Schimek Éva mérése)

Olyan eljárás, mely esetén a téglá feltárása nélkül mérhető lett volna a fluorid azonban sajnos nem volt. A szóba jöhető eljárások közül a röntgenfluoreszcens spektroszkópia kimutatási határa kb. 800 ppm a fluorra nézve, míg a prompt-gamma aktivációs analízisé a Budapesti Kutatóreaktor esetén 1000 ppm feletti. Mivel az agyag 1000 ppm-nél kevesebb fluort tartalmaz, így az égetett minták még kevesebbet.

4. Célkitűzés

Jelen kutatómunkám célja a téglagyártás során, hőmérsékleti lépcsőnként végbemenő fázisátalakulások tanulmányozása és az egyes hőmérsékletekhez kapcsolódó fluoridtartalom változások azonosítása volt. A téglákban lejátszódó szilárdfázisú reakciók és fluoridtartalom leírásához valós gyártási folyamat során előállított mintasorozatot vizsgáltam.

A fluor viselkedését a gyártás során a minták ásványos összetételének és fluoridtartalmának ismeretében kívántam vizsgálni.

Hosszútávú célom olyan technológiai változtatások kikísérletezése, mellyel a tégl mechanikai tulajdonságainak jelentősebb változása nélkül, zöldebb, de gazdaságos gyártási folyamatot lehet megvalósítani.

5. Kísérleti rész

5.1 Használt műszerek és vegyszerek

Elnevezés		Gyártó cég
Nátrium-karbonát	Na ₂ CO ₃	Molar
tri-Nátrium-citrát 2-hidrát	nátrium-citrát	Molar
Nátrium-fluorid	NaF	Molar
Ionerősség beállító puffer	TISAB	Radelkis

4. táblázat: A használt vegyszerek

Elnevezés	Gyártó cég
Kombinált fluorid-ionszelektív elektród	Sentek
D 5000 típusú diffraktométer	Siemens

5. táblázat: A használt eszközök

5.2 Az agyag és téglaminták

A munkám során egy észak-magyarországi téglagyár gyártási nyersanyagait, szürke- és sárgaagyagot, közép-magyarországi szürkeagyagot, a kiégetett terméket, illetve 12 téglából álló, köztes hőmérsékleteken égetett mintasorozatot vizsgáltam (6. táblázat).

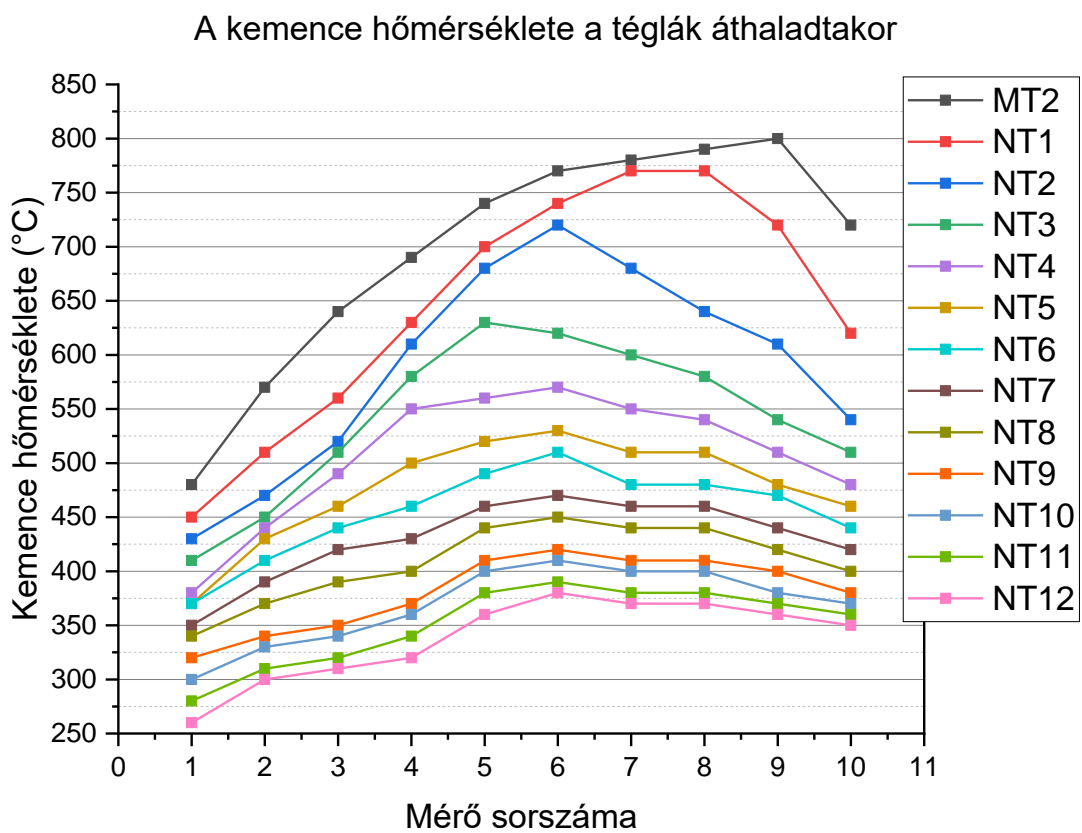
Minta kódja	Minta megnevezése
M1	Észak-magyarországi szürkeagyag
M1/2	Észak-magyarországi szürkeagyag 2 μm alatti frakciója
M2	Észak-magyarországi sárgaagyag
D1	Közép-magyarországi szürkeagyag
MT2	Technológiailag teljesen kiégetett téglá (kész termék)
NT1	A leállási kísérlet során égetett téglák
NT2	
NT3	
NT4	
NT5	
NT6	
NT7	
NT8	
NT9	
NT10	
NT11	
NT12	

6. táblázat: A mért minták kódja és megnevezésük

A 12 téglaminta (NT1-NT12) a gyár alagútkemencéjének leállásakor készült. Az utolsó, téglát szállító kemencekocsi utáni üres kocsikra kétkocsinként került elhelyezésre egy-egy nyers kísérleti téglá. Összesen 12 kísérleti téglá készült. A legelső, közvetlenül az utolsó

téglával teljesen megpakolt kocsi utáni kapta az 1-es jelzést (NT1), a legutolsó, legtávolabbi a 12-es jelzést (NT12).

Az alagútkemencében tíz mérőponton mérték a kemence hőmérsékletet, mindegyik mérőpontonál egy fűtőtest is elhelyezkedett. A kocsik egy-egy mérőponton 20 perc eltéréssel haladtak át. Mikor az első téglá elért egy mérőpontot, az ott található fűtőtestet kikapcsolták. A többi téglá ezt követően már a kihűlőben lévő kemencén haladt át. A kemence hőmérséklete a mérési pontoknál a 12 téglá esetén a 8. ábrán látható.



8.ábra: A kemence mérőpontjainál mért hőmérséklet a kísérleti téglák áthaladtakor (saját adat)

5.3 Fluorid-ionszelektív elektród

A fluorid-ionszelektív elektród olyan elektroanalitikai eszköz, melynek segítségével direkt potenciometriás mérésrel lehet megállapítani egy oldatban a fluorid-ionok aktivitását [34]. Az oldatba merülő elektród potenciálja és az oldat fluorid-ion aktivitása között a Nernst egyenlet szerinti logaritmikus összefüggés áll fent [35]:

$$E = E_0 - 2,3 \frac{RT}{F} \lg a_F$$

ahol E az elektródpotenciál, mely fluorid-ionszelektív elektródból és a vonatkoztatási elektródból álló galváncella elektromotoros erejének (EMF) a mérésével határozható meg. E_0 a standard potenciál, R az egyetemes gázállandó, T a hőmérséklet, F a Faraday-féle szám és a_F az oldat fluoridion aktivitása.

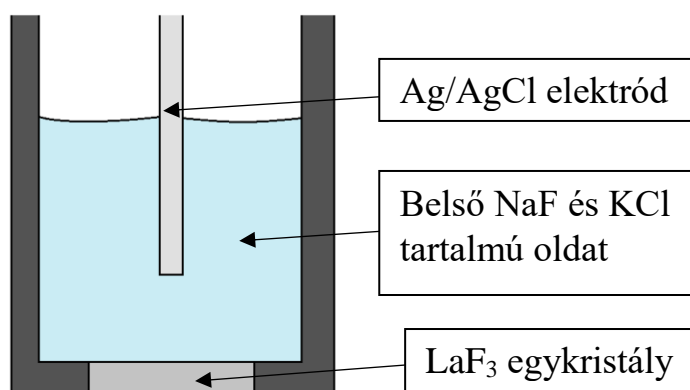
A fluoridion aktivitás a koncentráció és a közepes aktivitási koefficiens szorzata:

$$a_F = c_F \cdot \gamma_{\pm}$$

ahol c_F a fluoridion koncentráció és γ_{\pm} a közepes aktivitási koefficiens.

Amennyiben a mintaoldathoz és a kalibrációs oldatokhoz nagy koncentrációjú inert elektrolitoldatot adunk, úgy mind a kalibrációt, mind a mérést állandó ionerősségen tudjuk végrehajtani, tehát a közepes aktivitási koefficiens állandó lesz, ezáltal a kalibrációnkból közvetlenül megkaphatjuk a koncentrációt.

Felépítését tekintve az elektród ionszelektív membránja jellemzően 1-2 mm vastag 1 cm átmérőjű korong alakú egykristály ritkaföldfém-fluoridból áll, többnyire LaF_3 -ból (9. ábra) [36]. Ez az egykristály egy merev cső végéhez van vízhatlanul rögzítve. A cső belsejében lévő oldat az általános elveknek megfelelően az elődleges iont (F^-) tartalmazza a membrán belső határfelületi potenciáljának állandó értéken tartása érdekében, továbbá kloridiont a belső oldatba merülő Ag/AgCl elektród potenciáljának beállításához.



9. ábra: A fluorid-ionszelektív elektród sematikus rajza
(forrás: Pokol György, 2011 [34])

A ritkaföldfém-fluorid membránt európiummal adalékolják, a kétvegyértékű ion hibákat generál a kristály szerkezetében és ez által csökkenti annak ellenállását. A kristályban, mivel a La^{3+} -ionok nem mobilisek, a kismértékű műszeres áramot kizárólag a F^- vándorlása hozza létre. A membrán/mintaoldat határfázisán kialakuló potenciált tehát kizárólag a F^- -egyensúly határozza meg [34].

Az elektród lineáris tartománya 1 M fluoridion koncentrációtól 10^{-6} M-ig terjed. A kristályszerkezetbe F^- kívül az azonos töltésű és hasonló ionrádiuszú OH^- tud csak beépülni. Ez a zavarás kiküszöbölhető, ha a mérést savas közegben végezzük. A pH-t mégis érdemes 4 fölé tartani, mivel ez alatti pH esetén HF keletkezik ($\text{pK}_s = 3,17$), amely negatív hibát okozhat. További hibát okozhat, ha a mérendő oldat olyan fémionokat tartalmaz, melyek komplexet képezhetnek a fluoridionnal. Ilyen fémion lehet geológiai minták esetén pl. Fe^{3+} és Al^{3+} . Ezek maszkírozása érdekében citromsavat vagy egyéb komplexképzőt adhatnak a mintához. Ezek a komplexképzők stabilabb komplexet képesek képezni az Fe^{3+} és Al^{3+} -mal, ezáltal megszüntetik a zavarást.

További bevett gyakorlat fluoridion tartalmú mintához ionerősség beállító puffer oldat adagolása (TISAB). A TISAB többnyire pH 5-6 acetát pufferoldat, mely NaCl-ot tartalmaz a minta állandó ionerősségének a beállításához, továbbá ciklohexándiamin-tetraecetsav (CDTA) komplexképzőt a zavaró ionok kiküszöböléséhez.

5.4 A minták feltárása és vizsgálata ionszelektív elektróddal

5.4.1 A minták feltárása és előkészítése

A minták feltárását és előkészítését Ingram (1970) által alkalmazott Na_2CO_3 -os feltárásással végeztem [37], a módszert Magyarországon már alkalmazta Szücsné Dély (1979) szilikát- és foszfát-tartalmú kőzetminták fluorid-tartalmának meghatározásához [35]. Az agyag és téglamintákat először egy pofás törővel durva porrá törtem, majd achát mozsárral finommá porítottam. Az így kapott pormintákat használtam a feltáráshoz. Ennek során 200 mg pormintát, 200 mg ZnO -ot és 1000 mg vízmentes Na_2CO_3 -ot analitikai mérlegen bemértem, majd platina tégelybe helyeztem. A tégelyt $980\text{ }^\circ\text{C}$ -ra előmelegített kemencébe helyeztem és egy órán át hevítettem. A tégelyt a kemence hőmérsékletérzékelőjének közvetlen közelében helyeztem el.

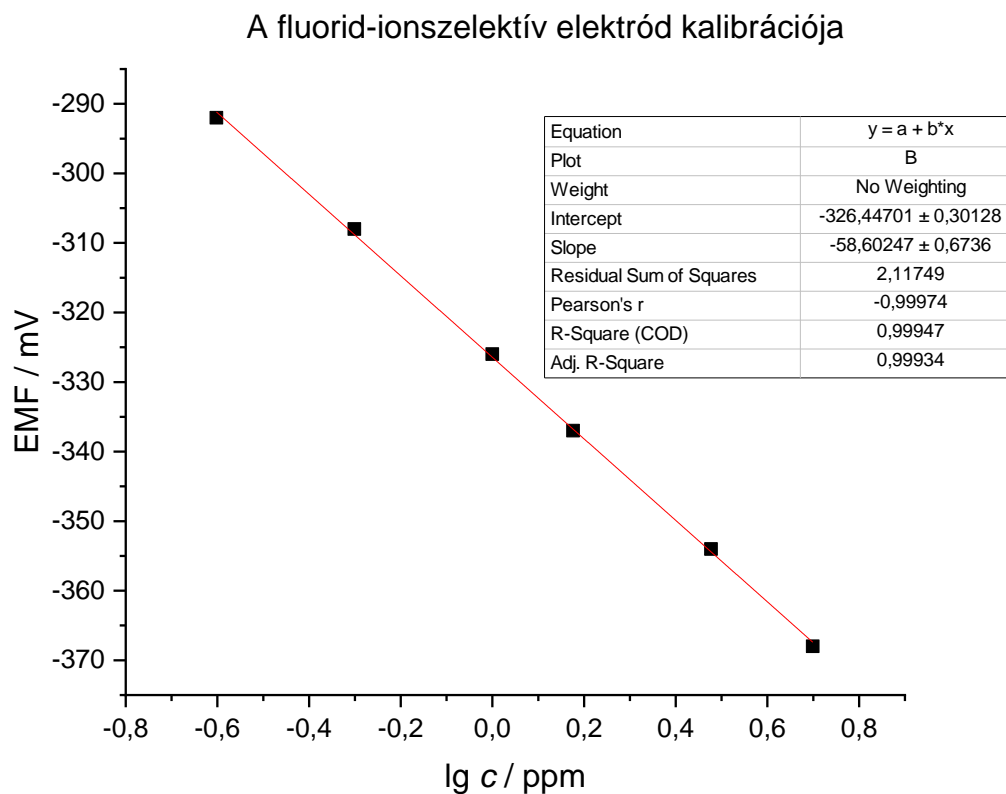
A hevített mintát kivettem a kemencéből és teljes lehűlése után egy polipropilén főzőpohárba helyeztem, melybe kb. 20 cm^3 desztillált vizet töltöttem és belehelyeztem a platina tégelyt. A főzőpoharat vízfürdőre helyeztem három óra hosszára. A tégelyt a főzőpohárból kivettem, majd tartalmát többszöri desztillált vizes öblítéssel visszaöntöttem. A főzőpohár tartalmát ezek után 640-es szűrőpapírral szűrtem, a csapadékot 10 %-os Na_2CO_3 oldattal mostam. A szűrlethez 6 cm^3 10 %-os sósavat adtam erőteljes kevertetés mellett, hogy a képződő CO_2 -ot kiűzzem a mintából. Ezt követően, a recept saját módosításaként 6 g nátrium-citrátot adtam hozzá, majd 100 cm^3 -es mérőlombikba töltöttem és jelre állítottam.

5.4.2 A fluorid-ionszelektív elektród kalibrálása és a minták mérése

Az elektródot a műszerkönyvnek megfelelően a mérések előtt 100 ppm-es fluorid oldatba helyeztem, míg stabil jelet nem kaptam. Ehhez először 1000 ppm-es törzsoldatot készítettem. 1,105 g NaF -ot analitikai mérlegen bemértem, feloldottam vízben, majd 500 cm^3 -re hígítottam egy mérőlombikban. A továbbiakban ezt a törzsoldatot hígítottam, hogy 100 ppm-es oldatot kapjak az elektród előkészítéséhez, illetve a kalibráláshoz.

Az elektród kalibrációját a várható fluoridion koncentráció tartományában 6 ponton vettem fel (10. ábra). Az 1000 ppm-es törzsoldatból hígítással 10 ppm-es oldatot készítettem.

Ebből a 10 ppm-es oldatból készítettem el a kalibrációs sort. A sorozat minden tagjából 10 cm³-t egy-egy főzőpohárba pipettáztam, majd 10 cm³ TISAB-ot adtam hozzájuk. A stabil jelet mágneses kevertetés mellett olvastam le a feszültségmérőről.



10. ábra: A fluorid-ionszelektív elektród kalibrációja

Az előkészített mintaoldat 10 cm³-ét 50 cm³-es főzőpohárba pipettáztam és 10 cm³ TISAB oldatot adtam hozzá, az ion erősség és pH állandó értékre állítása, illetve a zavaró ionok maszkolása érdekében. Az oldatot mágneses keverővel kevertettem, majd az elektródot behelyeztem, úgy hogy az legalább egy centiméter mélyen a folyadékfelszín alá merüljön, a 15-20 másodperc elteltével megjelenő stabil jelet a feszültségmérőről leolvastam.

5.5 A minták ásványos összetételének vizsgálata röntgen-pordiffrakcióval

A kiégetett téglá, szürke- és sárgaagyag, illetve a leállási kísérlet során égetett tizenkét téglaminta ásványos összetételének meghatározására röntgen-pordiffrakciót alkalmaztam.

A mérések az ELTE TTK Ásványtani Tanszékén, Siemens D5000 típusú diffraktométerrel készültek, Bragg-Bretano geometriában, másodlagos pirolitikus grafit monokromátorral, $2 - 65^\circ 2\theta$ szögtartományban, Cu-K α sugárforrással, $0,05^\circ$ lépésközzel és lépésként 2 másodperces mérési idővel. A felvételeket Weiszburg Tamás készítette.

6. Mérési eredmények

6.1 Az agyag fluoridtartalma

A fluorid-ionszelektív elektróddal történt mérés esetén, bár a műszer kalibrációja jó volt, a mérési eredmények mégis inkonzisztensek lettek hónapokon keresztül. A hiba okát szisztematikus hibakereséssel próbáltuk visszafejteni. A mérés megbízhatóságát standard addíciós módszerrel próbáltuk igazolni. Ennek során sikerült végül rájönnünk, hogy a kemence térben ténylegesen megvalósult hőmérséklet (eszköz geometriai okok miatt) több 10 °C-szal is elmaradhatott a beállított értékhez képest. A mintafeltárás néhány 10 °C-os korrekciója nyomán a fluorid adataink konzekvenssé váltak.

A fluorid-ionszelektív elektróddal kapott mérési eredményeket a 7. táblázat tartalmazza. A vizsgált minták az észak-magyarországi szürkeagyag (M1), az abból leválasztott 2 µm alatti frakció (M1/2), az észak-magyarországi sárgagyag (M2) és a közép-magyarországi szürkeagyag (D1). A digitális voltmérő hibája ± 1 mV, ami a kalibráció alapján 4 % hibát eredményez.

Minta	Elektromotoros erő (mV)	Fluoridion koncentráció (ppm)
M1	-322	840 ± 34
M1/2	-334	1345 ± 55
M2	-305	430 ± 17
D1	-315	638 ± 26

7. táblázat: Az agyagminták fluorid-ionszelektív elektróddal mért fluoridion koncentrációja

Látható, hogy az észak-magyarországi szürkeagyag fluorkoncentrációja nagyobb, mint a sárgagyagé. A téglagyártás során két rész szürkeagyagot kevernek egy rész sárgagyaghoz, így a nyerstégla fluoridtartalma a szárítást követően kb. 700 ppm.

Látszik az is, hogy a finomabb frakcióban a fluorid dúsul, ez alátámasztja a tanszéken végzett korábbi méréseket. Megállapítható továbbá, hogy a közép-magyarországi szürkeagyag kb. 25 %-al kevesebb fluoridot tartalmaz, mint az észak-magyarországi.

6.2 A téglák fluoridtartalma

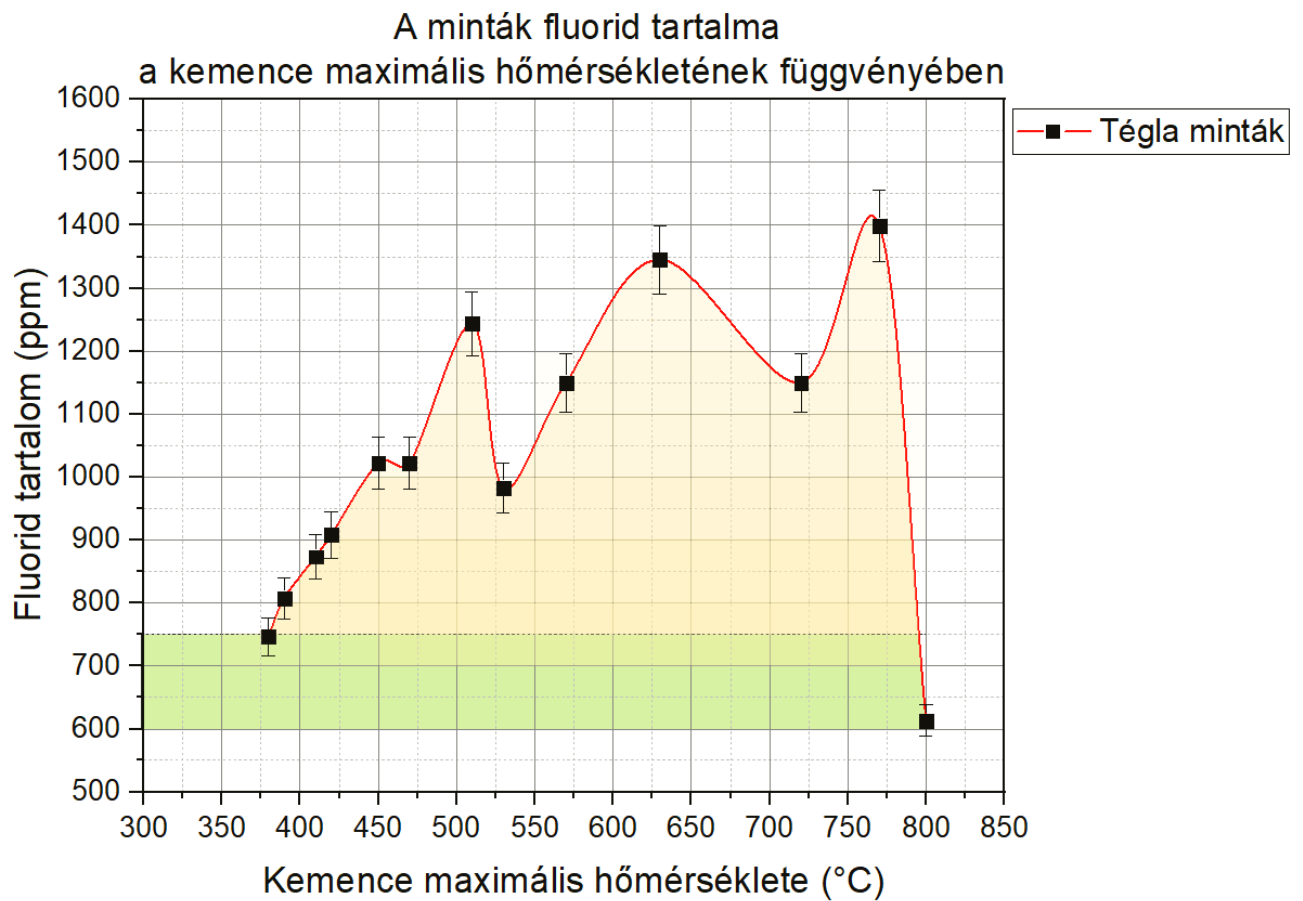
A leállási kísérlet során készült téglaminták (NT1-NT12) és a kiégetett téгла (MT2) fluoridion tartalmát a 8. táblázat tartalmazza.

Minta	Elektromotoros erő (mV)	Fluoridion koncentráció (ppm)
MT2	-314	613 ± 25
NT1	-335	1399 ± 57
NT2	-330	1150 ± 47
NT3	-334	1345 ± 55
NT4	-330	1150 ± 47
NT5	-326	982 ± 40
NT6	-332	1244 ± 50
NT7	-327	1022 ± 41
NT8	-327	1022 ± 41
NT9	-324	908 ± 37
NT10	-323	873 ± 35
NT11	-321	807 ± 33
NT12	-319	746 ± 30

8. táblázat: A kiégetett téгла és a leállási kísérlet során készült téglaminták fluoridion tartalma

A minták fluoridtartalma, meglepő módon, a legtöbb mintánál nő az égetés előre haladtával, egészen az utolsó teljesen kiégetett tégláig. A növekedés nem folyamatos, az NT6-tól NT4-ig tartó, illetve NT3-tól NT1-ig tartó szakaszon fluoremisszió figyelhető meg.

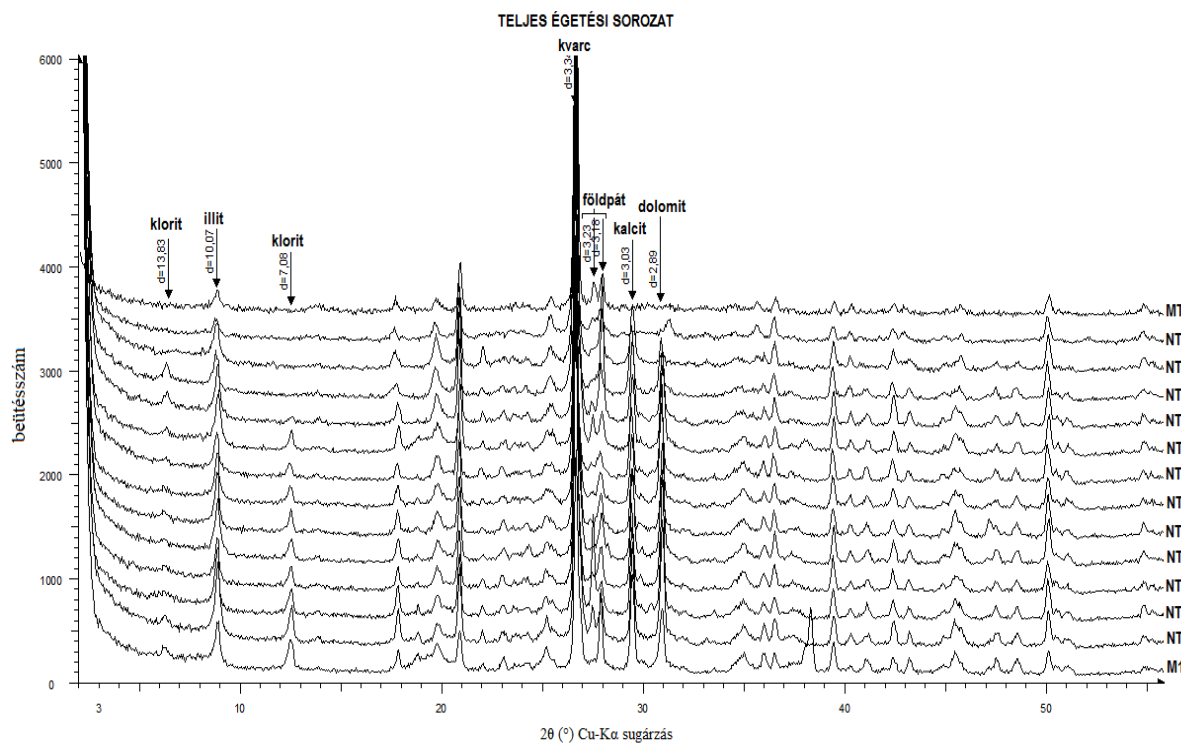
A kapott fluorid koncentrációkat ábrázolva az egyes téglák által elért maximális hőmérséklet függvényében (11. ábra) megfigyelhető a fluor emissziója egy alacsonyabb, 550 °C körüli hőmérsékleten, egy 700 °C feletti hőmérsékleten és végül a legjelentősebb, 800 °C felett.



11. ábra: A téglák minták fluorid tartalma a maximálisan elért külső hőmérséklet függvényében. A sárga terület jelzi a téglákban kialakuló többlet fluoridot, a zöld terület a kemencéből távozó fluoridot

6.3 Az égetés során történő ásványos összetétel változások

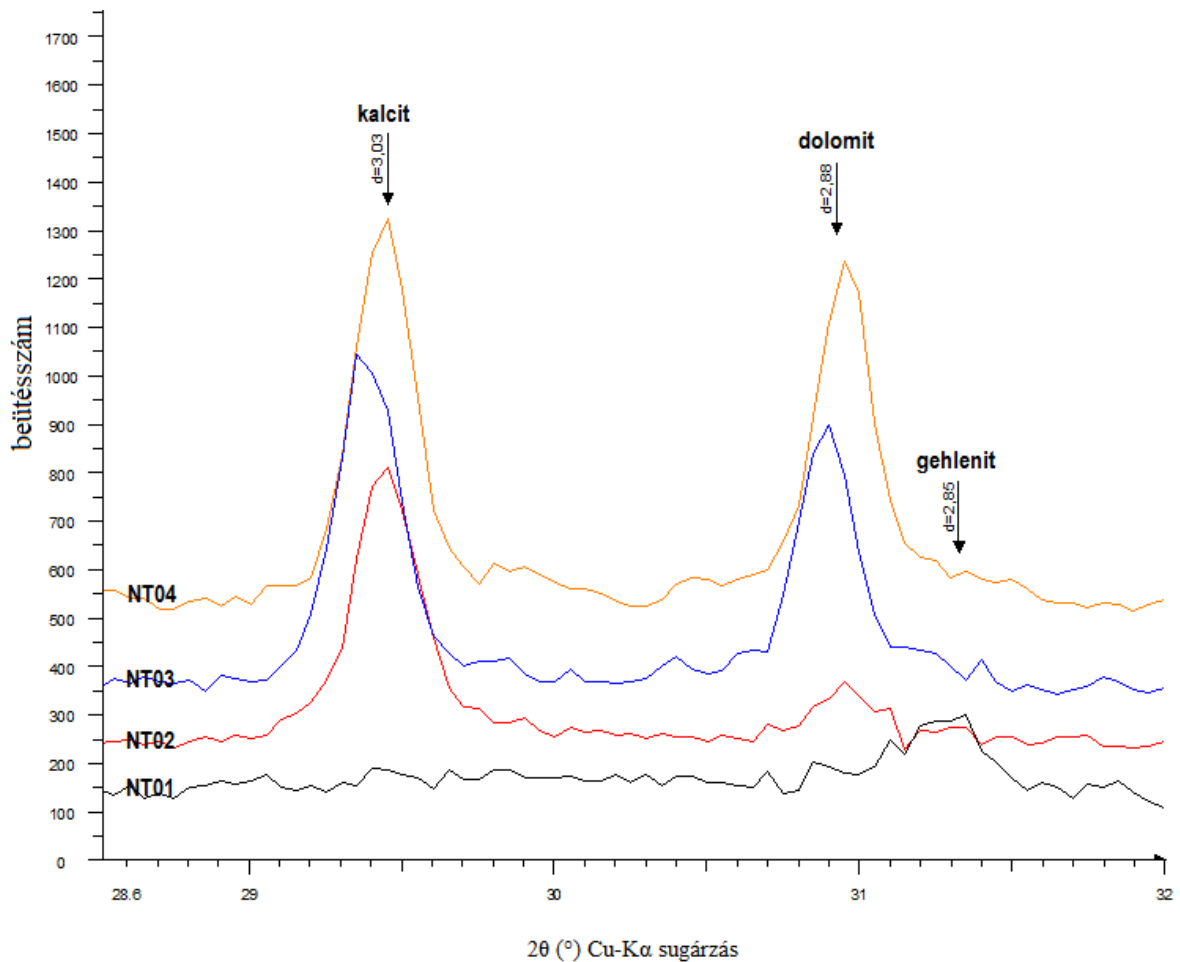
A leállási kísérlet során készített mintákat röntgen-pordiffrakcióval vizsgáltam, hogy megállapíthassam milyen ásványtani változások játszódtak le az égetés során (12. ábra). A diffraktogramokon 6 fázis változását követtem figyelemmel: két karbonátot (kalcit, dolomit), két agyagásványt (klorit, illit)¹ és két várhatóan inert ásványt (kvarc, földpát).



12. ábra: A vizsgált minták röntgendiffraktogramjai

A karbonátok, dolomit és kalcit mennyiségének változása külön kinagyítva a 13. ábrán látható. A dolomit csúcs kissé változó intenzitásának, az NT12-től az NT4-es mintáig, annak törmelékes megjelenése és ezért a mintában való heterogén eloszlása az oka. Azonban az NT4-es és NT1-es minták között megfigyelhető a dolomit fokozatos bomlása. Az NT2-es minta már csak nyomokban tartalmaz dolomitot.

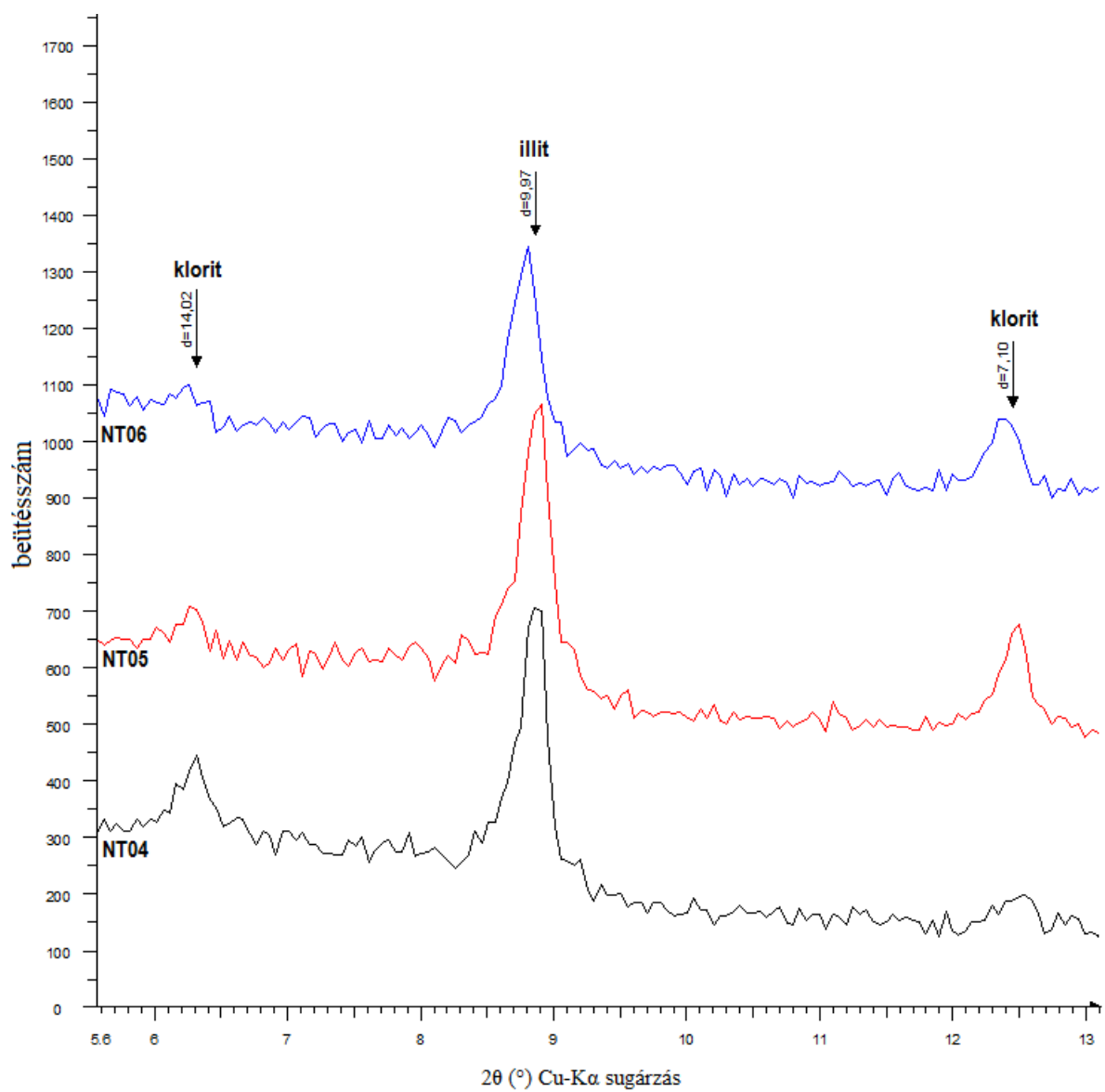
¹ Korábbi agyagásvány vizsgálatokból tudjuk (hiv. Schimek), hogy a szeparált, 1 μm-nél kisebb frakcióban kevert frakcióban kevert szerkezetű agyagásványok is megjelennek. Ezeket a teljes agyagvizsgálat során, itteni kimutathatlanságuk miatt, jelen, első közelítésben elhanyagoljuk.



13.ábra: A kalcit és dolomit bomlása a téglákban

A kalcit a vártaknak megfelelően a dolomitnál magasabb hőmérsékleten kezd el bomlani [38]. Az NT2-es mintában még csak egész enyhe csökkenés látható, magasabb hőmérsékleten, az NT1-es mintában azonban már teljesen elbomlik. Itt megfigyelhető egy új fázis, a gehlenit megjelenése.

A kloritnál megfigyelhető az NT6 és NT4-es minták között, hogy a 001 reflexió (14,5 Å) intenzitása megnő, a 002 reflexió (7,1 Å) lecsökken (14.ábra). Ez a változás a klorit szerkezetének degradációja miatt következik be. A folyamat 550 °C-on megy végbe, a klorit röntgen diffrakciós meghatározási protokollja elő is írja a minta 550 °C-on kezelt összehasonlítását. Az illit szerkezet megbomlása az NT3-as mintánál kezdődik meg (12. ábra). A kvarc az előzetesen vártaknak megfelelően nem változott az égetés során. A földpátok esetén a minták által képviselt hőmérséklettartományban nem vártunk változást. A diffraktogramokon jelentkező csúcs intenzitás változásai rendszertelenek, ennek oka részben a törmelékes helyzetből adódó esetleges megjelenés, illetve az egyedi orientációs hiba.



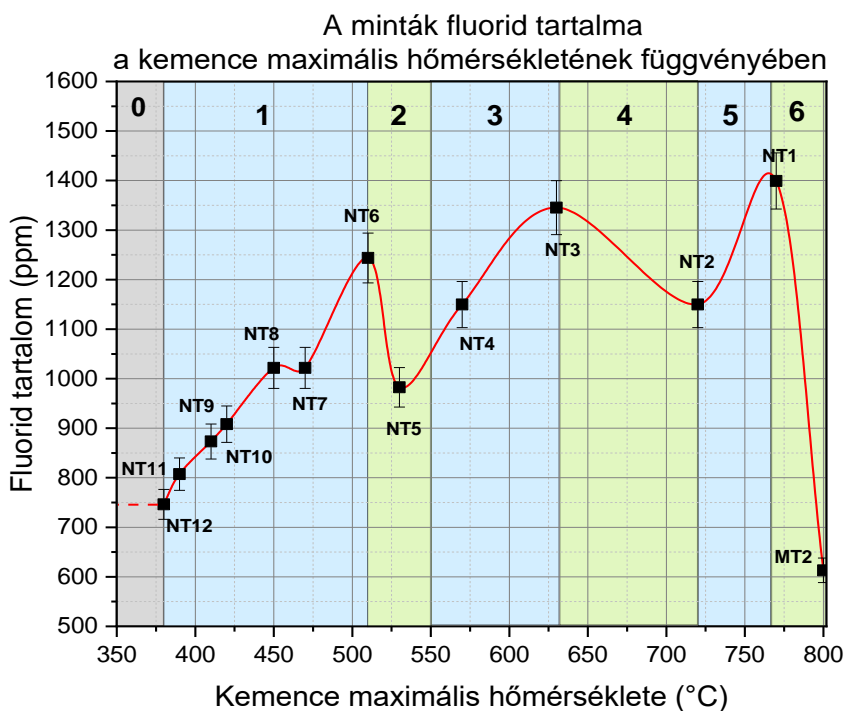
14.ábra: A klorit dehidroxilációja

7. Eredmények értékelése

A munkánk kiinduló pontja a gyártás során tapasztalt jelentős fluoremisszió volt. Az kísérleti téglák esetén a fluoridtartalom csökkenését vártuk. Ehhez képest meglepő módon a folyamat jelentős részében fluoridtartalom emelkedést tapasztaltunk.

Megfigyelhető azonban (11. ábra), hogy miközben a téglák kezdeti és végső fluoridtartalma között kb. 150 ppm a fluorvesztés, a köztes szakaszt reprezentáló minták esetében akár 650 ppm fluorid többlet is jelentkezhet. Ennek magyarázata egy az alagútkemencében kialakuló dinamikus egyensúlyi folyamat lehet, mely során többlet fluorid halmozódhat fel. A fluor a magas hőmérsékleten felszabadul, de mivel az alagútkemencében a füstgáz iránya ellentétes a téglák haladási irányával, így a hűvösebb részéhez érve a benne található fluor egy része megkötődik, aztán magasabb hőmérsékleten újból felszabadulhat. Mivel a téglagyártás folyamatos, így az egyensúly csak leállásokkor szakadhat meg. Folyamatos üzem mellett ennek nincs hatása a fluorkibocsátásra.

A fluoridtartalom mérések és a röntgendiffraktogramok alapján az égetés során végbemenő fluor mobilizáció több lépésben történik. Érdekes a fluor elnyelést és a kibocsátást több hőmérsékleti szakaszban vizsgálni (15. ábra).

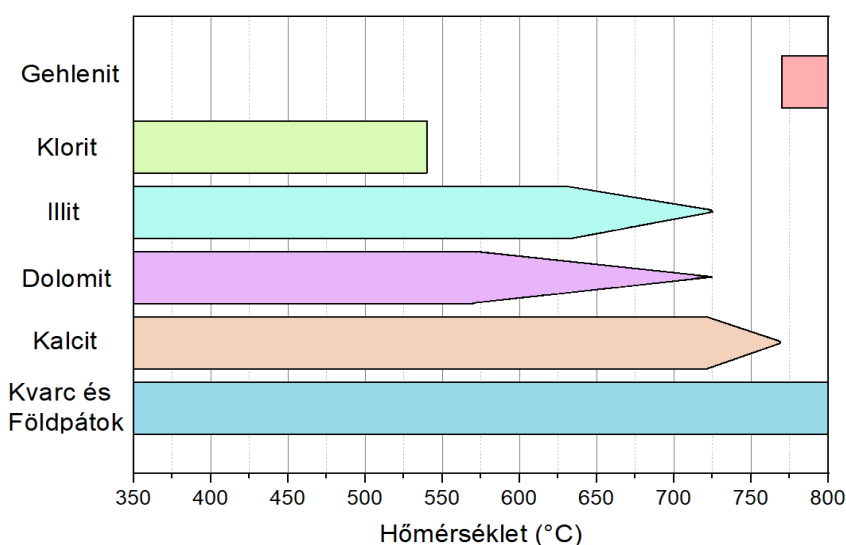


15. ábra: A fluor mobilizációjának szakaszai a kemence hőmérsékletének függvényében

A 380 °C alatti hőmérsékleten történő folyamatokról (0. szakasz) nem áll rendelkezésre információ, azonban az NT12-es téglá fluoridtartalma (746 ppm ± 32) jó egyezést mutat a szürke- és sárgaagyag fluoridtartalmából, a téglagyártás során alkalmazott keverési aránynak megfelelően számított fluorid koncentrációval (kb. 700 ppm). Ennek megfelelően, jelen modellünkben azt feltételezzük, hogy a 380 °C alatti folyamatok nem változtatnak a téglák kezdeti fluortartalmán és a fluor téglán belüli fázishoz tartozásán.

380 °C-tól 510 °C-ig tartó szakaszon (1. szakasz) a téglá fluoridtartalma nő. A fluort ezen a hőmérsékleten legnagyobb valószínűséggel a téglában található kalcit köti meg. A reakció során fluorit képződik (CaF₂). Az értelmezés alapja az, hogy a téglagyár fluorleválasztója ugyanezen az elven működik (mészköörleményen átvezetett füstgáz). A megfelelő hatékonysághoz ott is elegendő kevéssel 100 °C felett tartani a füstgáz hőmérsékletét. Érdeemes lehet a későbbiekben az égetés során kialakult pórusok közvetlen környezetét megvizsgálni pl. SEM-CL detektorral. Ha itt lokális CaF₂ növekedés van, az egy másik reakció lezajlását is igazolja. Ugyanis a pórusképzők 300 °C környékén gyulladnak be. Lokálisan a téglában így elegendően magas hőmérséklet alakulhat ki a karbonátok (kalcit és dolomit) hőbomlásához.

Ezen a szakaszon tehát a téglában lévő fluorid egyrészt a füstgázból megkötött fluoridból képződött CaF₂, másrészt az agyagásványok szerkezetében lévő - eredeti - fluoridból áll.



16. ábra: A téglában jelenlévő ásványok a hőmérséklet függvényében

Az 510 °C-tól 550 °C-ig tartó szakaszon (2. szakasz) a fluortartalom csökken. Ezen a hőmérsékleten következik be a klorit dehidroxilációja ami nagyjából kijelöli a defluoridizációs hőmérsékletet is (16. ábra és 9. táblázat). Ennek megfelelően a csökkenést a klorit szerkezetébe épült fluorid távozása okozza. Mivel a fluor a klorit lebomlása során bekövetkező felszabadulása mellett továbbra is megkötődik a téglában, így az ezen a szakaszon mért 280 ppm fluor csökkenést minimum értéként rendelhetjük csak a klorithoz.

Agyagásvány	Dehidroxilációs hőmérséklet (°C)
klorit	450-550 °C
illit	750 °C

9. táblázat: A klorit és illit dehidroxilációs hőmérséklete (forrás: Brindley & Lemaitre, 1987 [27])

A dolomit bomlása kb. 570 °C-on kezdődik meg, így a következő szakaszon (3. szakasz) a kalcit mellett az ő bomlása során keletkező reaktív oxidok is hozzájárulnak a fluor megkötéséhez.

A 630 °C-tól 770 °C-ig (4. és 5. szakasz) sajnos kevés a mérési pont ahhoz, hogy az itt végbemenő folyamatokról teljes képet kapjunk. A röntgen-diffraktogramok alapján azonban 720 °C-on az illit eltűnik. Ez magyarázhatja az itt megjelenő fluor mobilizációt. A mérések alapján a felszabaduló fluor mennyisége legalább 200 ppm a téglára számolva. 720 °C és 770 °C között már a kalcit is teljesen elbomlik a röntgen diffraktogramok alapján. A téglában jelenlévő fluorid egészét a CaF₂ adja. A későbbiekben érdemes lehet megismételni a kísérletet sűrűbb mintázással ezen a szakaszon.

Az utolsó szakaszon (6. szakasz) a fluoridtartalom drasztikusan lecsökken, ennek oka a CaF₂ bomlása. Bár a hőmérséklet különbség a 15. ábrán látszólag nem nagy a két minta között, de az 5. ábrán látszik, hogy az MT2-es téglá lényegesen hosszabb időt töltött 800 °C környékén, mint az NT1-es téglá, ami jól magyarázza a fluorit nagyobb mértékű bomlását.

Szóbeli közlés alapján (Weiszburg Tamás 2019), a fluorleválasztó beiktatása előtt tapasztalt határértéket meghaladó fluorkibocsátásból becsült fluorveszteség jó egyezést mutat az általam kapott ~150 ppm-es bementi és kimeneti oldalon jelentkező fluoridtartalom különbséggel.

Az égetés során az egyes szakaszokon lezajló fluor mobilizációs és megkötési folyamatokat az alábbi táblázat tartalmazza:

Szakasz	Fluoridtartalom változási folyamat		Fluorid tartalmú szilárd fázis
	mobilizáció	megkötődés	
0. szakasz	-	-	klorit, illit
1. szakasz	-	$\text{CaCO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2$	klorit, illit, CaF_2
2. szakasz	klorit defluoridizációja	$\text{CaCO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2$	illit, CaF_2
3. szakasz	-	$\text{CaCO}_3 + \text{HF}$ $\text{CaO/MgO} + \text{HF} \rightarrow$ CaF_2	illit, CaF_2
4. szakasz	illit defluoridizációja	$\text{CaCO}_3 + \text{HF}$ $\text{CaO/MgO} + \text{HF} \rightarrow$ CaF_2	CaF_2
5. szakasz	-	$\text{CaO} + \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2$	CaF_2
6. szakasz	CaF_2 részleges bomlása		CaF_2

10. táblázat: Az égetés egyes szakaszaiban lezajló fluor mobilizációs és megkötési folyamatok

8. Összefoglalás

A durvakerámiák (tégla, cserép) gyártása során kialakuló fluoridemisszió számos országban (pl. Spanyolország) okoz jelentős környezeti terhelést. Magyarországon egy téglagyár esetében jelentkezett határértéket érdemben meghaladó fluorid emisszió érték. A nyersanyagokon elvégzett korábbi kémiai és ásványtani vizsgálatok alapján ennek oka geológiai eredetű: a fluor a felhasznált agyagban, annak is a finom frakciójában dúsul.

Diplomamunkám célkitűzése a téglagyártás során, az eredeti ipari környezetben (alagútkemence) lejátszódó szilárd fázisátalakulások és a hozzájuk rendelhető fluortartalom változások azonosítása volt ezen észak-magyarországi téglagyár gyártási folyamatában.

A részfolyamatok megértése érdekében a hagyományos végpontokon kívül (bemenő nyers téglá, ill. kb. 800 °C-on kiégetett, kész téglá) részlegesen kiégetett teszt-téglákat is vizsgáltam. A 12 teszt-téglából álló, az alagútkemencében készített mintasorozat a 380–720 °C maximális égetési hőmérséklet-tartományt képviselte. A téglák ásványfázis összetételét röntgen-pordiffrakcióval, fluoridtartalmát fluorid-ionszelektív elektróddal mértem. Utóbbi méréshez részletesen tesztelnem és részben módosítanom kellett a kutatásban korábban alkalmazott feltárási és mintaelőkészítési protokollt. Ennek eredményeként mind a geológiai, mind a technológiai minták esetében a fluoridtartalom meghatározása jól reprodukálhatóvá vált.

A minták fluoridtartalmának és ásványos összetételének hőmérséklet szerinti változásának vizsgálatából képet kaptam a fluor emissziója és megkötődése során lejátszódó szilárdfázisú reakciókról.

Méréseim megmutatták, hogy a fluor felszabadulása az eredeti nyersanyagból két hőmérsékleten játszódik le. A két reakció a mintában jelenlévő két agyagásvány (klorit, illit) dehidroxilációjával párhuzamosan lezajló defluoridizációjával értelmezhető: az első, kb. 550 °C-os fluorvesztés a klorit, a második, kb. 720 °C-os az illit szerkezetének degradációjához tartozik. A keletkező HF az ellenáramban mozgó forró füstgázban rendkívül reaktívan viselkedik és CaF₂-t (fluorit) képez a minták CaCO₃ (kalcit), illetve, magasabb hőmérsékleten a karbonátok (kalcit, dolomit) bomlásából származó CaO tartalmával. Eredményeim igazolták azt a korábbi, laboratóriumi kísérleteken alapult feltételezést, hogy a fluorit a reaktív szilikátos közegben már 800 °C-os maximális hőmérsékleten is elbomlik. Emiatt a téglákban ezen ásvány formájában már megkötött fluorid a termelési folyamat végén ismét felszabadul és a füstgázzal visszacirkulálódik az alagútkemence égetési szakaszába.

Eredményeim lehetővé teszik olyan technológiai javaslatok kidolgozását, amelyek révén a téglagyártási fluoridkibocsátása – még emelkedett fluortartalmú nyersanyagok esetén is – csökkenthető, ami mind gazdasági, mind környezeti előnyökkel jár.

9. Summary

Fluoride emissions caused by the production of ceramics for construction (bricks, tiles) have caused significant environmental strain in several countries (i.e.: Spain). In the case of one Hungarian brickyard, the fluoride emissions limits were breached. Based on previously conducted chemical and mineralogical studies on the raw materials, the source of this is geological: the fluoride in the clay, especially in its fine fraction where it is more fluoride-rich.

The aim of my diploma work is the investigation of the original industrial process (tunnel kiln) used in this North-Hungarian brickyard, focusing on the changes in fluoride content caused by the solid-phase reactions.

To better understand the process, in addition to the traditional endpoints (raw bricks, and fired bricks prepared at approx. 800 °C), partly fired test-bricks were also analysed. The batch of fired bricks consisted of 12 test bricks, representing a temperature range between a maximum of 380-720 °C. The mineral composition of the bricks was measured by X-ray powder diffraction (XRD), and the fluoride content was measured with fluoride ion-selective electrodes. For the latter measurements, the previously established sample preparation protocol was thoroughly tested and partially altered. As a result of this, both the geological and technological samples were reproducibly tested for fluoride content.

Based on the samples' fluoride content, and mineral composition with respect to their temperature treatment level, I have gained an understanding of the fluorine emission and binding solid phase processes.

My measurements have shown that the release of fluoride from the raw materials occurs at two temperatures. The two reactions occur in the defluorination of two distinct clay minerals (chlorite, illite) parallel to their dehydration. Firstly at approx 550 °C chlorite degrades, followed by illite at approx. 720 °C. The resultant HF moves with the hot countercurrent flue-gas, and reacts readily with CaO generated from the sample's CaCO₃ (calcite), or at higher temperatures from both from calcite and dolomite; to form CaF₂ (fluorite). My results confirmed the previous laboratory testing based theory that fluorite is already reactive in a silicate matrix at temperatures below 800 °C. Therefore, the previously mineral bound fluoride is released into the flue-gas where it gets circulated back into the heated section tunnel kiln.

Continuing from my results, it would be possible to develop such methods, which would allow for the reduction of fluoride emissions, even in the case of fluoride-rich raw materials, and this would have obvious economic and environmental benefits.

Based on the samples' fluoride content, and mineral composition with respect to their temperature treatment level, I have gained an understanding of the fluorine emission and binding solid phase processes.

10. Irodalomjegyzék

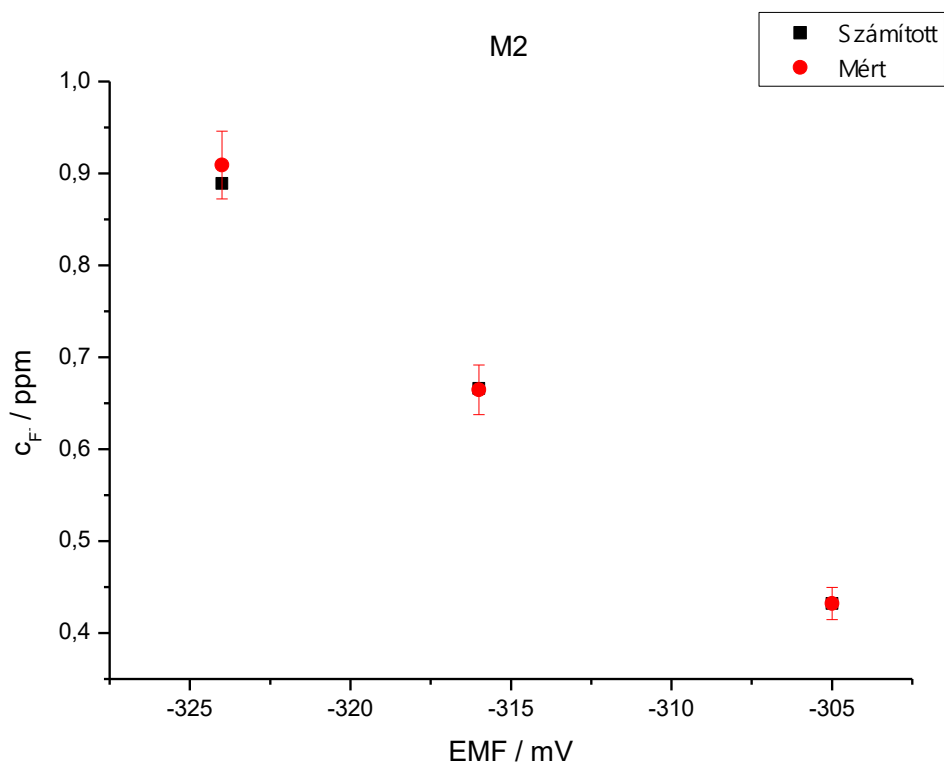
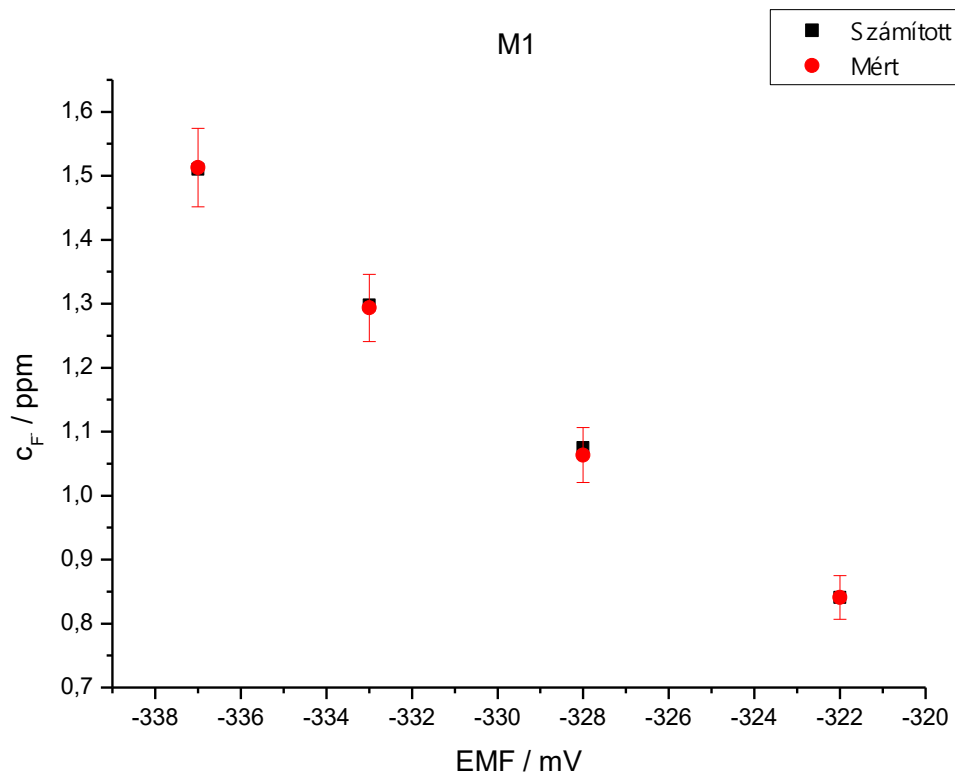
- [1] M. Jaccaud, R. Faron, D. Devilliers és R. Romano, „Fluorine,” in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, pp. 381-395.
- [2] R. Fuge, „Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health,” *Environmental Geochemistry and Health*, 10(2), pp. 51-61, 1988.
- [3] A. Chowdhury, M. K. Adak, A. Mukherjee, P. Dhak, J. Khatun és D. Dhak, „A critical review on geochemical and geological aspects of fluoride belts, fluorosis and natural materials and other sources for alternatives to fluoride exposure,” *Journal of Hydrology* 574, pp. 333-359, 2019.
- [4] J. J. Clarkson és J. McLoughlin, „Role of fluoride in oral health,” *International Dental Journal*, 50, pp. 119-128, 2000.
- [5] EFSA, „Scientific opinion on dietary reference values for fluoride,” *European Food Safety Authority*, p. 46, 2013.
- [6] J. M. Ten Cate, „In vitro studies on the effects of fluoride on de- and remineralization,” *Journal of Dental Research*, pp. 614-619, 1990.
- [7] P. DenBesten és W. Li, „Chronic Fluoride Toxicity: Dental Fluorosis,” *Monogr Oral Sci.*, vol 22, pp. 81-96, 2011.
- [8] G. M. Whitford, „Acute toxicity of ingested fluoride,” *Monographs in Oral Science*, 22, pp. 66-80, 2011.
- [9] WHO, „Fluorides and oral health – World Health Organization, Geneva,” p. 38, 1994.
- [10] I. Sarudi, Z. Csapó-Kiss és A. Szabó, „Adatok a magyarországi ivóvizek és ásvány-vizek fluortartalmáról,” *Acta Agraria Kaposváriensis*, 5(4), pp. 55-63, 2001.
- [11] IPTS European Commission, December 2006, „Reference Document on Best Available Techniques in the Ceramic Manufacturing Industry,” p. 258.
- [12] A. L. Murmu és A. Patel, „Towards sustainable bricks production: An overview,” *Construction and Building Materials*, 165, pp. 112-125, 2018.
- [13] S. Guggenheim és R. Martin, „Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA and CMS Nomenclature Committees,” *Clay Minerals* 30, pp. 257-259, 1995.
- [14] I. Viczián, *Agyagásványok földtana – Egyetemi jegyzet*, 2010.
- [15] M. F. Brigatti, E. Galán és B. K. G. Theng, „Structure and Mineralogy of Clay Minerals,” in *Development in Clay Science*, Vol. 5A, 2013, pp. 21-81.
- [16] C. Tournassat, I. C. Bourg, C. I. Steefel és F. Bergaya, „Surface Properties of Clay Minerals,” *Development in Clay Science* vol. 6, pp. 5-31, 2015.

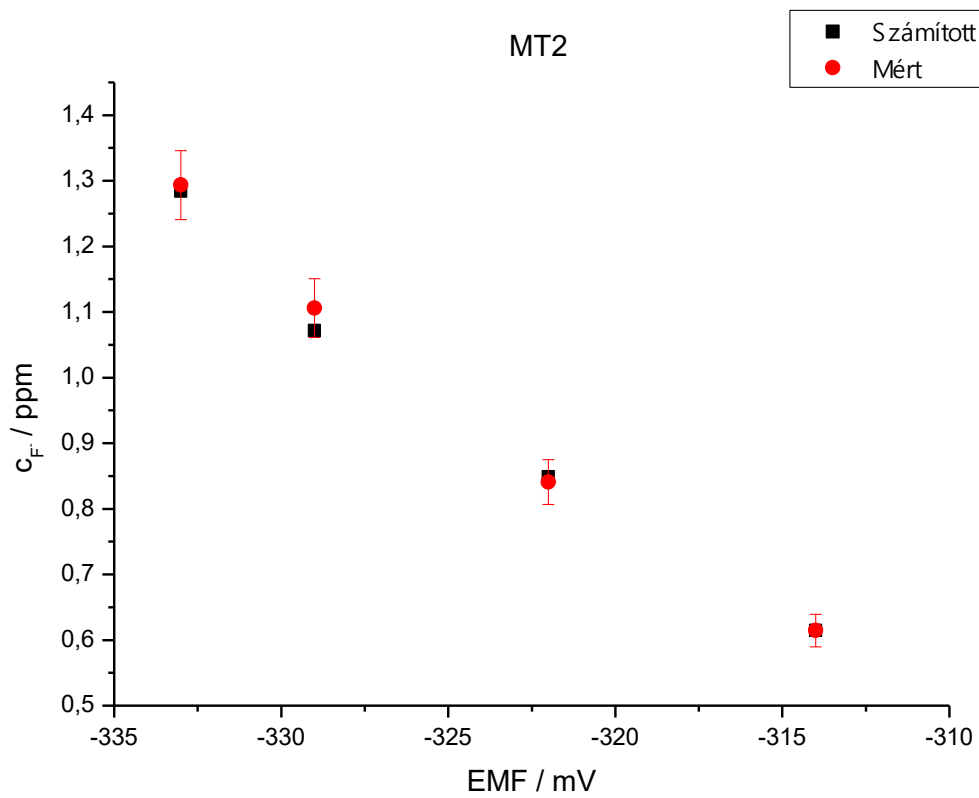
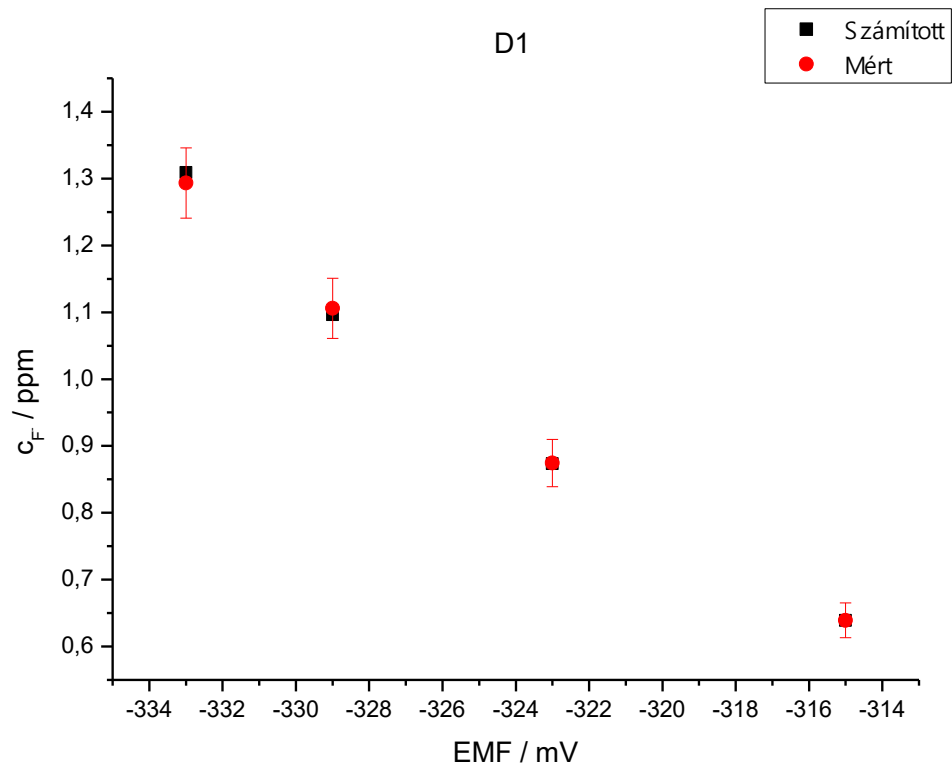
- [17] É. Schimek, „Ipari fluoremisszió eredetének vizsgálata a Kiscelli Agyag esetében - Diplomamunka, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék”.
- [18] C. Bories, M. E. Borredon, E. Vedrenne és G. Vilarem, „Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: a review,” *Journal of Environmental Management*, 143, pp. 186-196, 2014.
- [19] T. Peters és R. Iberg, „Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays,” *American Ceramic Society Bulletin*, 57(5), pp. 503-506, 1978.
- [20] O. Akinsiphe és G. Komelius, „Chemical and Thermodynamic Processes in Clay Brick Firing Technologies and Associated Atmospheric Emissions Metrics-A review,” *Journal of Pollution Effects & Control*, 5:2, pp. 1-12, 2017.
- [21] M. J. Trindade, M. I. Dias, J. Coroado és F. Rocha, „Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal,” *Applied Clay Science*, 42(3-4), pp. 345-355, 2009.
- [22] A. Vinati, B. Mahanty és S. K. Behera, „Clay and clay minerals for fluoride removal from water: A state-of-the-art review,” *Applied Clay Science*, 114, pp. 340-348, 2015.
- [23] S. Koriting, „Zur Geochemie des Fluors in Sedimenten,” *Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen*, 435, pp. 1-6, 1963.
- [24] M. J. Thomas, W. White és R. M. Trandel, „Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials,” *Clays and Clay Minerals*, 25, pp. 278-284, 1977.
- [25] J. Garcia-Ten, E. Monfort, P. Gomez és S. Gomar, „Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing,” *ournal of Ceramic Processing Research*, 7(1), pp. 75-82, 2006.
- [26] W. Wu, Z. Xie, J. Xu és C. Liu, „Characteristics of fluoride emission from five clay minerals as affected by temperature, heating time and addition of calcium compounds,” *Journal of Zhejiang University (Science)*, 2(3), pp. 284-288.
- [27] G. W. Brindley és J. Lemaitre, „Thermal, Oxidation and Reduction Reactions of Clay Minerals – In: Newman, A. C. D. (szerk.): Chemistry of Clays and Clay Minerals,” *John Wiley & Sons, New York*, pp. 319-364, 1987.
- [28] G. Dehne, „Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material,” *Applied Clay Science*, 2, pp. 1-9, 1987.
- [29] D. A. Brosnan, „Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing,” *American Ceramic Industry Bulletin*, 71(12), pp. 1798-1802, 1992.
- [30] G. Bonvicini, A. Fregni és C. Palmonari, „Fluorine compounds in gaseous emissions from industrial sources: The case of ceramic industries,” *Advances in Fluorine Science Vol. 1*, pp. 225-249, 2006.

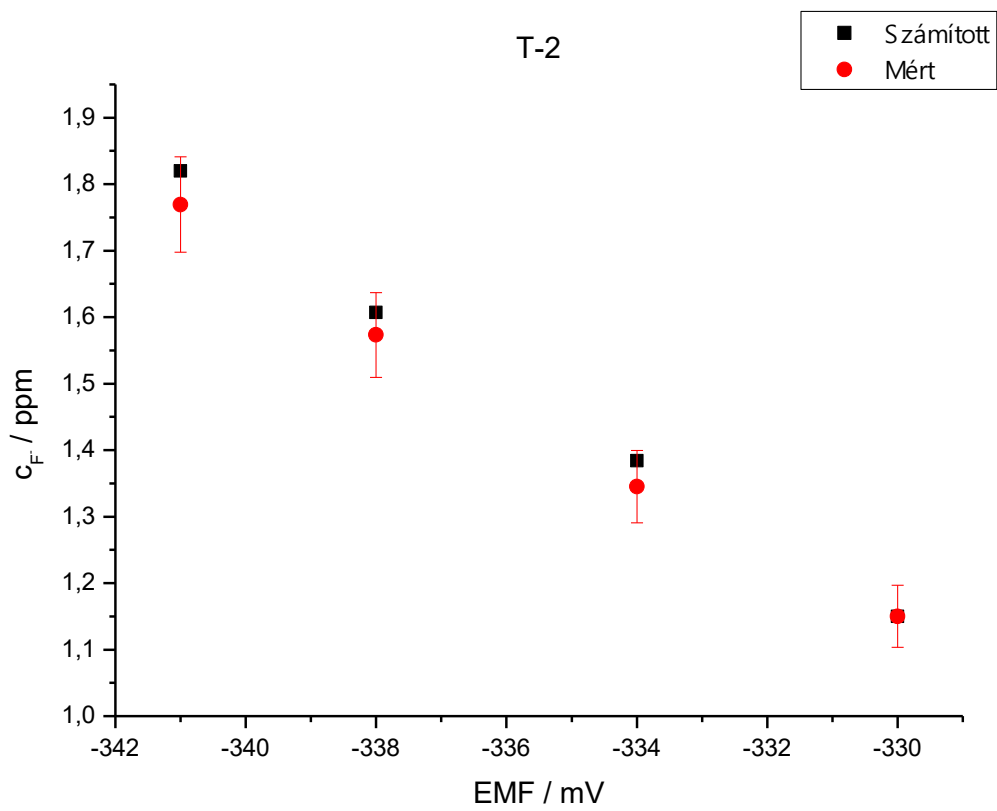
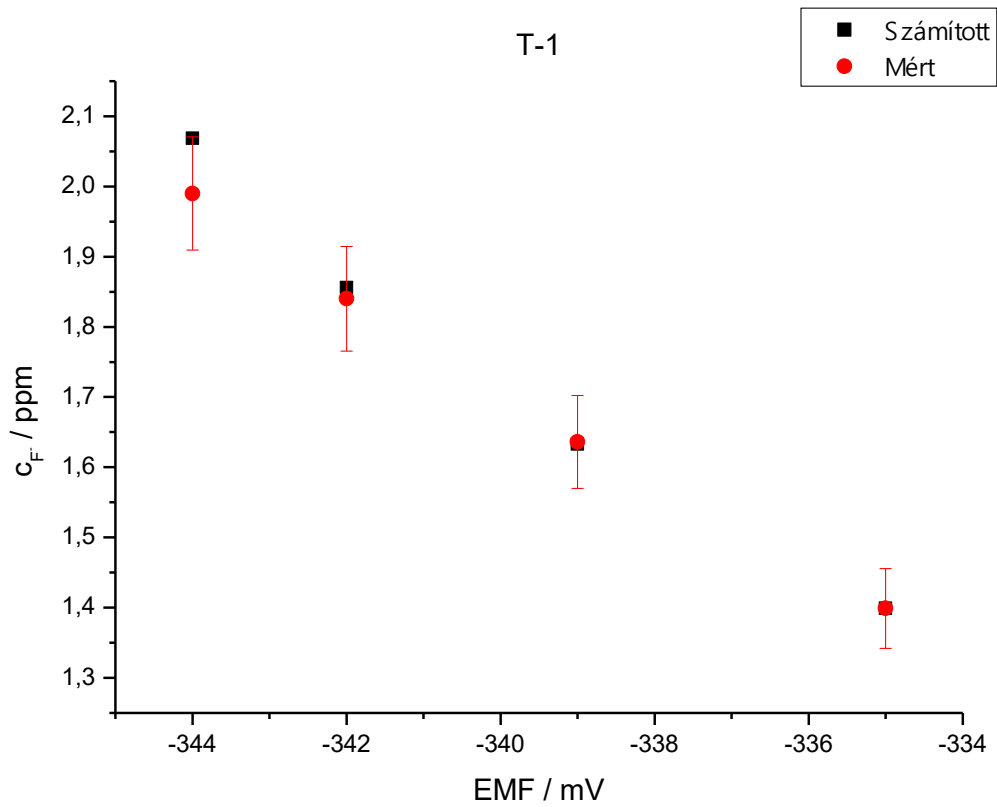
- [31] I. González, E. Galán és A. Miras, „Fluorine, chlorine and sulphur emissions from the Andalusian ceramic industry (Spain) – Proposal for their reduction and estimation of threshold emission values,” *Applied Clay Science*, 32, pp. 153-171, 2006.
- [32] E. Monfort, J. Garcia-Ten, M. F. Gazulla és S. Gomar, „Evolution of fluorine emissions during the fast firing of ceramic tile,” *Applied Clay Science*, 38(3-4), pp. 250-258, 2008.
- [33] M. Ringer és É. Schimek, „Egy észak-magyarországi téglagyár fluorleválasztójának környezetásványtani vizsgálata – TDK dolgozat, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Ásványtani Tanszék,” 2012.
- [34] G. Pokol, *Analitikai Kémia*, 2011.
- [35] I. Szűcsné Dely, „Desztilláció nélküli fluor meghatározás kőzetekben ionszelektív elektróddal,” *Magyar Kémiai Folyóirat*, pp. 481-484, 1979.
- [36] T. S. Light és C. C. Cappucino, „Determination of fluoride in Toothpaste Using an Ion-Selective Electrode,” *Journal of Chemical Education*, pp. 247-250, April 1975.
- [37] B. L. Ingram, „Determination of Fluoride in Silicate Rocks without Separation of Aluminium Using a Specific Ion Electrode,” *Analytical Chemistry*, vol. 42, pp. 1825-1827, December 1970.
- [38] M. Földvári, *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011.

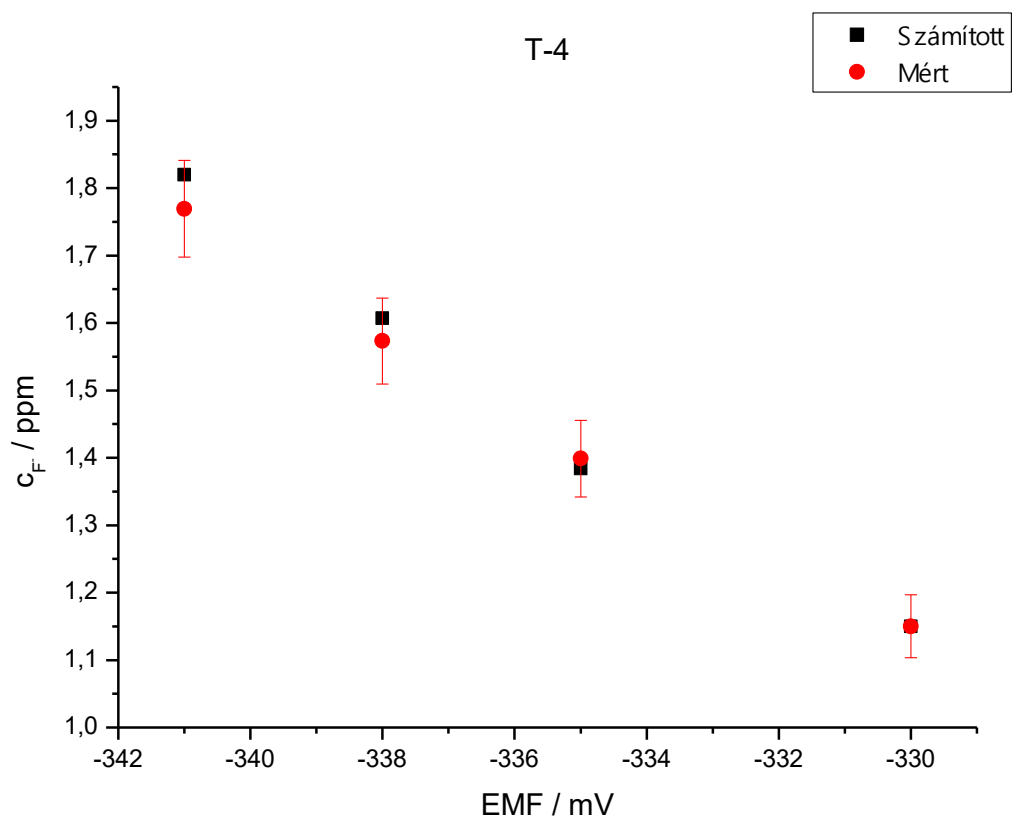
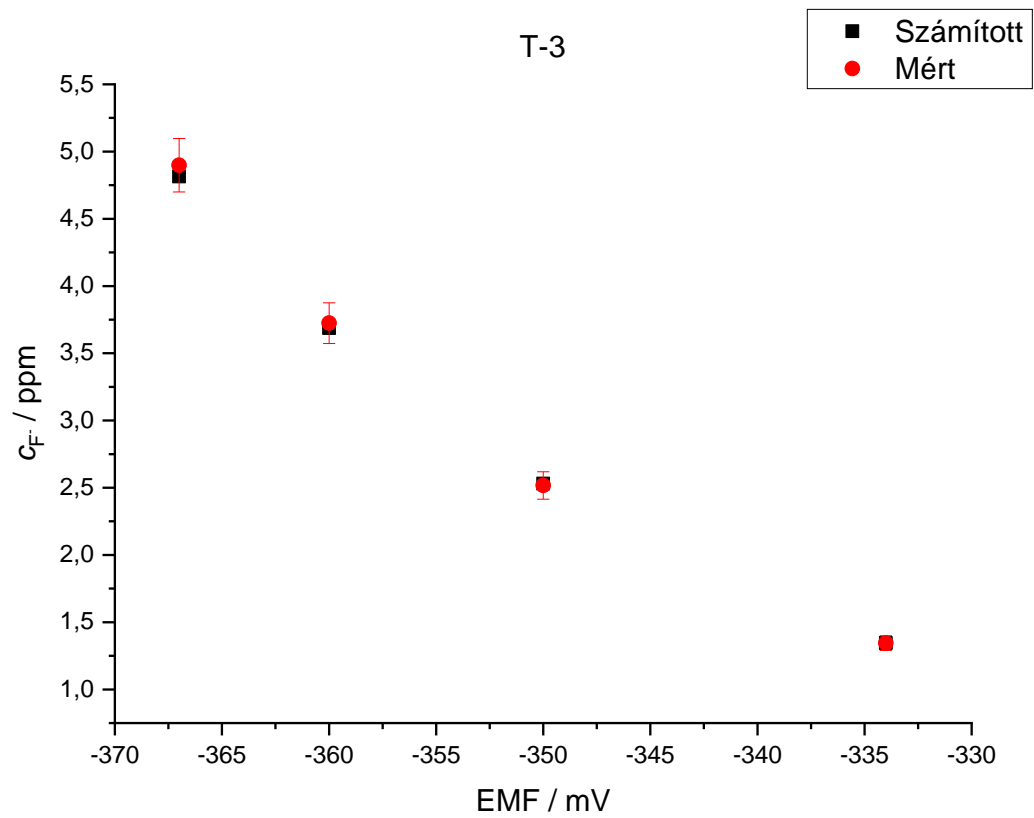
11. Függelék

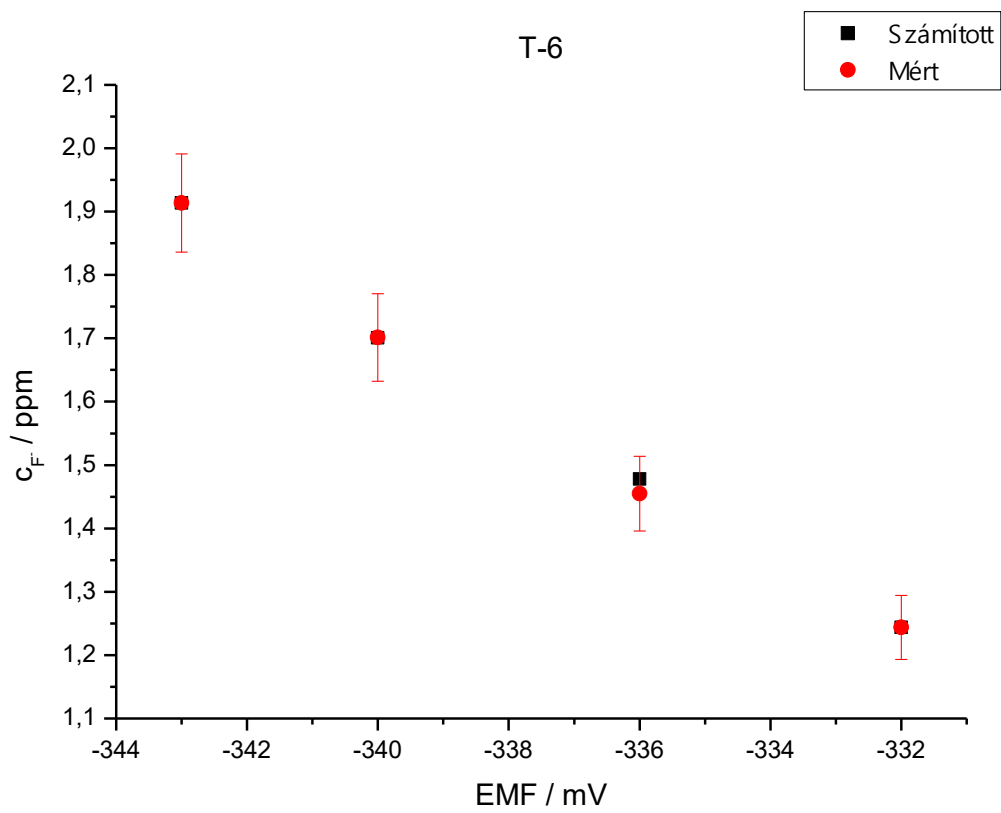
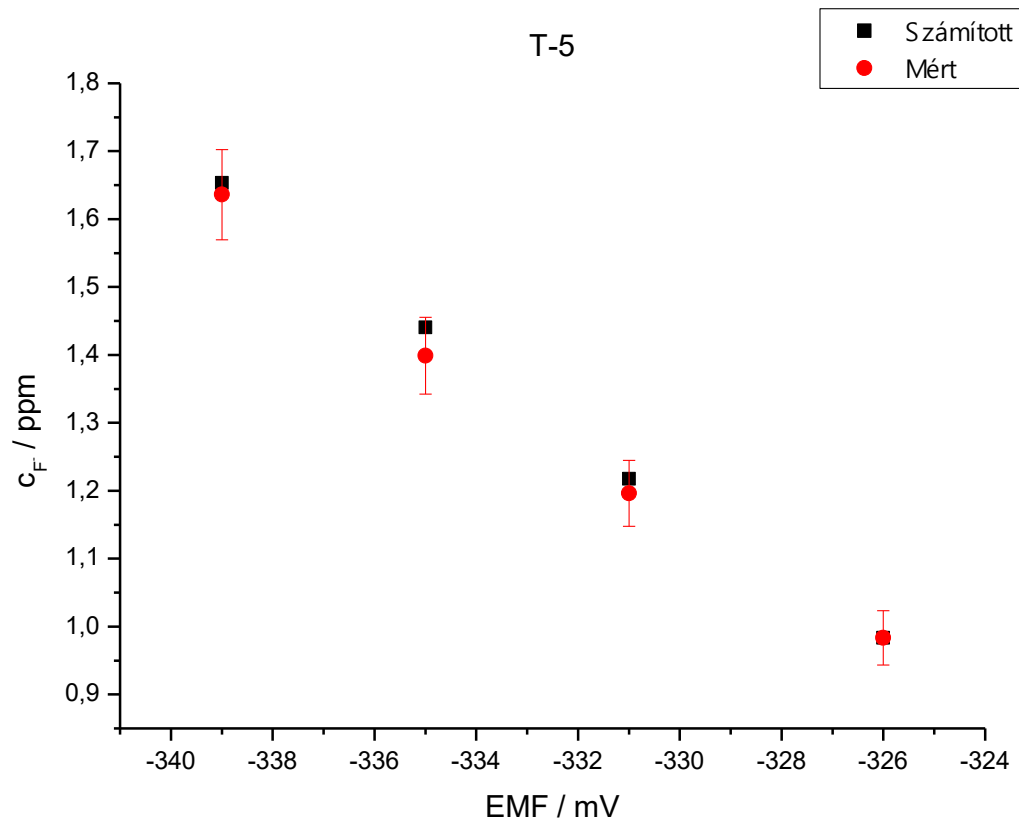
11.1 Ábrák a mintákon végzett standard addícióról

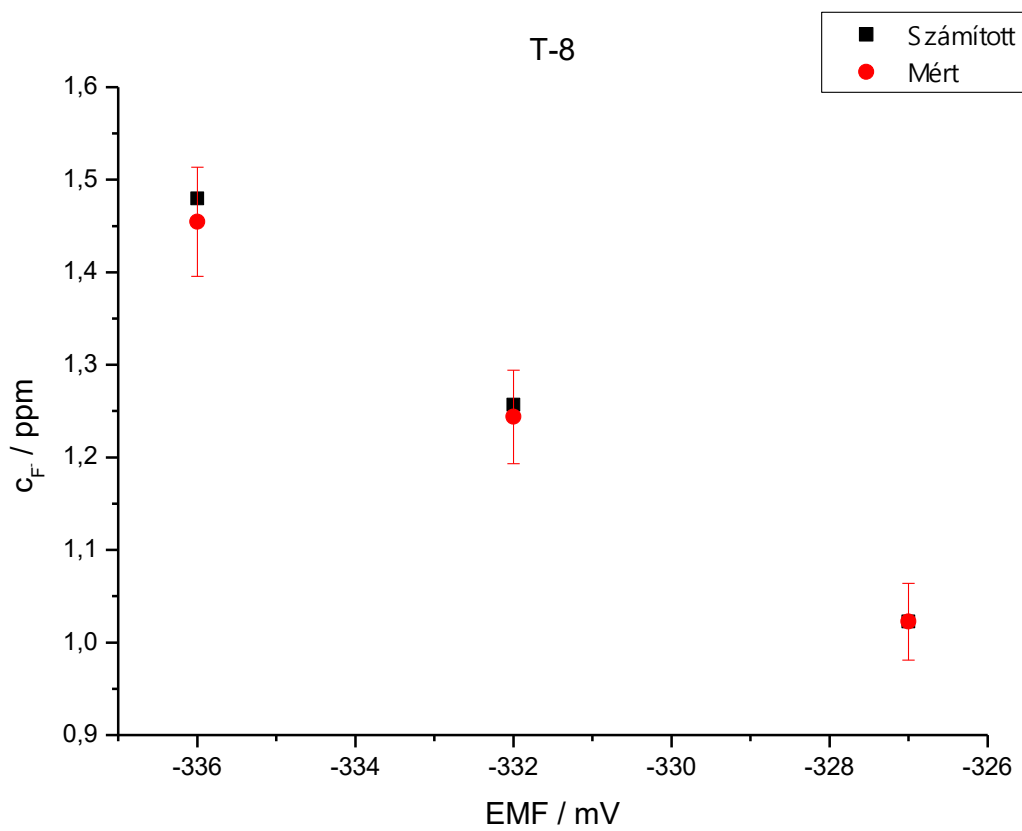
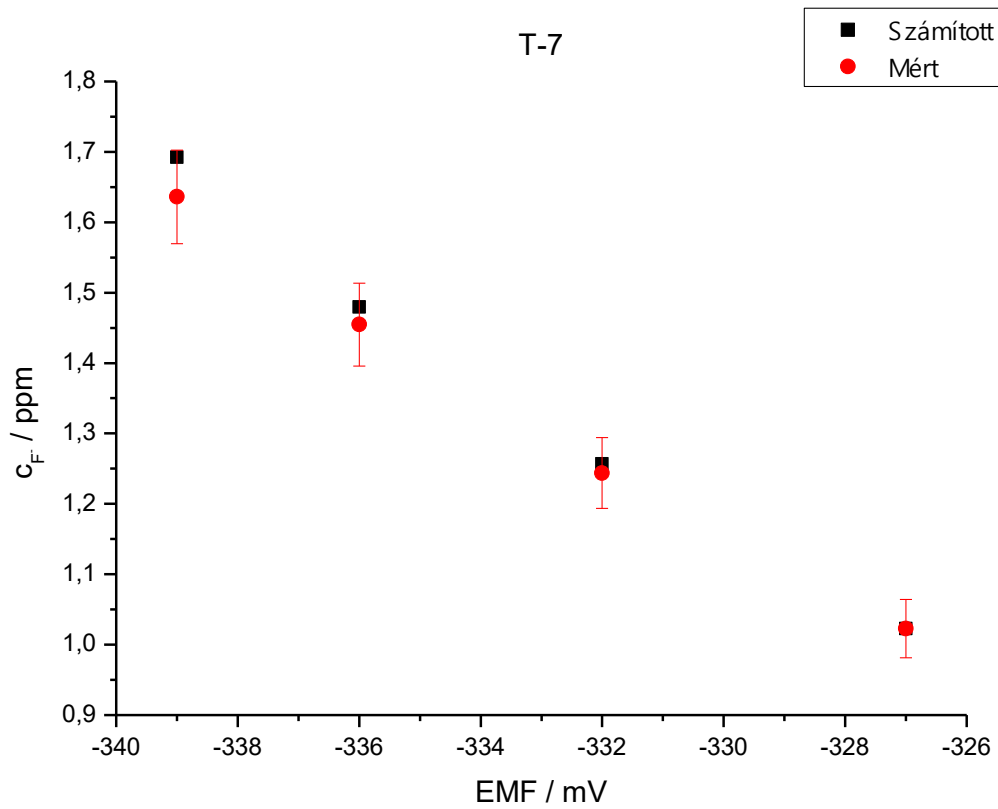


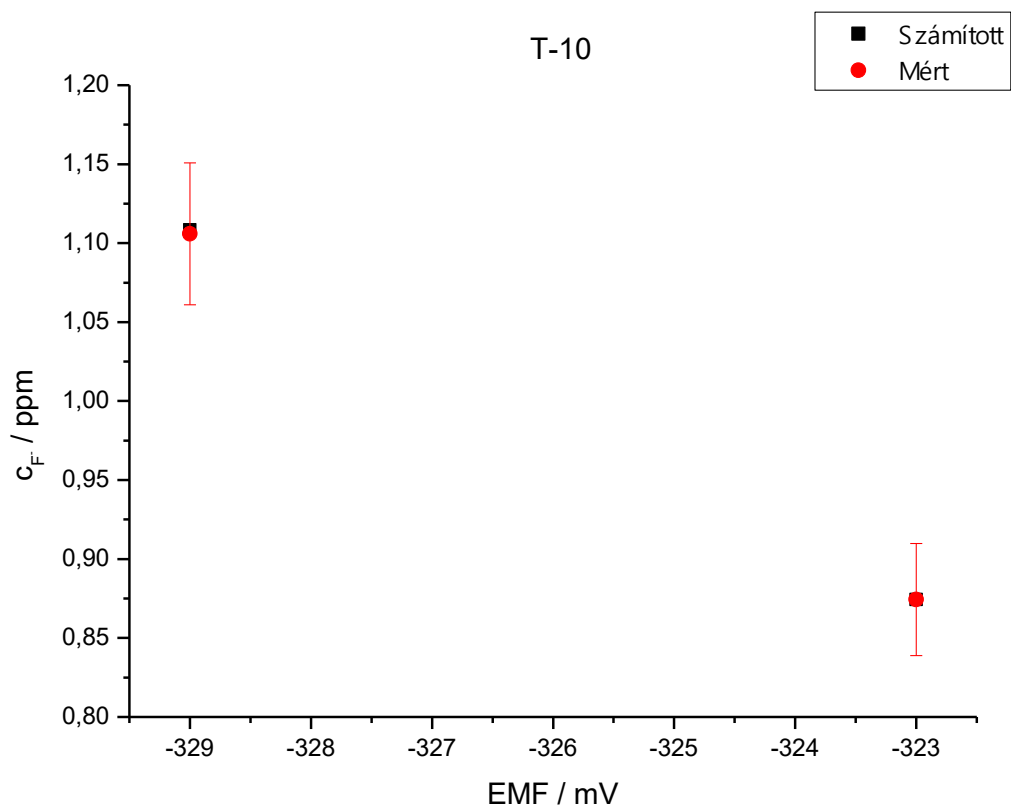
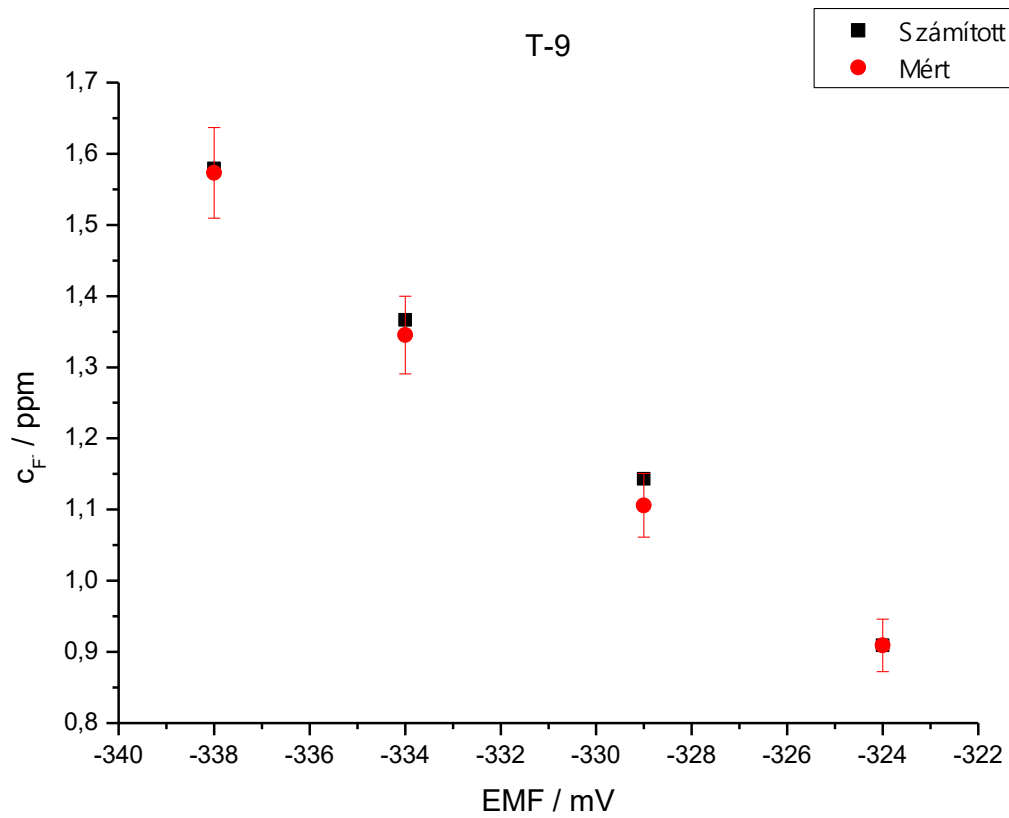


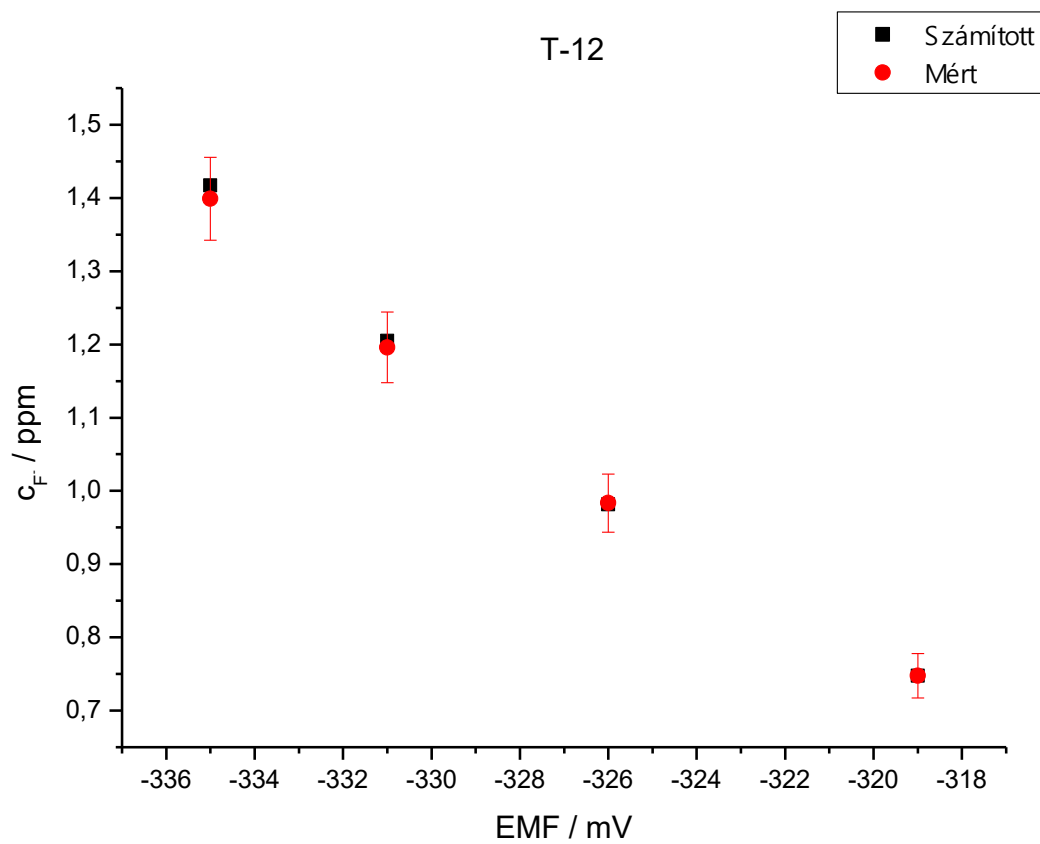
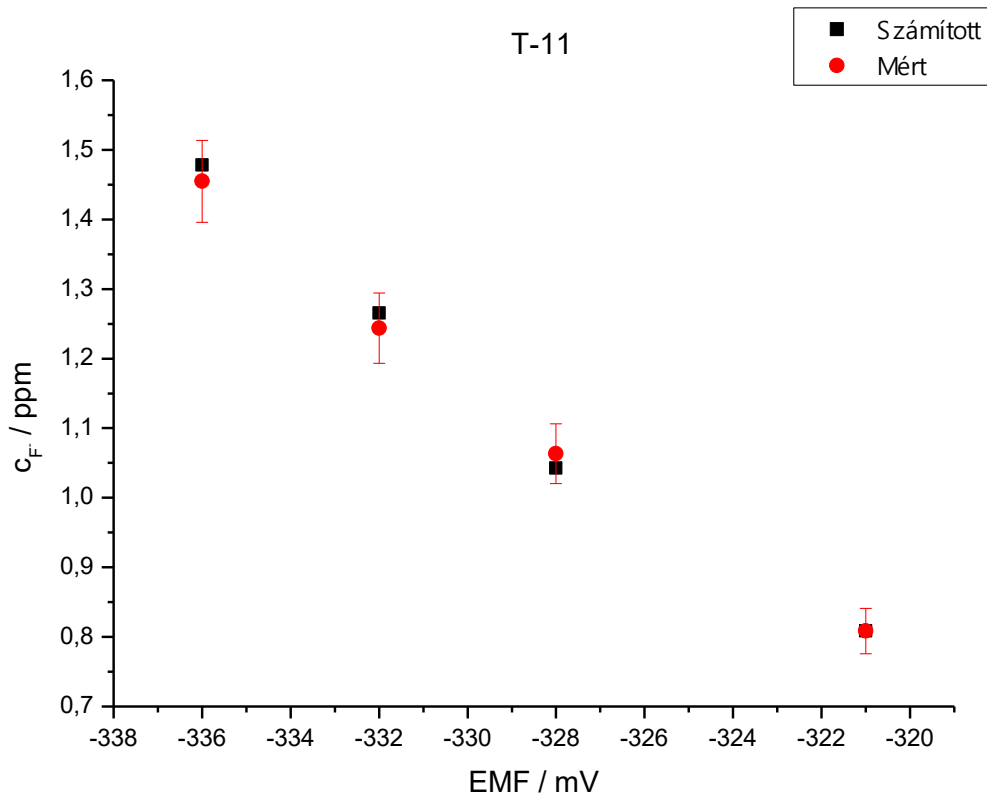












11.2 A kemence hőmérséklete a leállási kísérlet során

