

# Alternatieve brandstoffen in het bakproces van de keramische industrie



Foto 1: Opstelling waterstofgas bij TCKI

Stan Aben, TCKI

De keramische industrie, een van oorsprong energie-intensieve sector waarbinnen al veel is gedaan op het gebied van duurzaamheid, staat voor de niet geringe opgave om verder te verduurzamen. Met de inzet van alternatieve brandstoffen in het keramische bakproces, kan het gebruik van aardgas binnen de keramische industrie mogelijk worden teruggedrongen en kan invulling worden gegeven aan de vraag naar verdere verduurzaming. Op initiatief van de stuurgroep E&M (Energie & Milieu) is daarom door KNB, met financiële ondersteuning door de provincie Gelderland, opdracht verleend aan TCKI om te onderzoeken wat de invloed is van het stoken met alternatieve brandstoffen op de procesvoering, het uiterlijk en de kwaliteit van verschillende keramische (bouw)materialen. Parallel is ook onderzoek uitgevoerd naar de inzet van magnetron-ondersteund stoken, waarbij aandacht is geweest voor dezelfde aspecten. De toepassing van deze techniek zorgt voor een gedeeltelijke elektrificatie van het keramische bakproces. Dit laatste onderzoek zal nader worden beschouwd in een volgend nummer van KGK.

De moderne keramische industrie maakt gebruik van aardgas als belangrijkste brandstof binnen het keramische bakproces. Aardgas kan worden gevormd wanneer organisch materiaal in sedimenten wordt begraven door later afgezette sedimenten, voordat zij

kunnen worden afgebroken door oxidatieprocessen. Onder invloed van zuurstofarme omstandigheden kan dit organische materiaal dan worden omgevormd tot kerogeen. Als zich over het verloop van een zeer lang tijdsbestek de juiste omstandigheden voordoen, kan

kerogeen vervolgens worden afgebroken tot onder andere aardolie (lagere temperaturen) en aardgas (hogere temperaturen). Olie en gas kunnen zich over de loop van miljoenen jaren accumuleren in olie- en gasvelden. Omdat dit gehele proces zoveel tijd in beslag neemt, worden deze energiebronnen als niet hernieuwbaar beschouwd. Bij de verbranding (oxidatie, reactie met zuurstof) van aardgas, dat voornamelijk bestaat uit methaan ( $\text{CH}_4$ ) worden zowel koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ) als water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) gevormd.

De alternatieven voor aardgas die door TCKI zijn onderzocht zijn biopropan, biogas en waterstofgas. Biopropan is een duurzaam gas en wordt gemaakt uit hernieuwbare grondstoffen in de vorm van biomassa en als bij- of restproduct bij de productie van biodiesel en -kerosine. De zelfontbrandingstemperatuur van propan is met  $470^\circ\text{C}$  aanzienlijk lager dan die van aardgas ( $670^\circ\text{C}$ ). Doordat de calorische waarde van propan met  $97,77\text{ MJ/m}^3$  een factor 2,77 hoger is dan die van Gronings aardgas ( $35,17\text{ MJ/m}^3$ ), is het verbruik aanzienlijk lager. Bij de verbranding van propan wordt net als bij de verbranding van aardgas enkel koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ ) en water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) gevormd. Bij een gelijke energieopbrengst is de  $\text{CO}_2$ -emissie bij propanverbranding echter circa acht procent hoger dan bij de verbranding van aardgas. Desondanks kan door aanzienlijk lagere  $\text{CO}_2$ -uitstoot in de biopropan keten tot wel 80 procent  $\text{CO}_2$  worden bespaard.

Biogas wordt vervaardigd door vergisting en/of vergassing van biomassa. Daarbij wordt gebruik gemaakt van micro-organismen om natuurlijke afbraakprocessen plaats te laten vinden. Bij vergassing is er sprake van het verhitten van de biomassa bij hoge temperatuur, waarbij gas ontstaat (syngas). Biogas bestaat grofweg voor het grootste deel uit methaangas ( $\text{CH}_4$ , doorgaans 60 - 65 procent) maar bevat daarnaast ook onder andere koolstofdioxide ( $\text{CO}_2$ , doorgaans 33-38 procent) waterstofsulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) en ammoniak ( $\text{NH}_3$ ). In de meeste gevallen wordt biogas direct gebruikt voor de productie van energie. Door het percentage methaan in het biogas op te waarden naar tenminste 88 procent en het vocht eruit te halen kan het echter ook geschikt worden gemaakt voor invoeging in het aardgasnet als 'groen gas'.

Waterstofgas kan snel en efficiënt worden geproduceerd door elektrolyse. Hierbij wordt water gesplitst in een elektrochemische cel, waarbij dan waterstof en zuurstof worden gevormd. Hier is veel (elektrische) energie voor nodig. Als de gebruikte energie afkomstig is van fossiele brandstoffen wordt er gesproken over 'grijze waterstof'. Wanneer de  $\text{CO}_2$  die vrijkomt bij de verbranding van deze fossiele brandstoffen wordt afgevangen, wordt er gesproken van 'blauwe waterstof'. Groene waterstof wordt geproduceerd met het gebruik van duurzame elektrische energie en is daadwerkelijk duurzaam. Waterstof is goed op te slaan voor lange tijd en kan daarmee dienen als energiebuffer. Daarnaast kan waterstof ook gemakkelijk worden ge-

transporteerd, waardoor de import van groene energie mogelijk wordt.

Bij de verbranding van waterstofgas komt enkel water vrij. De vlamtemperatuur van waterstofgas is met  $2073^\circ\text{C}$  hoger dan die van aardgas ( $2000^\circ\text{C}$  en in de praktijk veelal 1200 tot  $1400^\circ\text{C}$ ). Daarnaast is ook de vlamsnelheid bij gebruik van waterstofgas veel hoger dan bij gebruik van aardgas. Daarom moet in veel gevallen gebruik worden gemaakt van aangepaste (hoge-snelheids)branders. Omdat waterstofgas geurloos en kleurloos is, is het zeer moeilijk waar te nemen. Daarom moeten voldoende veiligheidsmaatregelen worden getroffen als waterstofgas wordt ingezet.

## Onderzoek

Ten behoeve van het onderzoek is een selectie van keramische producten met de verschillende brandstoffen gestookt in de laboratorium gasoven van TCKI. Veertien producten zijn hiervoor geselecteerd. De selectie vertegenwoordigt het gehele spectrum aan producten die op relatief grote schaal door de Nederlandse keramische industrie worden geproduceerd. Ook zijn hierbij de verschillende grondstoffen vertegenwoordigd die veelal in de productie worden toegepast.

- Dikformaat vormbak-straatsteen o.b.v. een gemodificeerde rivierklei-receptuur
- Dikformaat handvorm-metselbaksteen o.b.v. een Eifel-Westerwaldklei-receptuur
- Waalformaat strengpers-metselbaksteen o.b.v. een zeeklei-receptuur
- Dakpan, model VH, o.b.v. een gemodificeerde rivierklei-receptuur, oxiderend gestookt
- Waalformaat vormbak-metselbaksteen ('wasserstrich') o.b.v. geelbakkende rivierklei
- Dikformaat strengpers-straatsteen o.b.v. gemodificeerde rivierklei
- Dikformaat vormbak-metselbaksteen o.b.v. rivierklei, oxiderend gestookt
- Dikformaat vormbak-metselbaksteen o.b.v. rivierklei, 'geflushed'
- Dakpan, model VH, o.b.v. een gemodificeerde rivierklei-receptuur
- Volle binnenmuursteen
- Dakpan, model VHV, geglazuurd, o.b.v. gemodificeerde rivierklei
- Vloertegel, drooggeperst
- Wandtegel, drooggeperst en op biscuit geglazuurd

Bij het uitvoeren van de stookproeven zijn de producten zoveel mogelijk gestookt zoals zij ook in de praktijk (met aardgas) worden gestookt. Hiertoe zijn zowel de stookcurve als de zetwijze zeer veel mogelijk nagebootst. Om dit te toetsen is gebruik gemaakt van referenties uit het productieproces. Waar nodig zijn, om tot het juiste resultaat te komen, verdere aanpassingen gemaakt aan de stookcurve. Na het vaststellen van de referentiestookcurve met aardgas, zijn alle producten gestookt met de alternatieve duurzame brand-



Foto 2: Producten uit het onderzoek

stoffen biopropaan, biogas en waterstofgas, waarbij gebruik is gemaakt van dezelfde stookcurve. Voor het uitvoeren van de stookproeven met de verschillende gassen zijn bij TCKI de nodige voorzieningen getroffen. Voor de stookproeven met biogas is de laboratoriumgasoven verplaatst naar een veehouder in Bathmen. Op deze locatie wordt met behulp van een vergister biogas geproduceerd uit koeienmest. De installatie kan ongeveer 5 m<sup>3</sup> aardgas equivalent per uur aan biogas produceren met een verbrandingswaarde van circa

22 MJ/m<sup>3</sup>. Om het uitvoeren van de stookproeven goed uitvoerbaar te maken met betrekking tot de brander-stabiliteit is de oven per brandstofsoort specifiek ingeregeld en ingesteld.

Tijdens de stookproeven is onderzocht wat de invloed is van de verbranding van aardgas en de alternatieve brandstoffen op de ovenatmosfeer zoals koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>), zuurstof (O<sub>2</sub>), koolstofmonoxide (CO) en stikstofmonoxide (NO). De gebakken producten

Type product	NO-emissie*			
	Aardgas mg/m <sup>3</sup>	Biopropaan mg/m <sup>3</sup>	Biogas mg/m <sup>3</sup>	Waterstofgas mg/m <sup>3</sup>
Straatsteen, vormbak rivierklei	95	160	85	200
Metselsteen, handvorm, Westerwald-Eifelklei	95	100	80	220
Metselsteen, strengpers, zeelei	120	95	70	200
Dakpannen, rood naturel	70	135	70	170
Metselsteen, rivierklei geel	90	120	80	190
Straatsteen, strengpers	130	120	90	230
Metselsteen, rivierklei rood	110	95	80	200
Metselsteen, rivierklei rood, gereduceerd	110	95	80	200
Dakpannen, blauw gesmoord	-	80	50	150
Binnenmuursteen	120	100	90	170
Dakpannen, geglazuurd	90	120	70	200
Vloertegels	100	130	65	230
Wandtegels	90	150	45	200
<b>Gemiddeld</b>	<b>102</b>	<b>115</b>	<b>73</b>	<b>197</b>

\*NO<sub>2</sub>-concentraties zijn niet meegenomen en er is ook geen inzicht in de verhouding NO/NO<sub>2</sub>.

Tabel 1: NO-emissies bij verschillende producten



Foto 3: Laboratorium gasoven van TCKI, opgesteld bij een veehouder in Bathmen

zijn vervolgens onderzocht op een breed scala van fysische en uiterlijke kenmerken. In aanvulling hierop zijn alle overige ervaringen met het stoken met de verschillende gassen geregistreerd. Ten aanzien van de drie alternatieve brandstoffen zijn daarnaast ook de achtergronden in kaart gebracht en de technologische en ook financiële aspecten nader beschouwd.

### Resultaten en conclusies

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat het stoken met alternatieve, duurzame brandstoffen, voor het merendeel van de verschillende producttypen, niet zal leiden tot producten met andere technische eigenschappen en significant afwijkende productkleuren. In enkele specifieke gevallen is hiervan wel sprake en/of dient het stookproces te worden aangepast. Met het gebruik van alternatieve brandstoffen, treden als gevolg van verschillen in de verbranding en de componenten die daarbij vrijkomen, ook verschillen in de ovenatmosfeer, en daarmee ook het emissiebeeld op. Met name wat betreft de emissie van CO, CO<sub>2</sub> en NO (Tabel 1).

### Biopropan

In algemene zin kan worden gesteld dat het stoken met biopropan het beste aansluit bij het stoken met aardgas. De inzet van deze brandstof leidt slechts tot minimale veranderingen in de ovenatmosfeer, en geeft geen veranderingen in de producteigenschappen en -kleuren van de producten. De emissie van stikstofgassen neemt bij het gebruik van biopropan gemiddeld genomen beperkt toe. Hoewel aanpassingen aan branderinstallaties over het algemeen niet nodig zullen zijn om te kunnen stoken met biopropan, kan het gezien de hoge calorische waarde van het gas wel relatief moeilijk zijn om de temperatuur

in het lagetemperatuurbereik voldoende nauwkeurig te sturen. Dit geldt met name in periodieke ovens. In tunnelovens en vlam- of ringovens zal dit minder aan de orde zijn. Daarnaast kan er door het relatief hoge gehalte koolstof in het gas, sprake zijn van overmatige roetvorming, met name tijdens reducerend stoken of smoren, wat kan resulteren in tijdelijk verhoogde roetemissies of het afzetten van roet op de producten. Als het stookproces hierop wordt ingericht kan dit effect worden tegengegaan. Ondanks de vele positieve aspecten ten aanzien van het gebruik van biopropan kan de actuele leveringszekerheid van biopropan nog een probleem zijn. Op dit moment is er namelijk nog onvoldoende zekerheid dat de Nederlands emissieautoriteit biopropan als voldoende duurzaam beschouwt.

### Biogas

De ervaringen met biogas leren dat het gebruik ervan een aantal gevolgen heeft. Het hoge gehalte CO<sub>2</sub> die van nature in het gas aanwezig is, vormt een ernstige belemmering voor het uitstoken van organische stof en van de ontleding van carbonaten tijdens het keramische bakproces. Als niet de nodige maatregelen worden getroffen, zal dit een direct gevolg hebben voor de algehele kwaliteit en in sommige gevallen ook voor de kleur van de producten. Er zijn daarbij ook aanwijzingen voor een negatieve invloed op de sterkteontwikkeling van met name (geelbakkende) producten op basis van kalkhoudende kleien. In de praktijk zal dit betekenen dat voor een breed scala aan producten geldt dat de stookcurve moet worden verlengd, als de grondstofsamenstelling niet op het gebruik van biogas wordt aangepast. Dit is ongunstig uit zowel een energetisch oogpunt, als voor de productiecapaciteit.

Daarnaast zorgt de beperkte calorische waarde van biogas ervoor dat de reductiekracht van het gas afneemt. Dit, in combinatie met het aandeel zuurstof in het gas, zorgt voor uitdagingen bij het reducerend stoken, en met name bij het smoren. Daarnaast kan de beperkte calorische waarde van het gas in periodieke ovens ook leiden tot beperkingen in de opwarm snelheid. Positief is dat de emissie van stikstofoxide door de beperkte vlamtemperaturen gemiddeld genomen circa 30 procent minder is dan bij het stoken met aardgas.

Biogas is slechts zeer lokaal in kleine én in wisselende calorische hoeveelheden beschikbaar. Er bestaan mogelijkheden om grotere hoeveelheden gas te produceren door veehouders te clusteren of door de opwerking van mest centraal te organiseren. Voor het verkrijgen van benodigde volumes zal dit ook essentieel zijn.

### Waterstofgas

In lijn met de verwachting was ook bij het stoken met aardgas sprake van een aanzienlijk andere ovenatmosfeer (Afbeelding 1). In algemene zin leidt de inzet

van waterstofgas tot zeer lage CO<sub>2</sub>-concentraties in de ovenatmosfeer. Bij de verbranding van waterstofgas wordt immers geen CO<sub>2</sub> gevormd. In specifieke gevallen leidt de verbranding van organische stof en de ontleding van carbonaten uit de klei nog wel tot lage CO<sub>2</sub>-concentraties. De lage CO<sub>2</sub>-concentratie blijkt van grote invloed te zijn op de kleurvorming in geelbakkende producten, vervaardigd uit kalkhoudende kleien. Specifieke geelkleuring zal in de praktijk moeilijk te bewerkstelligen zijn bij het gebruik van waterstofgas. Maar dit zal verder moeten worden onderzocht in een vervolgstudie. Het vrijwel ontbreken van CO<sub>2</sub>, dat een belangrijke bijdrage levert aan de warmteoverdracht, leidt echter niet tot kwaliteitsverliezen in de producten. Het is aannemelijk dat het grote aandeel water(damp) dat wordt gevormd tijdens het verbrandingsproces hiervoor compenseert. Onder invloed van de lage CO<sub>2</sub>-concentratie zal organische stof in de klei ook sneller verbranden. Afhankelijk van wat in de bestaande situatie bepalend is voor de snelheid waarmee het opstooktraject kan worden doorlopen, kan dit leiden tot een verkorting van het opwarmtraject. In

principe is dit energetisch voordelig.

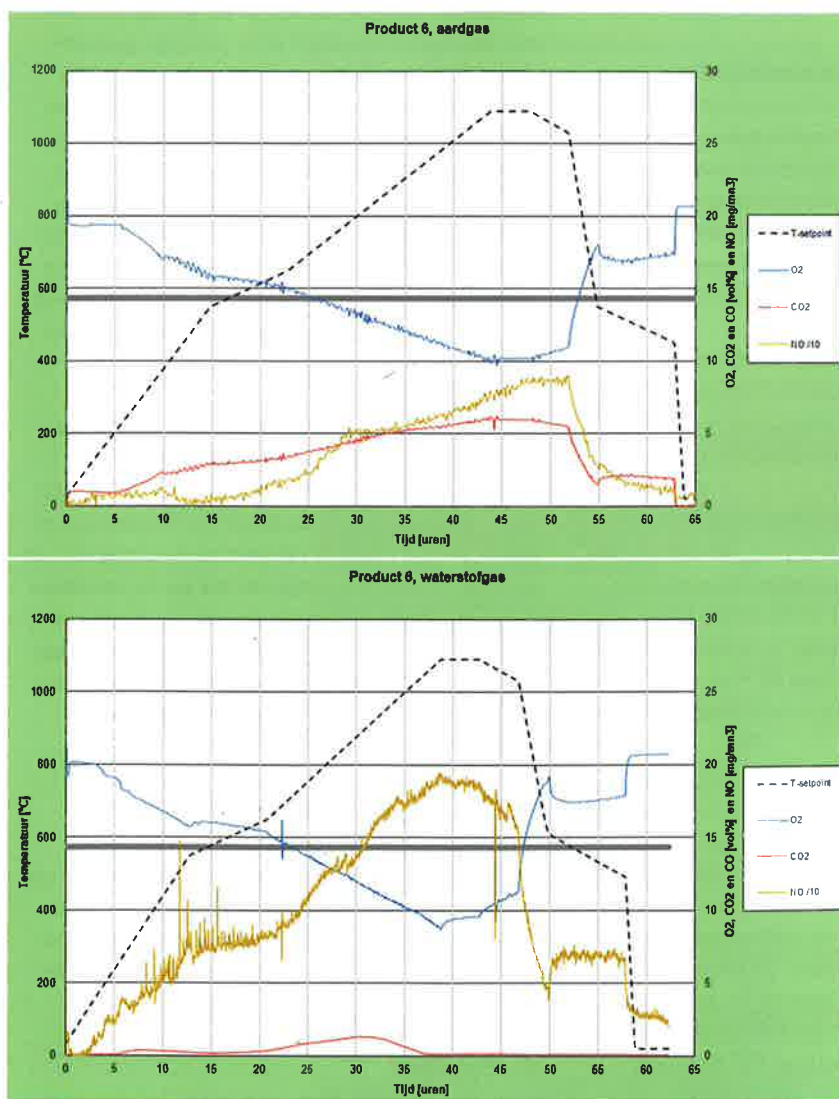
Door de hoge vlamtemperatuur bij het stoken met waterstofgas blijken de emissies van stikstofmonoxide echter zeer sterk te stijgen. Gemiddeld genomen wordt een verdubbeling waargenomen. Het zal zodoende noodzakelijk zijn nieuwe branders te ontwikkelen, of te werken met branders die werken met zuivere zuurstof om zo een lagere uitstoot van stikstofoxiden te bereiken.

Waterstofgas is verder uiterst effectief gebleken bij het reduceren en smoren. De reducerende kracht van het gas is groot, het risico op heroxidatie van de producten is klein, vanwege de lage zelfontbrandingstemperatuur en daarnaast zal roet- en grafietaanslag op producten niet meer voorkomen door het ontbreken van koolstof in de brandstof. Wanneer wordt gestookt met waterstofgas zal echter wel extra aandacht moeten worden besteed aan veiligheidsaspecten. Vanwege het feit dat waterstofmoleculen uiterst klein zijn, is het risico op lekkage van waterstofgas uit de oven bij het smoorproces veel groter. Daarnaast ontbrandt waterstof veel gemakkelijker; het ontbrandt bij veel geringere zuurstofconcentraties (hogere explosiegrenzen) en zelfontbranding kan ook bij een beduidend lagere temperatuur nog plaatsvinden.

Om zo optimaal mogelijk gebruik te maken van waterstofgas zullen niet alleen nieuwe branders moeten worden ontwikkeld, maar zal ook veel leidingwerk in de fabrieken moeten worden nagelopen en/of aangepast. Daarnaast zullen er ook grote investeringen nodig zijn om het landelijke netwerk verder toegankelijk te maken en zal er meer groene waterstof beschikbaar moeten komen. Daarbij zal de huidige prijs van waterstofgas (12 €/kg) nog een factor vijf lager moeten worden voordat het haalbaar is om het op grote schaal te gaan gebruiken met gelijke kosten van aardgas (45 €/MWh) en CO<sub>2</sub>-heffing (90 €/ton CO<sub>2</sub>). Groen waterstofgas wordt ten opzichte van biopropan en biogas op de lange termijn als meest kansrijk geacht om aardgas te vervangen als duurzame brandstof. Het heeft de grootste voordelen ten aanzien van het terugdringen van CO<sub>2</sub>-emissies. Echter, er liggen nog de nodige uitdagingen om dit te realiseren.

### Biopropan als beste alternatief voor de korte termijn

Het gebruik van waterstofgas, wordt ondanks de grote voordelen, enkel als oplossing gezien voor de langere termijn. Als CO<sub>2</sub>-gecompenseerd biopropan door de Nederlands emissieautoriteit als volledig duurzaam zal worden beschouwd, dan zal dit het meest geschikte alternatief zijn voor aardgas op de korte termijn. De benodigde aanpassingen aan (brander)installaties zijn beperkt, en daarmee ook de benodigde investeringen. Biopropan is in dat geval goed beschikbaar en de prijs is relatief gunstig. Daarnaast kan er gebruik worden gemaakt van het reeds bestaande distributienetwerk. Hierdoor kunnen bedrijven relatief snel (gedeeltelijk) overgaan op het gebruik van biopropan.



Afbeelding 1: Vergelijking ovenatmosfeer product 6 voor aardgas en waterstofgas

Als het CO<sub>2</sub>-gecompenseerd biopropan niet als volledig duurzaam wordt aangemerkt, dan zal de beschikbaarheid van door de Nederlandse emissieautoriteit erkend gas veel kleiner zijn. Wel blijft dan het voordeel bestaan dat het distributienetwerk reeds bestaat.

Op de lange termijn zal rekening moeten worden gehouden met het feit dat biopropan zal worden uitgefaseerd vanwege de relatie met de verwerking van fossiele brandstoffen. In die situatie zal biogas vanwege keramisch-technische aspecten, maar zeker ook vanwege de beperkte beschikbaarheid, niet het beste alternatief kunnen worden. Voordat het gebruik van waterstofgas succesvol kan worden geïmplementeerd, zal de nog grotendeels ontbrekende infrastructuur moeten worden aangelegd en zullen bestaande (brander)installaties moeten worden aangepast. Daarbij zullen verdere ontwikkelingen ook moeten leiden tot lagere kosten voor deze brandstof om het economisch haalbaar te maken om al dan niet volledig over te gaan naar het gebruik van deze brandstof.

### Verder onderzoek is nodig

Voor een vlekkeloze transitie naar het gebruik van waterstofgas zullen bepaalde aspecten nader moeten worden beschouwd. Zo zal moeten worden onderzocht met welk type branders waterstofgas het beste kan worden gestookt in het kader van veiligheid. Ook zullen de effectiviteit van verbranden, NO<sub>x</sub>-vorming, de warmteoverdracht en de regelbaarheid moeten worden onderzocht. Het wordt aanbevolen om in het bovenstaande onderzoek ook het opmengen van verschillende verhoudingen waterstofgas in aardgas te beschouwen. Gezien de mogelijk beperkte beschikbaarheid van waterstofgas zal ook gedeeltelijke elektrificatie van het stookproces relevant zijn om verder te verkennen.

## AGENDA

AM Expo  
12 - 13 september 2023, Luzern  
[www.am-expo.ch/en](http://www.am-expo.ch/en)

Festiviteiten rondom 75-jarig bestaan NKV  
22 september 2023  
[www.ceramics.nl](http://www.ceramics.nl)

AM Ceramics  
28 - 29 september 2023, Wenen  
<http://www.am-ceramics.dkg.de/>

ACerS 125th Annual Meeting with Materials  
Science & Technology 2023  
1 - 5 oktober 2023, Columbus  
<https://www.am-expo.ch/en>

SOLIDS Rotterdam  
4 - 5 oktober 2023, Rotterdam  
<https://www.solidsrotterdam.nl/>

Hagener Symposium Pulvertechnologie  
24 - 25 november 2023, Hagen  
[www.pulvermetallurgie.com/symposium-termine/symposium-aktuell/](http://www.pulvermetallurgie.com/symposium-termine/symposium-aktuell/)

MaterialsNL Conference 2023  
12 december 2023, Arnhem  
<https://materialennl-platform.nl/save-the-date-national-materials-conference/>

MaterialDistrict Utrecht 2024  
6 - 8 maart 2024, Utrecht  
<https://utrecht.materialdistrict.com/>

Fensterbau Frontale  
19 - 22 maart 2024, Neurenberg  
<https://www.frontale.de/en>

Ceramitec 2024  
9 - 12 april 2024, Munchen  
<https://ceramitec.com/en/>

14th International Conference on Ceramic  
Materials and Components for Energy and  
Environmental Systems  
18 - 22 augustus 2024, Budapest  
<https://akcongress.com/cmcee14/>

Glasstec 2024  
22 - 25 oktober 2024, Düsseldorf  
<https://www.glasstec-online.com/>

VAKBLAD INNOVATIEVE MATERIALEN  
[www.innovatievematerialen.nl](http://www.innovatievematerialen.nl)