

CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 77-013998

Dossier: 8711-4005.

RAPPORT

EMISSIE VAN FLUORIDEN IN DE KERAMISCHE INDUSTRIE DEEL I. LITERATUUROVERZICHT 1964-1977

door

J.H. van der Velden.

Datum : december 1977
Bestemd voor: De Nederlandse grofkeramische industrie
De werkgroep "Baksteen" van de Stuurgroep
emissiefactoren.,
Postbus 342
Apeldoorn.



INHOUDSOPGAVE

	Pag.
SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. UITTREKSELOVERZICHT	6
3. UITTREKSELS	9
[1] (1964) Fluor-Emission und Tunnelöfen	9
[2] (1968) Auswurf und Entstehung luftverunreinigender Stoffe bei Ziegelöfen	10
[3] (1968) Thermische Zersetzung von Fluszspat durch Wasserdampf	11
[4] (1970) Fluoride-emission during firing of pottery in continuous kilns	13
[5] (1970) Der gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und Schamotte; die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotte erzeugnisse	14
[6] (1970) Bildung von CaF_2 aus CaO in einer Atmosphäre aus HF und H_2O	15
[7] (1972) Verminderung luftverunreinigender Fluor-Emissionen durch Kalkhydraat-Pulver	16
[8] (1972) Ursachen der Fluor-Emission bei Tunnelöfen in Ziegeleien und die Möglichkeit ihrer Unterbindung	17
[9] (1973) Kontinuierliche Messung von Fluor-Emissionen	19
[10] (1974) Die mesztechnische Erfassung der Fluor-Emissionen bei Ziegeleien	20
[11] (1974) Fluor in keramischen Materialien und in Brennstoffen. Stoffliche Masznahmen zur Vermeidung van Fluor-Emissionen. (Teil 1 und Schluszt).	22
[12] (1975) Der Kreislauf von Schwefel und Fluor in Tunnelöfen der Ziegelindustrie.	24
[13] (1975) Characterization of Air Pollutans Emitted from Brick Plant Kilns	25
[14] (1976) Ergebnisse von Emissionsmessungen an Anlagen der keramischen Industrie und Vergleichemit Genehmigungsbedingungen	26
[15] (1977) Erfahrungen mit Emissionsmessungen in der keramischen Industrie	27
[16] (1977) Fluorid-Emissionen aus Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse	29

SAMENVATTING

Het rapport bevat zestien Nederlandstalige uittreksels van belangrijke buitenlandse publicaties uit de periode 1964 - 1977 over de uitworp van fluoriden in de keramische industrie. Er wordt informatie verschaft over fluorideconcentraties in de schoorsteengassen, over de fluorideafgifte van keramische producten bij het bakproces, over analyse-technieken die bij de vaststelling van de uitworp worden toegepast alsmede over mogelijkheden tot beperking van de emissie.

Verder geeft het rapport onder meer een inzicht in de factoren, die de emissie van fluoriden op een keramisch bedrijf bepalen.

Er wordt op gewezen dat de getalwaarden van fluorideconcentraties en fluorideafgiften uitsluitend betrekking hebben op buitenlandse omstandigheden.

Zij mogen niet zonder meer van toepassing worden verklaard op de Nederlandse keramische industrie.

1. INLEIDING

De delfstofklei, die sinds onheuglijke tijden door de mens wordt gebruikt voor de vervaardiging van allerlei soorten keramiek, bevat sporen fluor. Een deel daarvan ontwijkt bij het bakproces van de produkten. Via de schoorsteen van de ovens verspreiden de fluoriden zich in de atmosfeer en belasten het milieu.

Bij landelijke overheden en in de keramische industrie ontstond behoefte aan informatie over de aard en de hoeveelheid van de geëmitteerde fluoriden, alsmede over de mogelijkheden tot het beïnvloeden van de fluorideuitworp. In een aantal landen werd in de zestiger en zeventiger jaren getracht door onderzoek in die behoefte te voorzien. De onderzoeksresultaten verschenen ten dele in de vakliteratuur. Het bleek allerm minst eenvoudig te zijn de gewenste informatie te verschaffen. Het ontwikkelen van betrouwbare analysetechnieken bleek moeilijk, terwijl ook het inzicht in de factoren, die de fluorideuitworp in een concrete bedrijfsituatie bepalen slechts langzaam groeide.

In Nederland werd met het bedoelde onderzoek pas enige jaren geleden op bescheiden schaal een begin gemaakt. Het is nog geenszins afgerond. Het in dit rapport gepresenteerde literatuuroverzicht is bedoeld als basis voor verdere plannen van onderzoek. Het overzicht bestaat uit zestien Nederlandstalige uittreksels uit internationale publicaties inzake fluor uit de jaren 1964 - 1977. Het is een selectie, waarbij er naar is gestreefd, in een beperkt aantal referaten, de verschillende facetten van de problematiek, voorzover deze althans betrekking heeft op de fluoridenemissie in fabricage-eenheden van keramische produkten, zo goed mogelijk tot hun recht te laten komen. Geheel buiten beschouwing bleven resultaten van onderzoek betreffende de schadelijkheid van fluoriden. Verder werd voorbijgegaan aan beschouwingen over de maatschappelijke aanvaardbaarheid van milieubelastende emissies. Er is evenmin plaats ingeruimd voor teksten van normen en wettelijke regelingen inzake luchtverontreiniging door fluoriden.

De presentatie in de vorm van in chronologische volgorde gerangschikte uittreksels werd met opzet gekozen. Beoogd werd de door de diverse onderzoekers geconstateerde feiten en naar voren gebrachte inzichten zo goed mogelijk in hun juiste verband tot uitdrukking te brengen. Overigens dient men er zich van bewust te zijn, dat ook een uittreksel min of meer een verknippte weergave van de originele publicatie is.

De uittreksels hebben betrekking op de emissie in buitenlandse keramische bedrijven. De weergegeven getalwaarden van fluorideconcentratie^s en dergelijke mogen niet zonder meer van toepassing worden verklaard op de Nederlandse keramische industrie.

2. UITTREKSELOVERZICHT

Uit de literatuur van de jaren 1964 - 1977 met betrekking tot de uitworp van fluor in de keramische industrie werden van de volgende chronologisch gerangschikte publicaties uittreksels gemaakt.

- [1] (1964) Bohne, H.,
Fluor Emission und Tunnelofen,
Staub 24 (1964) 7, p. 261-265.
- [2] (1968) Schmidt, E.,
Auswurf und Entstehung luftverunreinigender
Stoffe bei Ziegelöfen,
Die Ziegelindustrie, __, (1968) 24, p. 560-571.
- [3] (1968) Schlegel, E.,
Thermische Zersetzung von Fluszspat durch Wasserdampf,
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 45 (1968) 10, p. 520-523.
- [4] (1970) Luxon, S.G.,
Fluoride emission during firing of pottery in
continuous kilns,
Fluoride Quart. Rep. 3 (1970) 2, p. 61-65.
- [5] (1970) Routschka, G., Buttgereit, Ch., Berger, U.,
Der Gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und
Schamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim
Brand der Schamotteerzeugnisse,
Sprechsaal, 103 (1970) 20, p. 901-906.
- [6] (1970) Schlegel, E.,
Bildung von CaF_2 aus CaO in einer Atmosphäre
aus HF und H_2O ,
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 47 (1970) 2, p. 91-94.
- [7] (1972) Schmidt, E.,
Verminderung luftverunreinigender Fluor Emissionen
durch Kalkhydrat- Pulver, Die Ziegelindustrie,
Die Ziegelindustrie, __ (1972) 3, p. 120-134.

- [8] (1972) Bergmann, K., Trojer, F.,
Ursachen der Fluoremission bei Tunnelöfen
in Ziegeleien und die Möglichkeit ihrer Unterbindung,
Die Ziegelindustrie, ___ (1972) 5, p. 234-240.
- [9] (1973) Kassebeer, G.,
Kontinuierliche Messung von Fluoremissionen,
Die Ziegelindustrie, ___ (1973) 10, p. 356-359.
- [10] (1974) Hermann, P.,
Die mesztechnische Erfassung der Fluor-Emissionen
bei Ziegeleien,
Die Ziegelindustrie, ___ (1974) 4, p. 148-151.
- [11] (1974) Grätz, R.,
Fluor in keramischen Materialien und in Brennstoffen.
Stoffliche Maßnahmen zur Vermeidung von Fluor-Emissionen,
I: Die Ziegelindustrie ___ (1974) 4, p. 164-168.
II: Die Ziegelindustrie ___ (1974) 5, p. 210-215.
- [12] (1975) Schmidt, E.,
Der Kreislauf von Schwefel und Fluor in Tunnelöfen
der Ziegelindustrie,
Gaswärme: Intern. 24 (1975) 4, p. 150-156.
- [13] (1975) Wilson, H.H., Johnson, L.D.,
Characterization of air pollutants emitted from
brick plant kilns,
American Cer. Soc. Bull. ___ (1975) nov., p. 990-994.
- [14] (1976) Gilbert, T.,
Ergebnisse von Emissionsmessungen an Anlagen der
keramischen Industrie und Vergleiche mit Genehmigungs-
bedingungen,
Ber. Dtsch. keram. Ges. 53 (1976) 3, p. 90-93.
- [15] (1977) Jepsen, K., Schmidt, E.,
Erfahrungen mit Emissionsmessungen in der
keramischen Industrie,
Ber. Dtsch. keram. Ges. 54 (1977) 1, p. 5-9.

- [16] (1977) Bernert, J., Schubert, P.,
Fluorid-Emissionen aus Anlagen zum Brennen
keramischer Erzeugnisse,
Wasser, Luft und Betrieb, 21 (1977) 3, p. 122-124.

3. UITTREKSELS

[1] (1964) Fluor-Emission und Tunnelöfen

Bohne, H., Privat-Dozent, Bad Godesberg, B.R.D.

Bohne beschrijft fluorschade aan planten en bomen in de omgeving van enkele grofkeramische bedrijven. Hij heeft onder meer geconstateerd, dat de overgang van ringovens op tunnelovens in een aantal gevallen aanleiding heeft gegeven tot het ontstaan van schade aan de flora in de omgeving van de betreffende fabrieken.

Aan de hand van analyseresultaten laat hij zien, dat de hoeveelheid fluoriden die tijdens het bakproces uit de keramische produkten ontwijkt sterk verschillend kan zijn.

Voorbeelden:	ongebakken steen	gebakken steen
	$F^- = 330 \text{ mg/kg}$	$F^- = 1 \text{ mg/kg}$
	$F^- = 570 \text{ mg/kg}$	$F^- = 540 \text{ mg/kg}$

Voor wat betreft de bepaling van fluoridegehalten in keramische materialen wijst hij er op, dat reeds een kortstondige oververhitting van het analysemonster tijdens de ontsluiting met loog tot een te lage uitkomst kan leiden, omdat een deel van het fluoride dan ontwijkt.

[2] (1968) Auswurf und Entstehung luftverunreinigender Stoffe bei Ziegelöfen.

Schmidt, E., Institut für Ziegelforschung Essen, eV, B.R.D.

Schmidt beschrijft een uitgebreid onderzoek naar de uitworp en het ontstaan van luchtverontreinigende stoffen bij ovens voor grofkeramische produkten in de Bondsrepubliek Duitsland. Het grotendeels door de overheid gefinancierde onderzoek had betrekking op ongeveer 60 continue ovens uit alle delen van het land. De auteur wijst op de grote moeilijkheden die bij de meting van emissies inzake bemonsterings- en analysetechniek werden en ook nog worden ondervonden. Hij maant op grond hiervan tot voorzichtigheid bij de interpretatie van de onderzoekresultaten. Voor wat betreft de fluoride-emissie merkt Schmidt op, dat de verzamelde gegevens betrekking hebben op alle uitgeworpen gasvormige fluoriden, ongeacht hun overigens niet vastgestelde chemische samenstellingen en ongeacht de eventuele schadelijkheid van elk van hen voor de biosfeer.

De resultaten van het onderzoek met betrekking tot de fluoride-emissie kunnen als volgt worden samengevat:

- De in de grondstof klei aangetroffen hoeveelheid fluoriden varieert globaal tussen 200 en 1000 mg F⁻ per kg droge klei. Het gemiddelde F⁻-gehalte van 75 onderzochte kleien bedraagt 630 mg/kg.
- De tijdens het bakproces ontwijkende hoeveelheid fluoriden varieert tussen 1 en 80% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid. De relatieve fluoride-afgifte bedraagt gemiddeld 16%, zodat in doorsnee vijf-zesde deel in het materiaal achterblijft.
- Voor bakprocessen bij sterk uiteenlopende baktemperaturen schommelt de F⁻-concentratie in de schoorsteengassen tussen 1 en 180 mg/m³ (i.n.d.) en is gemiddeld rond 50 mg/m³. Dit cijfer blijkt globaal ook te gelden voor het courante gebied van baktemperaturen tussen 950°C en 1100°C. Voor bakprocessen bij temperaturen lager dan 950°C en hoger dan 1100°C worden in doorsnee lagere respectievelijk hogere F⁻-concentraties gevonden. De bedoelde concentraties hebben betrekking op een massiek debiet aan schoorsteengassen variërend tussen 2 en 7 m³ (i.n.d.) per kg gebakken produkt. Voor de 60 onderzochte ovens bedroeg het massiek debiet gemiddeld 3,3 m³/kg. Ongeveer de helft van de ovens werkt met een massiek debiet aan schoorsteengassen tussen 2 en 3 m³/kg (i.n.d.).

De auteur komt op grond van de meetresultaten tot de overtuiging, dat kalkrijke kleien een lagere F^- -emissie opleveren dan kalkarme. Het kalkgehalte van de bij het onderzoek betrokken grondstoffen varieerde tussen 0,05 en 10% (m/m_d) CaO. Het was gemiddeld 2,5 à 3%.

- De auteur leidt verder uit de meetresultaten af, dat een hoge F^- -concentratie in de schoorsteengassen dikwijls gepaard gaat met een hoge SO_x -concentratie. De SO_x -concentratie bedroeg bij zijn onderzoek gemiddeld 500 mg/m^3 (i.n.d., als SO_2) en was op een enkele uitzondering na steeds lager dan 2000 mg/m^3 . Het SO_x bestond in doorsnee uit 75% (V/V) SO_2 en 25% (V/V) SO_3 . Het SO_3 -aandeel varieerde op een enkele uitzondering na tussen 5 en 40%.

Ovens die met zwavelrijke brandstoffen, zoals zware stookolie, werden gestookt gaven een aanzienlijk hogere F^- -concentratie in de schoorsteengassen te zien, dan de met zwavelarme brandstoffen gestookte ovens. De auteur meent het door Bohne [1] gesignaleerde verschil in risico tussen ring- en tunnelovens met betrekking tot fluorschade, dan ook te moeten verklaren uit het gebruik van zware stookolie in de betreffende tunnelovens.

[3] (1968) Thermische Zersetzung von Flußspat durch Wasserdampf.

Schlegel, E., Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie
Freiberg i. Sa., D.D.R.

Schlegel weet zowel aan de hand van thermodynamische berekeningen als proefondervindelijk aan te tonen, dat het overigens zeer stabiele CaF_2 - (vloeispaat), bij temperaturen boven 800°C , in een atmosfeer die waterdamp bevat, kan ontleden overeenkomstig de reactievergelijking:



Een absolute voorwaarde voor deze ontleding is, dat het gevormde gas HF voortdurend wordt afgevoerd.

De hoeveelheid CaF_2 die ontleedt, is groter naarmate de reactietemperatuur hoger en de reactietijd langer wordt gekozen, alsmede naarmate de partiële waterdampdruk in de atmosfeer hoger is. Die invloed van de partiële waterdampspanning blijkt zich in het van praktisch belang zijnde temperatuurgebied tussen 900 en 1200°C in hoofdzaak te beperken tot drukken lager dan 5 kN/m^2 (circa 40 mm Hg).

Een ontleding van CaF_2 door zuurstof volgens:



die door sommige onderzoeken voor mogelijk wordt gehouden, acht de auteur op grond van thermodynamische overwegingen zeer onwaarschijnlijk.

Schlegel bericht verder, dat er bij zijn proeven met CaF_2 tot 1350°C geen meetbare verdamping van CaF_2 optrad. De auteur merkt tenslotte terloops nog op, dat SiF_4 boven 800°C in aanwezigheid van H_2O niet bestendig is en overgaat in SiO_2 en HF.

[4] (1970) Fluoride emission during firing of pottery in continuous kilns

Luxon, S.G., Industrial Hygiene Laboratory, London, W. 2. England.

Luxon stelde een onderzoek in naar de oorzaak van de etsing van venster-glas in de nabijheid van een moffeltunneloven voor aardewerk in Engeland. De verwerkte grondstof bevatte fluor in de vorm van vloeispaat (CaF_2). Hij toonde aan, dat uit de oven fluoriden weglekten. Die fluoriden verkeerden echter niet in gasvormige toestand, doch waren vaste deeltjes. Het bleek $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ te zijn met een gemiddelde deeltjesgrootte van $0,1 \mu\text{m}$ en een maximale grootte van $0,4 \mu\text{m}$.

Voor de wijze van ontstaan geeft Luxon de volgende verklaring:

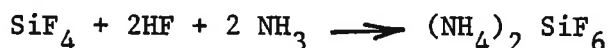
Boven 800°C reageert CaF_2 in de scherf met waterdamp uit de ovenatmosfeer:



Het gasvormige HF beweegt zich in de richting van de ingang van de tunnel en reageert met SiO_2 uit scherf:



De gassen SiF_4 en HF reageren in het temperatuurgebied tussen 200 en 600°C met NH_3 , dat bij de ontleding van de in de scherf aanwezige organische stof ontstaat.



Het $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ condenseert tot vaste deeltjes, die via lekken in het systeem in de ruimte rond de oven geraken en zich onder meer op vensterglas afzetten. Hier ontstaat dan door contact met zure rookgasbestanddelen HF, dat het glas etst:



Luxon bericht voorts, dat de zeer kleine vaste deeltjes $(\text{NH}_4)_2 \text{SiF}_6$ bij de analyse van gasmonsters zeer moeilijk in wasflesjes kunnen worden gevangen.

[5] (1970) Der Gehalt an Fluor in feuerfesten Tonen und Schamotte und die Beeinflussung der Fluorabgabe beim Brand der Schamotte erzeugnisse.

Routschka, G., Buttgerit, Ch., Berger, U., Forschungsinstitut der Feuerfest- Industrie, Bonn, B.R.D.

De onderzoekers berichten over een door de overheid gefinancierd onderzoek naar de fluorafgifte van vuurvaste kleien tijdens bakprocessen onder verschillend gekozen procescondities.

De fluoridegehalten werden met het lanthaan III-alizarinecomplex fotometrisch bepaald na een ontsluiting door pyrohydrolyse bij 1000°C. Er worden analyse .
aanwijzingen gegeven voor het geval dat zich storingen door sulfaationen voordoen.

De onderzoekers stellen vast, dat het fluoridegehalte van vuurvaste kleien meestal tussen 300 en 600 mg F⁻ per kg gegloeide klei ligt. Het is in het algemeen hoger naarmate het Al₂O₃-gehalte van de klei hoger is. Illiethoudende en montmorillonieethoudende kleien hebben meestal een hoger F⁻-gehalte dan kaolinitische kleien. Alkaliarme Westerwaldkleien bezitten, bij Al₂O₃-gehalten lager dan 30%, fluoridegehalten tussen 200 en 300 mg/kg (gegloeid). Bij het bakproces bedraagt de relative fluorideafgifte gemiddeld 40% van de aanvankelijk in het materiaal aanwezige hoeveelheid.

De fluorideafgifte wordt behalve door de baktemperatuur en de aanhoudtijd bij die temperatuur ook sterk beïnvloed door de samenstelling van de oven-atmosfeer. De onderzoekers stellen vast, dat SO₂ en in nog sterkere mate waterdamp, de afgifte van F⁻-bevorderen. In een stikstofatmosfeer blijkt de afgifte even groot te zijn als in droge lucht.

De onderzoekers tonen aan, dat het fluoridegehalte niet in alle delen van een gebakken produkt gelijk hoeft te zijn. De kern van de produkten heeft dikwijls een veel hoger fluoridegehalte dan de rand. Zij concluderen, dat de poreusheid en de dikte van de keramische scherf mede de fluorideafgifte bepalen.

[6] (1970) Bildung von CaF_2 aus CaO in einer Atmosphäre aus HF und H_2O

Schlegel, E., Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie Freiberg i. sa. DDR.

Schlegel onderzocht in het temperatuurgebied tussen 540 en 1230°C onder isotherme omstandigheden de reactie van CaO in een azeotroop gasmengsel van 38% (m/m) HF en 62% (m/m) H_2O :



Deze reactie speelt een rol bij het binden van gasvormige fluoriden in continue ovens door kalk die in de verwerkte grondstof aanwezig is, dan wel door kalk, die in de rookgasstroom wordt geblazen.

Schlegel toont aan, dat de reactie in het hele temperatuurgebied in de aangegeven richting verloopt en dat de reactiesnelheid groter is, naarmate de temperatuur hoger wordt gekozen. Verder blijkt, dat de reactie wordt vertraagd tengevolge van de toenemende diffusieweerstand van het laagje CaF_2 , dat zich op de CaO -deeltjes afzet. De vertraging is vooral merkbaar bij de omzetting van grofkristallijn CaO .

[7] (1972) Verminderung luftverunreinigender Fluor-Emissionen durch Kalkhydrat-Pulver.

Schmidt, E., Institut für Ziegelforschung Essen, e.V, B.R.D.

Schmidt beschrijft proeven op industriële schaal, waarbij poederkalk in de rookgasstroom van een oven wordt geblazen met het doel de fluoride-emissie te verminderen. De absorptieinrichting werd ingebouwd in het rookgasverzamelkanaal. Het reactietraject koos men ongeveer 10 m lang. Door een regelmatige kalkdosering op tenminste drie plaatsen in dit traject werd voor gunstige reactieomstandigheden gezorgd. Het bleek mogelijk de fluoride-emissie aanzienlijk te verminderen. Bij de dosering van de kalk dient rekening gehouden te worden met de aanwezigheid van SO_3 in het rookgas. Volgens de auteur gaat een binding van het SO_3 aan de kalk vooraf aan de reactie van F^- met de kalk. Het SO_2 reageert bij de betrekkelijk lage temperatuur van de rookgassen ($100-250^{\circ}C$) nauwelijks. Het inblazen van kalk in de oven zelf leidt meestal tot een onaanvaardbare vervuiling van het produkt. Uiteraard zullen met poederkalk werkende absorptie inrichtingen met een aangepaste stofafscheider uitgerust dienen te worden.

[8] (1972) Ursachen der Fluoremission bei Tunnelöfen in Ziegeleien und die Möglichkeit ihrer Unterbindung.

Bergmann, K., Trojer, F., Institut für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe der Montanistischen Hochschule, Leoben, Österreich.

De auteurs berichten over een zich over twee jaren uitstrekkend onderzoek naar de fluoride-emissie op twee steenfabrieken. Beide fabrieken gebruikten een zelfde type met olie gestookte tunneloven. Ook de ovenafmetingen, het produktietempo, het brandstofverbruik en het debiet van de schoorsteengassen waren nagenoeg gelijk:

Produktietempo: 6 ton/h
 Massiek stookolieverbruik: 0,055 kg/kg produkt
 Massiek debiet van schoorsteengassen: 2,6 m³/kg produkt (i.n.d.)

In beide grondstoffen bedroeg het fluoridegehalte F^- : 650 mg/kg +/- 50 mg/kg. Het fluor bleek in hoofdzaak in het kristalrooster van de kleinmineralen te zijn opgenomen.

De kalk- en zwavelgehalten van de grondstoffen waren verschillend:

Componenten, % (m/md)	fabriek A	fabriek B
CaO (totaal)	1,2	10,2
Gloeiverlies	6,3	12,4
Fe ₂ O ₃	7,6	8,8
SO ₃	sporen	0,9

De stookolie op fabriek A bevatte circa 1% zwavel (S) en op fabriek B rond 3%. Beide stookoliesoorten waren praktisch fluorvrij.

Op fabriek A bleek de fluorideconcentratie (F^-) in de schoorsteengassen 45 mg/m³ (i.n.d.) te zijn. Op fabriek B was deze 19 mg/m³. Deze cijfers zijn gemiddelden over een periode van twee jaren.

De onderzoekers menen het verschil in fluorideconcentratie te moeten toeschrijven aan het verschil in kalkgehalte van de verwerkte grondstoffen. Zij constateren, dat de emissieverkleinende invloed van de kalk in de grondstof het hier wint van de door andere onderzoekers gevonden emissievergrotende invloed van de zwavelgehalten van grond- en brandstof.

De onderzoekers namen verder waar, dat de fluoride-emissie van de tunnelovens periodiek sterk schommelde. De variatie bleek verband te houden met de periodieke voortbeweging van de wagentrein door de oven. Vlak vóór het opschuiven van de lading was de F^- -concentratie in de rookgassen steeds hoger dan direct daarna; bij schuiftijden van anderhalf tot twee uren bijvoorbeeld gemiddeld respectievelijk 36 en 12 mg/m^3 (i.n.d.).

Andere schommelingen in het verloop van de fluoride-emissie relateerden de auteurs aan variaties in de temperatuur en het debiet van de afgevoerde gassen, alsmede aan veranderingen in de duur van de stookperiode.

De auteurs concluderen, dat een ingewikkeld samenstel van factoren de op een gegeven moment optredende fluoride-emissie van een oven bepaalt.

De auteurs beschrijven tenslotte nog een praktijkproef met een gaswasser volgens het systeem "Peabody" waarin als wasvloeistof een sodaoplossing wordt gebruikt. Het bleek mogelijk met deze water de fluorideconcentratie in de rookgassen terug te dringen van rond 45 mg/m^3 tot minder dan 1 mg/m^3 . De auteurs merken op dat het gebruik van rookgasreinigingssystemen de kostprijs van het produkt verhoogt. Zij menen, dat de toepassing ervan in economisch opzicht meestal niet aanvaardbaar zal zijn.

[9] (1973) Kontinuierliche Messung von Fluor-emissionen

Kassebeer, G., Norderstedt, B.R.D.

De auteur beschrijft een instrument voor de registrerende meting van de concentratie van gasvormige anorganische fluorverbindingen in rookgassen. Het aangezogen rookgasmonster wordt door een tot 200 à 250°C verwarmd kwartswol-filter geleid, waarna de fluoriden in een bufferoplossing geabsorbeerd worden. De meting van de F^- -concentratie vindt met een ionselectieve electrode plaats. Er kunnen concentraties groter dan $0,1 \text{ mg/m}^3$ mee worden gemeten. De meting is tenminste op +/- 10% nauwkeurig.

De auteur wijst op fouten, die bij de meting kunnen ontstaan, indien de rookgassen kalkstof bevatten. De in het filter gevangen kalk kan dan reageren met de passerende gasvormige fluoriden en tot lage uitkomsten leiden.

Deze fout zal ernstiger zijn naarmate de gasstroom door het filter kleiner wordt gekozen. Een gasstroom van 250 l/h wordt nodig geacht.

Bij metingen aan tunnelovens in de keramische industrie vindt ook Kassebeer, dat de F^- -concentratie in de rookgassen direct na de voortbeweging van de wagentrein lager is, dan direct daarvoor [8]. Hij schrijft dat toe aan de tijdelijke verlaging van de temperatuur in de stookzone op die tijdstippen.

[10] (1974) Die mesztechnische Erfassung der Fluor-emissionen bei Ziegeleien

Hermann, P., Rheinisch - Westfälischer Technischer Überwachungsverein
e.V., Essen, B.R.D.

De auteur bericht over de bepalingswijze van gasvormige fluoriden als HF en SiF₄ in de rookgassen van ovens van de grofkeramische industrie. Ook gaat hij in op de bepaling van fluoriden in vaste materialen.

Bepaling van gasvormige fluoriden:

De bepaling vindt plaats op de grondslag van:

"VDI - Richtlinie 2470, Blatt 1 - Messung gasförmiger Emissionen, Messen von gasförmiger Fluorverbindungen, Absorptionsverfahren" (voorlopige richtlijn).

Voor de aanzuiging van het gasmonster wordt een verwarmde kwartsbuis gebruikt. Het monster wordt via een op 100°C verwarmd kwartswolfilter door twee in seriegeschakelde wasflesjes van kwarts geleid, die met loog zijn gevuld. De gashoeveelheid wordt met een natte gasmeter gemeten en bedraagt afhankelijk van de fluorideconcentratie 30 à 200 l. per meting. Het tijdsinterval tussen twee metingen is 10 à 30 minuten. De fluorideconcentratie wordt fotometrisch met het alizarine-complex, dan wel met de ion-selectieve electrode bepaald. De gevonden concentraties kunnen van meting tot meting aanzienlijk verschillen. Afwijkingen van 15 à 20 % van de gemiddelde waarde komen regelmatig voor. De verschillen in uitkomst zijn evenwel niet toe te schrijven aan onnauwkeurigheden van de bepaling. De standaardafwijking van de analyseuitkomsten bij metingen met de ion-selectieve electrode zou voor F⁻-concentraties tussen 8 en 50 mg/m³ (i.n.d.) slechts circa 0,5 mg/m³ bedragen. De fluorideconcentraties variëren van fabriek tot fabriek tussen 0,5 en 200 mg/m³ (i.n.d.)

Bepaling van vaste fluoriden:

Voor de vaststelling van het fluoridegehalte in ongebakken en gebakken materialen wordt het monster door pyrohydrolyse ontsloten. De bepaling vindt echter plaats met de ion-selectieve electrode. De auteur bericht, dat de relatieve fluorideafgifte tussen enkele procenten en 50% van de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid fluoriden varieert.

De auteur geeft ook aanwijzingen voor de eliminatie van storende invloeden bij de bepalingen. Voor details betreffende de analysetechnieken verwijst hij naar de volgende publicaties:

- Frant, M.S., Ross, W.: Use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer for Electrode Determination of Fluoride in Water Supplies;
Anal. Chem. 40 (1968) nr. 7, p 1169-1171.
- Harzdorf, C.: Verwendung einer fluoridspezifischen Elektrode bei automatisch-potentiometrischen Titrationsen;
Z. Anal. Chem. 245 (1969), p 67-70.
- Ixfeld, H., Svoboda, K.: Probenahme und Analyse gasförmiger Fluor-Immissionen; Staub- Reinhaltung der Luft 31 (1971), p 1-8.
- Elfers, L.A., Decker, C.E.: Determination of Fluoride in Air and Stack Gas Samples bij use of an Ion Specific Electrode;
Anal. Chem. 40 (1968) nr. 11 p 1958-1961.
- Buck, M., Die Bestimmung kleiner Fluorgehalte in Pflanzen;
Z. Anal. Chem. 193 (1963), p 101.
- Jamamura, S.S., Wade, M.A., Sikes, J.H: Direct Spectrophotometric Fluoride Determination;
Anal. Chem. 34 (1962), nr. 10, p 1308.
- Beine, H., Piltz, R., Schmidt, E.: Die Eliminierung von Störkomponenten bei der praktischen Anwendung der Fluorbestimmung;
Schriftenreihe der Landesanstalt für Immissions- und Bodennutzungsschutz des Landes Nordrhein - Westfalen, Essen, nr. 10
p 66-71
- Hermann, P.: I-Rapp Emission von Fluorverbindungen aus Industrieanlagen;
Technische Überwachung. 8 (1967) nr. 7 p 235-237.
- Kaiser, H.: Zum Problem der Nachweisgrenze,
Z. Anal. Chem. 209 (1965) nr. 1, p 1-18.
- Dohr, H., Hermann, P., v Seebach, H.M.: Bestimmung kleiner Fluormengen in Feststoffen;
Technische Überwachung 7 (1966), nr. 10 p 413-415.

[11] (1974) Fluor in keramischen Materialien und in Brennstoffen. stoffliche
Maßnahmen zur Vermeidung von Fluor-emissionen. (Teil 1 und Schluss).

Grätz, R., Institut für Ziegelforschung Essen e.V., B.R.D.

De auteur geeft onder verwijzing naar 53 publicaties een overzicht van de fluorliteratuur met betrekking tot de keramiek. Het overzicht heeft mede betrekking op publicaties, waarvan vorenstaand uittreksels zijn gepresenteerd.

Vermeldenswaard zijn de gegevens die Grätz anno 1974 verschaft over de gemiddelde relatieve fluorideafgifte bij het bakproces van West-Duitse grofkeramische kleien.

De gemiddelde relatieve fluorideafgifte werd als volgt geschat:

in 1968: 16%, onder verwijzing naar: **Schmidt** [2]

in 1968: 16-30%, onder (foutieve) verwijzing naar: Schmidt [2]

in 1972: 46%, onder verwijzing naar: Schmidt, E., Forschungsberichte des
Bundesverbandes der Deutschen Ziegel-
industrie 1972.

Grätz geeft geen verklaring voor de verschillen tussen deze uit één informatiebron afkomstige cijfers (men vergelijk ook met de schatting van 1977 [15])
Voor wat betreft het fluoridegehalte in brandstoffen en water geeft de auteur de navolgende cijfers:

	<u>F⁻ in mg/kg</u>
steenkolen	: 15 - 210
cokes	: 90
stookoliën	: 2
Rijnwater (aan de Ned. Duitse grens):	0,3

Over de analytische bepaling van Fluor merkt Grätz op, dat deze volgens verschillende onderzoekers problemen oplevert. Bij de ontsluiting van klei en de daarop aansluitende fluoridebepaling kunnen fouten ontstaan door de storende invloed van sommige elementen. Genoemd worden PO₄, Al en SO₄.

Grätz verwijst naar:

Lehmann, H., Locher, F.W., von Seebach, H.M.:

T.I.Z. (1965), nr. 3/4, p 49-54

(betreft fluoridebepalingen in de cementindustrie)

Dohr, H., Hermann, P., von Seebach, H.M.:

Technische Überwachung 7 (1966) nr. 10

(betreft fluoridebepaling via ontsluiting door pyrohydrolyse).

V.D.I.-Bericht 164, V.D.I.-Verlag Düsseldorf.

(betreft emissiemetingen).

Kassebeer, G., [9]

(betreft registrerende emissiemetingen).

Routschka, G., Buttgereit, Ch., Berger, U., [5]

(betreft storingen bij de analyse door sulfaationen).

[12] (1975) Der Kreislauf von Schwefel und Fluor in Tunnelöfen der Ziegelindustrie

Schmidt, E., Institut für Ziegelforschung Essen, e.V., B.R.D.

De auteur wijst er op, dat de ovengassen zich in continue ovens voor het bakken van keramische produkten in tegenstroom ten opzichte van de charge door de oven bewegen. De op zekere plaats vrijkomende gasvormige fluoriden worden ten dele benedenstrooms, bij lagere temperatuur en onder andere atmosferische omstandigheden wederom chemisch gebonden in het bij die lagere temperatuur in een andere toestand verkerend produkt. Er ontstaat een fluoridenkringloop, die overeenkomst vertoont met de reeds veelbeter onderzochte zwavelkringloop in continue ovens. Voor wat betreft de zwavelkringloop meldt Schmidt, dat deze zich tot in de koelzone van de ovens uitstrekt.

[13] (1975) Characterization of Air Pollutans Emitted from Brick Plant Kilns

Wilson, H.H., Johnson, L.D., Environmental Protection Agency, N.C., USA

De auteurs vinden bij een oriënterend emissieonderzoek op vier steenfabrieken in de USA in de schoorsteengassen van de in gebruik zijnde tunnelovens F^- -concentraties variërend tussen 32 en 162 mg/m^3 (i.n.d.).

Het F^- -gehalte in de ongebakken stenen ligt tussen 83 en 572 mg/kg gebakken produkt. In de gebakken stenen treffen zij slechts 3 tot 26 mg/kg aan.

De verwerkte vier kleisoorten zijn kalkarm. Bij onderzoek van de stofdeeltjes in de schoorsteengassen ($8-56 mg/m^3$) werden geen fluoriden gevonden. Het stof bleek voor een belangrijk deel uit $(NH_4)_2 SO_4$ en $(NH_4) HSO_4$ te bestaan. Van het stof bezat 25% (m/m) een deeltjesgrootte kleiner dan $1\mu m$. Uit de ovenlichamen lekten op sommige plaatsen ovengassen weg.

[14] (1976) Ergebnisse von Emissionsmessungen an Anlagen der keramischen Industrie und Vergleich mit Genehmigungsbedingungen

Gilbert, T., Rheinisch-Westfälischer Technischer Überwachungsverein e.V.
Essen, B.R.D.

De auteur bericht over de resultaten van emissiemetingen in de schoorsteengassen van circa honderd steenovens in de Bondsrepubliek en vergelijkt deze met de bestaande wettelijke bepalingen. Voor wat betreft de emissie werd gevonden, dat de F^- -concentratie in de schoorsteengassen bij 96% van de ovens varieert tussen 1 en 150 mg/m^3 (i.n.d.). Bij 54% van de ovens is de F^- -concentratie lager dan 60 mg/m^3 (i.n.d.) en bij 44% van de ovens lager dan 30 mg/m^3 . De getalwaarden hebben betrekking op gasvormige fluoriden in schoorsteengassen met 3% CO_2 (V/V_d). Afgeleid kan worden, dat de gemiddelde F^- -concentratie circa 54 mg/m^3 (i.n.d.), 3% CO_2) bedraagt.

[15] (1977) Erfahrungen mit Emissionsmessungen in der keramischen Industrie

Jepsen, K., Schmidt, E., Institut für Ziegelforschung Essen e.V. B.R.D.

De auteurs geven resultaten van fluoride-bepalingen aan grofkeramische producten in gebakken en ongebakken toestand (bijlage 01). De gegevens blijken bij navraag betrekking te hebben op producten uit ongeveer 100 ovens in de Bondsrepubliek Duitsland.

In doorsnee worden in het ongebakken materiaal 670 en in het gebakken materiaal 300 mg F^- per kg gegloeide massa aangetroffen. De gemiddelde fluorideafgifte tijdens het bakproces bedraagt derhalve 370 mg/kg, dat is 55 % van de ingevoerde hoeveelheid fluoride. Van geval tot geval varieert de relatieve afgifte echter tussen praktisch 0% en bijna 100%.

Uit de tekst blijkt, dat de schrijvers de mening zijn toegedaan, dat de fluorideafgifte van het materiaal in het algemeen geheel via de schoorsteen in gasvormige toestand wordt geëmitteerd. Uit een gepresenteerde grafiek kan de relatie tussen de fluorideafgifte van het produkt en de in doorsnee aangetroffen fluorideconcentratie in de schoorsteengassen worden afgeleid (bijlage 02). Voor de per kg gebakken produkt af te voeren hoeveelheid schoorsteengas blijkt een gemiddelde waarde van $6,67 \text{ m}^3/\text{kg}$ (i.n.d.) gekozen te zijn.

De schrijvers vermelden, dat zowel de fluoridebepalingen in het materiaal als in de schoorsteengassen aanvankelijk weinig nauwkeurig waren, doch dat men thans de analysetechnieken zover heeft ontwikkeld, dat aan de reproduceerbaarheid en de betrouwbaarheid van de uitkomsten niet meer behoefte te worden getwijfeld.

Voor de materiaalanalyse wordt het monster door pyrohydrolyse ontsloten. De F^- -bepaling geschiedt colorimetrisch. Ook andere niet nader omschreven ontsluitings- en analysemethoden zouden echter reproduceerbare en juiste resultaten kunnen opleveren.

De emissiemeting vindt thans plaats overeenkomstig:

"V.D.I. 2470, Blatt 1, Messung gasförmiger Emissionen, Messen gasförmiger Fluorverbindungen, Absorptionsverfahren.

V.D.I.-Verlag GmbH Düsseldorf (1975)"

De schrijvers melden, zonder in details te treden, dat de fluorideafgifte van het produkt tijdens het bakproces in verscheidene gevallen in haar geheel als emissie werd teruggevonden.

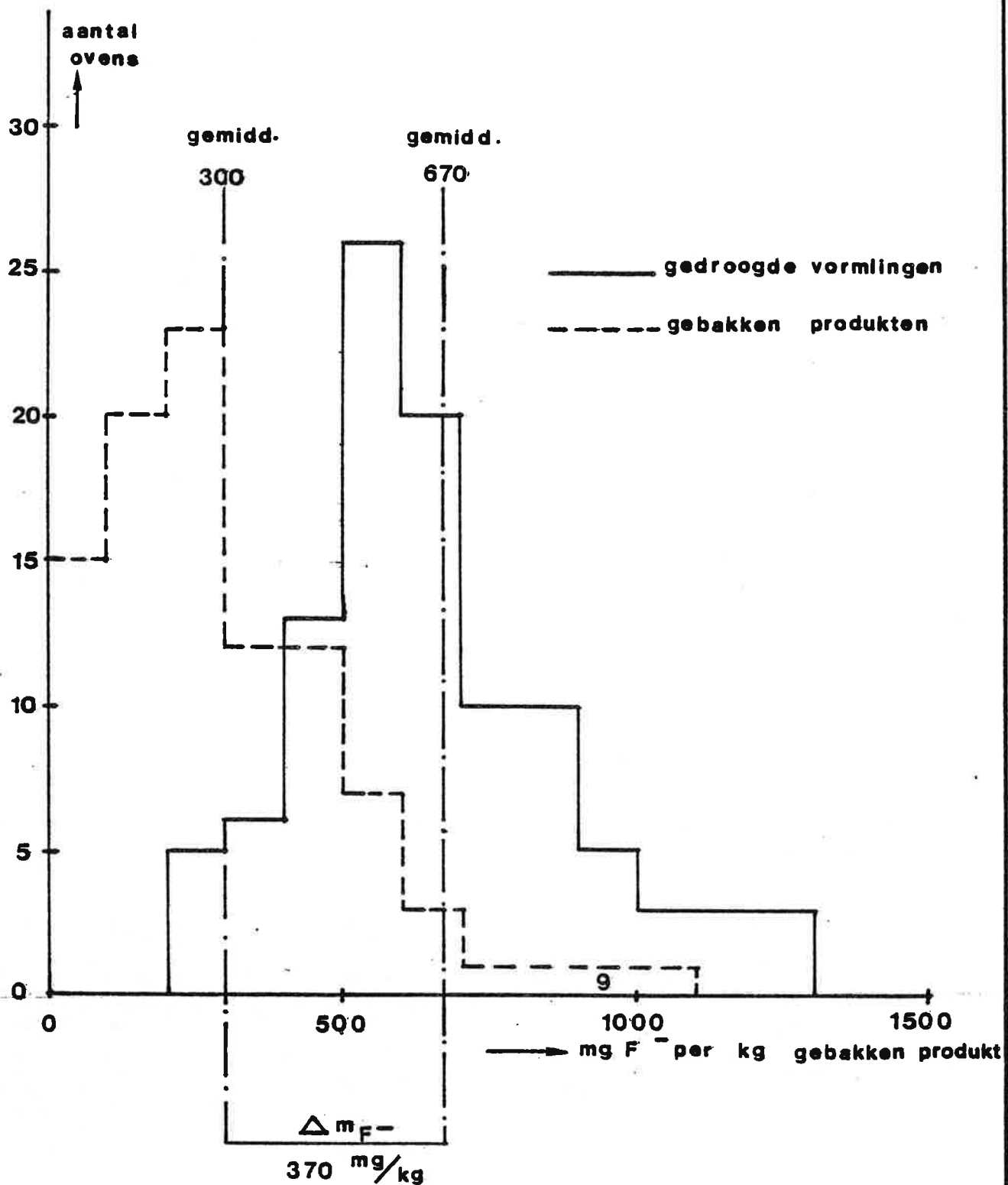
Verder wordt gewezen op de betekenis van de fluoridenkringloop voor de emissie, op het emissieverlagend effect van kalk, alsmede op de emissieverhogende effecten van zwaveloxyden en waterdamp in de ovengassen.

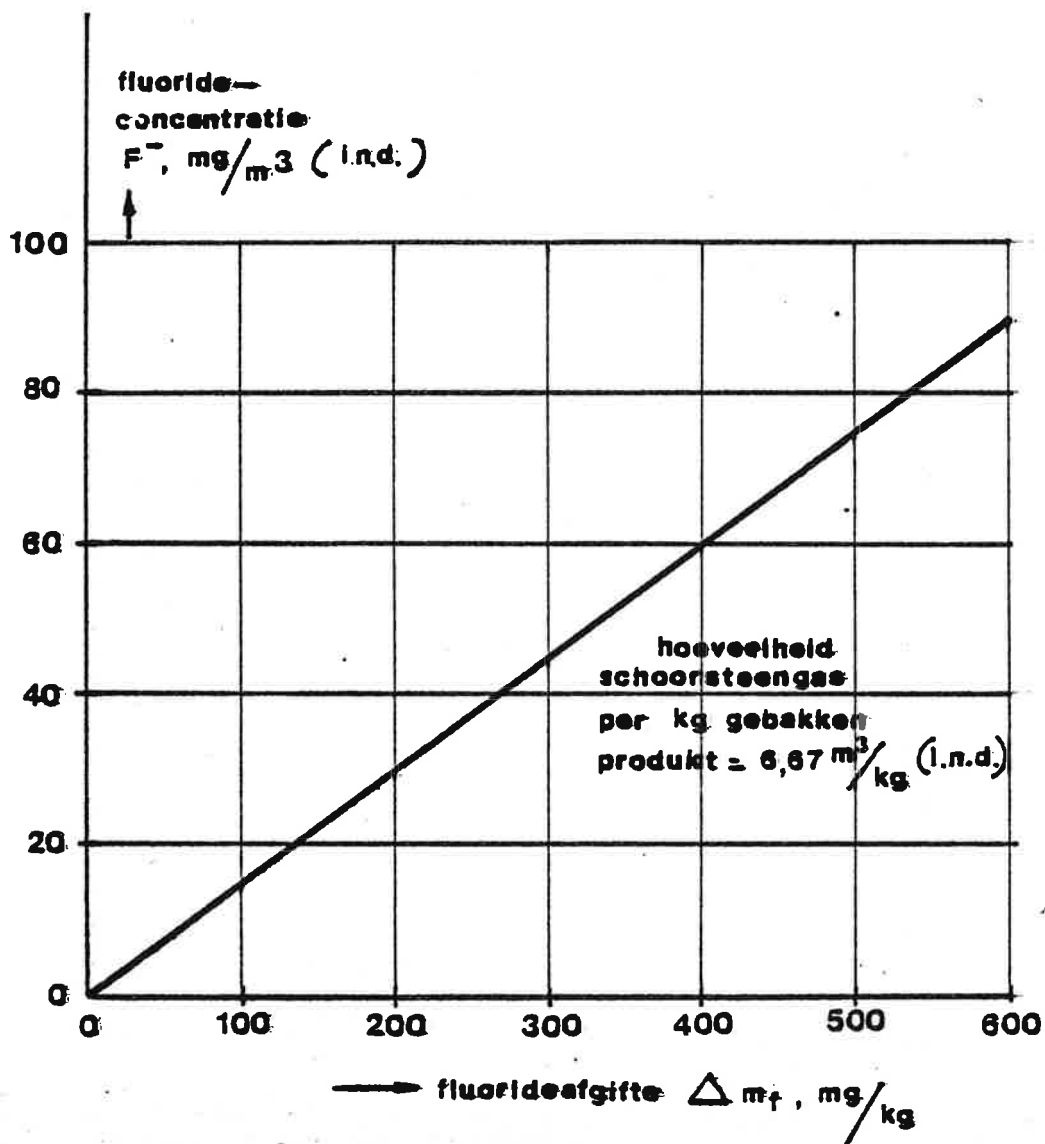
De invloed van waterdamp wordt aan de hand van resultaten van laboratoriumproeven gedemonstreerd.

[16] (1977) Fluorid-Emissionen aus Anlagen zum Brennen keramischer Erzeugnisse

Bernert, J., Schubert, P., Institut für gewerbliche Wasserwirtschaft und Luftreinhalung e.V. Köln, B.R.D.

De auteurs onderzochten de F^- -emissie van periodieke wagenovens waarin elektrische isolatoren worden gebakken. Zij constateerden, dat de F^- -emissie van $850^{\circ}C$ af sterk toeneemt en een maximum bereikt tussen 950 en $1000^{\circ}C$. De totaal geëmitteerde hoeveelheid blijkt sterk afhankelijk te zijn van de tijdsduur van de warmtebehandeling boven $850^{\circ}C$. Zij stelden vast, dat de geëmitteerde stof slechts weinig F^- bevatte. Bij stofconcentraties in het rookgas tussen 5 en 24 mg/m^3 (i.n.d.) werd voor de aan stof gebonden fluoriden $< < 0,1$ tot $1,0 \text{ mg } F^-$ per m^3 rookgas gevonden.





relatie tussen de fluorideafgifte van het produkt tijdens het bakproces en de fluorideconcentratie in de schoorsteengassen volgens Jepsen en Schmidt [16 (1977)]

CTI - TNO
 doss: 4005
 dat: 771201bijl02

gemiddelde SO_2 concentratie in rookgasen $500 \text{ mg/m}^3 \text{ SO}_2$
max. 2000 mg/m^3 .

gemiddelde massief rookf. debiet $3,3 \text{ m}^3/\text{kg}$.

Per kg product gemidd.: $3,3 \times 500 = \underline{1650 \text{ mg/kg product.}}$

Spec. brandstof verbruik: $2,0 \text{ MJ/kg product.}$

Hoekwaarde ruwe olie: $40,5 \text{ MJ/kg olie.}$

massief brandstofverbruik: $\frac{2}{40,5} = \underline{0,0494 \text{ kg olie/kg product.}}$

Per kg olie dus: $\frac{1650}{0,0494} = \underline{33400 \text{ mg SO}_2}$.

lim product. in Nederland $150 \text{ mg/kg product.}$

per kg olie $\frac{150}{0,0494} = 3036 \text{ mg/kg olie.}$

$\sim \underline{30.000 \text{ mg SO}_2}$