

EMISSIE VAN FLUORIDEN IN DE
KERAMISCHE INDUSTRIE

DEEL II

NEDERLANDSE ONDERZOEKINGEN 1972-1977

door

J.H. van der Velden

nijverheidsorganisatie



postbus 342
7300 AH apeldoorn

bezoekadres
laan van westenenk 501

telex 49095 tnoap
telefoon 055 - 77 33 44

Bestemd voor :

- De Nederlandse Grofkeramische Industrie
- De Werkgroep Baksteen van de Stuurgroep Emissiefactoren,
Postbus 342,
APELDOORN

Ref. no. : 77-014267

Dossier no. : 8711-4005

Datum : 18 december 1977

„Voor de rechten en verplichtingen van de opdrachtgever met betrekking tot de inhoud van dit rapport wordt verwezen naar de Algemene Voorwaarden van TNO".

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotocopie, microfilm of op welke andere wijze ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO. TNO aanvaardt geen enkele aansprakelijkheid met betrekking tot de inhoud en/of de vorm van deze uitgave.

INHOUD

	blz.
SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. DE FLUORIDEAFGIFTE BIJ HET BAKPROCES VAN KLEIPRODUKTEN (TNO 1972)	5
3. EMISSIEMETINGEN IN DE SCHOORSTEENGASSEN VAN VIER CONTINUE STEENOVENS (TNO 1976)	7
4. RINGONDERZOEK BETREFFENDE DE FLUORIDEBEPALING IN KLEIPRODUKTEN (TNO 1977)	10
5. DE INVLOED VAN BAKTEMPERATUUR EN AANHOUDTIJD BIJ DIE TEMPERATUUR OP DE FLUORIDEAFGIFTE (TNO 1977)	12
6. DE RELATIE TUSSEN HET FLUORIDEGEHALTE EN HET LEEMGEHALTE VAN NEDERLANDSE KLEIEN (TNO 1977)	13
7. EMISSIEONDERZOEK VAN HET TECHNISCH CENTRUM VOOR DE GROFKERAMISCHE INDUSTRIE (1972 - 1977)	15
8. ALGEMENE CONCLUSIES	18

Bijlage 01 t/m 08

SAMENVATTING

Er wordt een overzicht geboden van de resultaten van Nederlandse onderzoeken naar de emissie van fluorverbindingen door de grofkeramische industrie. Verder treft men een samenvatting aan van de resultaten van een ringonderzoek met betrekking tot de fluoridebepaling in kleiprodukten. Er wordt tevens gerapporteerd over de uitworp van enige andere luchtverontreinigende stoffen door continue steenovens.

Het betreft onderzoeken, die door TNO en door een centraal laboratorium van de betreffende industrietak in de periode 1972-1977 werden verricht.

1. INLEIDING

Het onderzoek naar de uitworp van luchtverontreinigende stoffen door ovens voor het bakken van grofkeramische produkten kwam in 1972 op bescheiden schaal op gang.

Het werd uitgevoerd onder auspiciën van de baksteen- en dakpannenindustrie. Zowel het Centraal Technisch Instituut TNO, als de Technische Centra in de industrie werden bij dit onderzoek betrokken. De aandacht werd vooral gericht op de uitworp van fluorverbindingen. Onder meer werd nagegaan, in hoeverre de fluorideafgifte van het produkt bij het bakproces een bruikbare maatstaf zou kunnen zijn voor de emissie van gasvormige fluorverbindingen via de ovenschoorsteen.

De in dit kader aan de werkgroep Grofkeramiek van het CTI-TNO opgedragen werkzaamheden betroffen:

- in 1972, een onderzoek naar de fluorideafgifte van kleiprodukten bij het bakproces.
- 1976, emissiemetingen in de schoorsteengassen van vier steenovens.
- in 1977, een ringonderzoek betreffende de fluoridebepaling in kleiprodukten; een onderzoek naar de invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd bij die temperatuur op de fluorideafgifte; een onderzoek naar de relatie tussen leemgehalte van de klei en fluoridegehalte, alsmede het samenstellen van een literatuuroverzicht inzake de emissie van fluoriden in de keramische industrie.

Door het Technisch Centrum voor de Grofkeramische Industrie te Arnhem werden in de bedoelde periode op ongeveer 25 ovens onderzoekingen verricht naar de uitworp van vaste stoffen, fluor-, zwavel- en stikstofverbindingen.

De resultaten van de aangeduide onderzoekingen worden in het navolgende in beknopte vorm weergegeven en besproken.

2. DE FLUORIDEAFGIFTE BIJ HET BAKPROCES VAN KLEIPRODUKTEN (TNO-1972)

2.1 Inleiding

In 1972 werd in monsters ongebakken en gebakken produkt afkomstig van een tiental grofkeramische bedrijven het fluoridegehalte bepaald.

Het betrof één bedrijf in Groningen, drie fabrieken in Gelderland, twee in Noord-Brabant en vier in Limburg. Het onderzoek werd opgezet door de werkgroep Grofkeramiek van het CTI-TNO. De fluorideanalyses werden uitgevoerd door het Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO te Delft (IMG-TNO). De fluoridegehalten van zowel de ongebakken als de gebakken kleimonsters werden betrokken op de massa van de klei in gebakken toestand en uitgedrukt in mg F⁻ per kg.

2.2 Resultaten

Het gemiddelde F⁻-gehalte van de 10 monsters ongebakken klei was 388 mg/kg, grenzen 242-509 mg/kg. Voor het F⁻-gehalte van de monsters gebakken produkt werd gemiddeld gevonden 71 mg/kg, grenzen 0-206 mg/kg.

De gemiddelde fluorideafgifte Δm_f was derhalve $388-71 = 317$ mg/kg.

De relatieve fluorideafgifte, dat is de fluorideafgifte in procenten van het oorspronkelijke fluoridegehalte, varieerde tussen 40 en 100% en bedroeg gemiddeld ruim 80%.

2.3 Opmerkingen

- a) Vorenstaande getalwaarden mogen uiteraard niet als gewogen gemiddelden geldend voor de hele Nederlandse keramische industrie worden beschouwd.
- b) Over de betrouwbaarheid van de analyse-uitkomsten was ten tijde van het onderzoek betrekkelijk weinig bekend. Men schatte deze op +/- 10%.
- c) Er mag niet à priori worden verondersteld, dat de fluorideafgifte van het produkt, afgezien van de betrouwbaarheid van de metingen, gelijk is aan de massieke emissie van gasvormige fluoriden via de schoorsteen. Men denke in dit verband bijvoorbeeld aan een mogelijke emissie van vaste fluorverbindingen of aan een opeenhoping daarvan binnen het systeem. Ook een absorptie van fluoriden door het ovenlichaam via temperatuur-

diffusie gevolgd door chemische binding is geenszins uitgesloten. Voorts zal een deel van de fluoriden via lekken en andere openingen in het systeem afgevoerd worden.

- d) In de Duitse vakliteratuur (zie Deel I) treft men voor de gemiddelde relatieve fluorideafgifte waarden aan die variëren tussen 16 en 55%. In dit licht bezien is de gevonden waarde van ruim 80% wel erg hoog.

3. EMISSIEMETINGEN IN DE SCHOORSTEENGASSEN VAN VIER CONTINUE STEENOVENS (TNO 1976)

3.1 Inleiding

In 1976 werden emissiemetingen verricht in de schoorsteengassen van vier continue steenovens, te weten een vlamoven en een tunneloven in Midden-Nederland, een zig-zag-oven in Noord-Nederland en een tunneloven in Zuid-Nederland. Elke meting strekte zich uit over een periode van een etmaal. Het onderzoek had niet alleen betrekking op de emissie van fluorverbindingen. Ook de uitworp van CO , NO_x , C_xH_y , SO_x , Cl^- en vaste stoffen werd gemeten. De waarnemingen werden voor wat betreft de uitworp van CO , NO_x en C_xH_y gereslateerd aan het brandstofverbruik van de oven en voor wat betreft SO_x , Cl^- en F^- aan de massastroom van het produkt. De verwerkte grondstoffen alsmede de bedrijfsomstandigheden van de bemeaten ovens werden gekarakteriseerd. Vanzelfsprekend werd ook de fluorideafgifte van de produkten vastgesteld.

Bij de tunneloven in Midden-Nederland werden tevens emissiemetingen verricht in de luchtstroom, die voor koeling van de ophangconstructie van het hangdek had gediend en ten dele ook direct uit de koelzone van de oven was afgezogen. Bij het onderzoek waren betrokken:

- voor de meting ter plaatse:
 - de werkgroep Verbranding en Emissie, afdeling
 - Warmte- en Koudetechniek, MT-TNO/CTI
- voor het onderzoek van getrokken monsters:
 - a) het Analytisch Laboratorium, MT-TNO te Apeldoorn
 - b) het Analytisch Laboratorium, afdeling Buitenlucht, IMG-TNO te Delft
- voor aanvullende gegevens en assistentie:
 - a) de directie, de bedrijfsleiding en het personeel van de betreffende fabrieken
 - b) de Technische Centra van de industrie
- voor de coördinatie en aanvullend werk:
 - de werkgroep Grofkeramiek, afdeling
 - Warmte- en Koudetechniek, MT-TNO/CTI.

3.2 Resultaten

De resultaten van het onderzoek zijn weergegeven in de bijlagen 01 tot en met 04. De toegepaste meetmethoden zijn in bijlage 08 aangeduid.

Op bijlage 01 vindt men onder meer informatie over de verwerkte grondstoffen en over de fluorideafgifte van het produkt in de vier ovens.

Bijlage 02 geeft de resultaten van de emissiemetingen in de schoorsteengassen weer.

Zowel de concentraties van de componenten als de emissies betrokken op het brandstofverbruik of de massastroom van het produkt zijn aangegeven.

De emissies per tijdseenheid kunnen met behulp van de gegevens in de kop van de tabel worden uitgerekend. De fluorideemissie werd op twee manieren gemeten, namelijk met midget-impingers en met een registrerende meter. Van fabriek 0609 zijn de vieruurgemiddelden volgens beide meetmethoden in de grafiek op bijlage 03 uitgezet.

In bijlage 04 treft men de resultaten aan van de emissiemetingen in de van tunneloven 0622 afgezogen koellucht.

3.3 Opmerkingen

a) Bij vergelijking van de fluorideemissies op bijlage 02 met de gegevens over de fluorideafgifte in bijlage 01 valt op, dat de massieke schoorsteenemissie slechts een fractie is van de fluorideafgifte van het produkt. Op fabriek 0616 wordt nog het grootste deel van de fluorideafgifte in de schoorsteengassen teruggevonden, namelijk 60%.

b) Uit de grafiek op bijlage 03 blijkt dat de fluoride-emissie op de vlamoven 0609 sterk varieert en dat bovendien de twee meetmethoden tot sterk verschillende uitkomsten leiden.

Een zelfde verschijnsel werd ook bij de andere ovens waargenomen, zij het, dat de variaties met de tijd van de F^- -emissie bij de tunnelovens kleiner waren dan bij de continue kamerovens. Dit laatste is op grond van de in sterke mate chargegewijze warmtebehandeling in de kamerovens overigens begrijpelijk.

c) Het fluoridegehalte in het stof dat met de schoorsteengassen wordt afgevoerd blijkt gering te zijn. Alleen oven 0525 is wat dit betreft een uitschieter.

d) De fluoride-emissie van oven 0622 blijkt uitermate klein te zijn. Waarschijnlijk dient dit mede te worden toegeschreven aan het hoge kalkgehalte van de grondstof (zie Deel I).

Overigens blijkt uit de emissiecijfers van de afgezogen koellucht wel, dat ook langs deze weg fluorverbindingen worden afgevoerd.

e) Wanneer men de meetresultaten met betrekking tot de fluorafgifte en fluor-emissie overziet, is enige twijfel aan de betrouwbaarheid van de meetresultaten zeker gerechtvaardigd. Met nadruk zij opgemerkt, dat van de chemische samenstelling van de geëmitteerde fluorverbindingen niets met zekerheid bekend is.

4. RINGONDERZOEK BETREFFENDE DE FLUORIDEBEPALING IN KLEIPRODUKTEN (TNO 1977)

4.1 Inleiding

Naar aanleiding van de bevindingen bij het emissie-onderzoek werd tot een ringonderzoek inzake de fluoridebepaling in kleiprodukten besloten, teneinde de betrouwbaarheid van de analyse te testen en zo mogelijk te verbeteren. Het ringonderzoek werd uitgevoerd met klei, gedroogd halffabrikaat en gebakken produkt van de reeds bij het emissieonderzoek betrokken fabriek 0609, alsmede met een speciaal bereid standaardmonster met een F^- -gehalte van 5500 mg/kg.

Aan het ringonderzoek werd deelgenomen door:

MT: het analytisch laboratorium van MT-TNO te Apeldoorn (voorschrift V1)

MG: het analytisch laboratorium van IMG-TNO te Delft (voorschriften V2 en V4)

VM: het Vening Meinesz laboratorium voor geofysica en geochemie van de R.U. te Utrecht (voorschrift V3)

TG: het laboratorium van het Technisch Centrum voor de Grofkeramische Industrie te Arnhem (voorschrift V5).

De laboratoria pasten in principe dezelfde analysemethode toe. Zij bepaalden de fluorideconcentratie met de ion-selectieve electrode.

MT, MG en TG ontsloten het monster met NaOH, VM deed dat met Na_2CO_3 . MG paste bovendien nog ontsluiting door pyrohydrolyse toe.

4.2 Resultaten

De resultaten van het ringonderzoek zijn voor wat betreft de laboratoria MT, MG en VM in bijlage 05 opgenomen. De cijfers spreken voor zichzelf.

4.3 Opmerkingen

- a) Het ringonderzoek toont aan, dat de fluoridebepaling in kleiprodukten voorsnóg tot weinig betrouwbare resultaten leidt. Ook de analyseresultaten van TG bekrachtigden deze conclusie.
- b) Het analytisch laboratorium MT lijkt op grond van de analyseresultaten van het standaardmonster nog de meest juiste uitkomsten te verkrijgen.

Toch is ook bij dit laboratorium de reproduceerbaarheid van de analyse-resultaten slecht. Het gebruik van het verschil van gevonden fluoridegehalten in ongebakken en gebakken produkt is alleen al uit dien hoofde een onbetrouwbare maatstaf voor de F-emissie.

- c) Indien het door MG met voorschrift 2 gevonden lage fluoridegehalte in het gebakken produkt in werkelijkheid hoger zou zijn, zou dit, voor zover deze fout als regel optreedt, wel kunnen verklaren, waarom bij het emissie-onderzoek zo'n groot verschil tussen fluorideafgifte en schoorsteenemissie werd gevonden. Overigens staat ook de juistheid van de emissiecijfers niet geheel vast (bijlage 03).
- d) Toepassing van een ontsluiting van de monsters door pyrohydrolyse geeft bij MG (voorschrift 4) sterk variërende uitkomsten.
- e) Naar aanleiding van de uitkomsten van het ringonderzoek zijn door MT voorstellen gedaan voor voortgezet onderzoek, met het doel de betrouwbaarheid van de fluoridebepaling in kleiprodukten te verbeteren.

5. DE INVLOED VAN BAKTEMPERATUUR EN AANHOUDTIJD BIJ DIE TEMPERATUUR OP DE FLUORIDEAFGIFTE (TNO 1977)

5.1 Inleiding

Proefblokjes klei van fabriek 0609 (bijlage 01), werden in een periodieke elektrische laboratoriumoven onder verschillend gekozen regimes gebakken. In bijlage 06 zijn de gegevens over de gebruikte klei en de gekozen bakomstandigheden vermeld. De baktemperatuur werd gevarieerd tussen 1060 en 1100°C, de aanhoudtijd bij 1060°C tussen 4 en 64 uren.

Zowel van het ongebakken materiaal als van de gebakken proefblokjes werden de fluoridegehalten steeds in duplo vastgesteld (MT, voorschrift 1).

Ook werd de lineaire bakrimp bepaald.

5.2 Resultaten

De resultaten van de proefjes zijn opgenomen in bijlage 06. Naarmate baktemperatuur hoger en de aanhoudtijd langer wordt gekozen, is de fluorideafgifte Δm_f groter. De relatieve fluorideafgifte varieert tussen 60 en 90%.

5.3 Opmerkingen

- a) De proefresultaten bevestigen de in de literatuur met betrekking tot het onderwerp gedane uitspraken.
- b) Bij de interpretatie van de resultaten mag niet uit het oog worden verloren, dat het hier bakprocessen van vrijstaande kleine proefstukken in een elektrisch gestookte periodieke oven betrof. De fluorideafgifte in met brandstof gestookte continue ovens is hiermee niet vergelijkbaar. In een continue oven ontwikkelt zich een fluorkringloop, is de ovenatmosfeer anders samengesteld en is ook de zetwijze van de produkten in de ovenruimte afwijkend. In de literatuur wordt de invloed van deze factoren op de F^- -afgifte beschreven.

6. DE RELATIE TUSSEN HET FLUORIDEGEHALTE EN HET LEEMGEHALTE VAN NEDERLANDSE KLEIEN (TNO 1977)

6.1 Inleiding

In de literatuur vindt men aanwijzingen, dat het fluoridegehalte van een klei hoger is, naarmate het een hoger percentage illitische kleimineralen bevat. Dit was aanleiding na te gaan, of er enige relatie aantoonbaar zou zijn tussen de korrelfractie $< 10 \mu\text{m}$ (leemgehalte) van Nederlandse kleien en het fluoridegehalte.

Het onderzoek werd met reeds beschikbare gegevens uitgevoerd. Onder die gegevens bevonden zich zowel fluoridegehalten bepaald door het laboratorium van MG, als door het laboratorium van MT. Door toepassing van een toeslag van ruim 10% op de analyse-uitkomsten van MG werd een voorlopige gelijksoortigheid van de analysegegevens nagestreefd (zie hoofdstuk 4 en bijlage 05, kolom "gedroogde vormlingen", voorschriften 1 en 2).

6.2 Resultaten

Het resultaat van een vergelijking van de leemgehalten van de in de Nederlandse grofkeramische industrie frequent gebruikte jonge rivier- en zee kleien en magere lösslemen met hun fluoridegehalten is in de grafiek op bijlage 07 weergegeven.

Globaal blijkt, dat het fluoridegehalte van de bedoelde kleien toeneemt als het leemgehalte stijgt. Andere kleitypen, zoals bijvoorbeeld de pliocene klei van fabriek 0616 (bijlage 01), vallen voor wat het F^- -gehalte betreft geheel buiten het aangegeven verloop.

6.3 Opmerkingen

a) In de Nederlandse grofkeramische industrie worden overwegend jonge rivier- en zee kleien verwerkt. Het gewogen gemiddelde leemgehalte van alle verwerkte kleien zal waarschijnlijk rond 40% zijn. Hiervan uitgaande bedraagt het gewogen gemiddelde fluoridegehalte (bepaald volgens voorschrift 1):

410 mg F^- per kg klei (betrokken op de massa in gegloeide toestand).

- b) Het fluoridegehalte in de gebakken klei behoeft geen relatie met het leemgehalte te vertonen. Andere factoren, zoals kalkgehalte van de grondstof en bakomstandigheden, spelen daarvoor, zoals uit eigen onderzoek en uit de literatuur blijkt, een te grote rol.

7. EMISSIEONDERZOEK VAN HET TECHNISCH CENTRUM VOOR DE GROFKERAMISCHE INDUSTRIE (1972 - 1977)

7.1 Inleiding

Het Technisch Centrum voor de Grofkeramische industrie, heeft in de afgelopen jaren op uitgebreide schaal onderzoek verricht naar de uitworp van vaste stoffen, fluor-, zwavel- en stikstofverbindingen op de bij dit centrum aangesloten grofkeramische bedrijven.

De belangrijkste resultaten van dat onderzoek, dat betrekking had op ongeveer 25 fabrieken, zijn hieronder samengevat. Ze zijn afgeleid uit een rapport van Ing. L.S. de Jonge, d.d. maart 1977, waarin deze zijn bevindingen met betrekking tot de emissie van luchtverontreinigende stoffen door continue ovens in de grofkeramische industrie weergeeft en bespreekt.

7.2 Emissie van fluorverbindingen

Voor de fluoridegehalten van ongebakken en gebakken klei vindt De Jonge de volgende waarden (24 fabrieken):

F^- -gehalte van ongebakken klei, gemidd. 500 mg/kg (330-660)

F^- -gehalte van gebakken klei, gemidd. 260 mg/kg --

fluorideafgifte Δm_f 240 mg/kg

De relatieve fluorideafgifte bedraagt gemiddeld ron 50% en varieert tussen 10% en 90%.

Bij het emissieonderzoek ontdekte De Jonge, dat als regel een deel van de fluor- en zwavelverbindingen niet via de schoorsteen, doch via de warme-luchtafzuiging van de oven ontwijkt.

Uit een beperkt aantal waarnemingen blijkt, dat de fluorideafgifte van het produkt Δm_f globaal genomen voor 65% in gasvormige toestand en voor 15% in vaste toestand via de schoorsteen ontwijkt. Via de warmeluchtafzuiging in de koelzone wordt in doorsnee 10% afgevoerd in welk geval een restpost van 10% overblijft. De genoemde posten variëren overigens sterk.

7.3 Emissie van zwavelverbindingen

Uit de onderzoeken van De Jonge blijkt, dat het S-gehalte in Nederlandse kleien meestal lager ligt dan 1000 mg S per kg. Wanneer de kleien met een extreem hoog S-gehalte buiten beschouwing gelaten worden geldt:

voor ongebakken klei, S gemidd. 460 mg/kg (240-990)

voor gebakken klei, S gemidd. 280 mg/kg

De S afgifte, Δm_s gemidd. 180 mg/kg

De getalwaarden zijn betrokken op de gegloeide massa. De relatieve S-afgifte varieert tussen 13 en 67% en bedraagt gemiddeld rond 40%.

Uit een beperkt aantal waarnemingen blijkt, dat van de S-afgifte Δm_s , globaal 60% in gasvormige toestand en ongeveer 15% in vaste toestand via de schoorsteen wordt afgevoerd.

Via de warmeluchtafzuiging in de koelzone ontwijkt circa 10%. De restpost is dan 15%. Ook voor de zwavelemissie geldt, dat de verschillende posten van geval tot geval sterk variëren.

7.4 Uitworp van NO_x

Voor de NO_x-concentratie in de schoorsteengassen vindt De Jonge op 24 fabrieken een concentratie tussen 5 en 90 mg/m³, gemiddeld 30 mg/m³ (i.n.d.). (NO_x wordt uitgedrukt als NO₂).

7.5 Uitworp van stof

Voor de stofconcentratie in de schoorsteengassen worden waarden gevonden, die tussen 5 en 50 mg/m³ liggen. De gemiddelde stofconcentratie bedraagt rond 20 mg/m³ (i.n.d.).

7.6 Opmerkingen

- a) Over de betrouwbaarheid van de meetresultaten is weinig bekend. Ook ten aanzien van de door het Technisch Centrum uitgevoerde metingen lijkt enige twijfel op dit punt gerechtvaardigd.
- b) Bij vergelijking van de individuele meetresultaten van het Technisch Centrum met die van de emissiemetingen van TNO aan vier steenovens valt het volgende op:

- b.1 De getalwaarden voor de massieke gasvormige fluoride-emissie via de schoorsteen vertonen wat de spreiding betreft een zelfde beeld.
- b.2 Uitsluitend bij fabriek 0525 vindt TNO een massieke emissie via de schoorsteen van vaste fluorverbindingen (26 mg/kg), die wat orde van grootte betreft overeenkomt met de hoge getalwaarden, die door het Technisch Centrum als regel worden geconstateerd.
- b.3 De stofconcentraties in de schoorsteengassen zijn wat orde van grootte betreft gelijk.
- b.4 De NO_x -concentratie, die TNO gemiddeld op vier fabrieken aantreft (75 mg/m^3) is veel hoger dan de gemiddelde concentratie die het Technisch Centrum op 24 fabrieken vindt, n.l. 30 mg/m^3 .
- b.5 De SO_x -concentraties in de schoorsteengassen vertonen wat de spreiding betreft een zelfde beeld.
- b.6 Voor de fluoridegehalten in het ongebakken en in het gebakken produkt vindt het Technisch Centrum gemiddeld hogere getalwaarden dan TNO. (Bij het ringonderzoek bleken deze echter lager uit te vallen).
- b.7 Voor een vergelijking van de fluoride-emissie via de warmeluchtafzuiging van de ovens ontbreekt voldoende vergelijkingsmateriaal.

8. ALGEMENE CONCLUSIES

1. Het onderzoek heeft een inzicht gegeven in de grote verschillen, die van fabriek tot fabriek worden aangetroffen in de fluorideafgifte van de produkten en in de emissie van fluorverbindingen. De samenstelling van die fluorverbindingen kon overigens niet worden geanalyseerd.
2. Het onderzoek heeft de variatie aangetoond die zich, ook in de tijd gezien, in de uitwerp van fluorverbindingen kan voordoen.
3. Het onderzoek heeft het inzicht verruimd in het complexe karakter van de fluorbalans van een oven en doen inzien dat de grootte van de verschillende posten op die balans door een groot aantal ten dele nog onvoldoende bekende factoren wordt bepaald.
4. Het verrichte onderzoek heeft onzekerheid doen ontstaan met betrekking tot de betrouwbaarheid van de meting van fluorideconcentraties in gasstromen van steenovens. Opheffing van die onzekerheid is een absolute voorwaarde voor enig verder onderzoek naar fluoride-emissies op steenovens.
5. Het onderzoek heeft aangetoond, dat de huidige bepalingsmethoden van het fluoridegehalte in kleiprodukten onvoldoende nauwkeurig zijn om als basis te dienen voor het vaststellen van het fluorideverlies tijdens het bakproces. Het uitwerken en standaardiseren van een betrouwbare analyse-methode is dringend gewenst.

fabriek nr →		0609	0525	0616	0622
soort grondstof.		jonge rivierklei	jonge zeeklei	pliocene klei	jonge rivierklei
vindplaats van grondstof.		Midden - Ned.	Noord - Ned.	Zuid - Ned.	Midden - Ned.
gefabricceerd produkt		metselbaksteen	metselbaksteen	metselbaksteen	metselbaksteen
vormgevingsmachine		vormbakpers	strengpers	vormbakpers	strengpers
oventype		vlamoven	zigzagoven	tunneloven	tunneloven
baktemperatuur, °C		1065	1030	1090	1045
karakteristiek van de grondstof.		% (m/m _d)	% (m/m _d)	% (m/m _d)	% (m/m _d)
korrelfractie < 10 μm		37	59	45	42
Fe ₂ O ₃		4,0	5,6	0,6	4,1
CaO (uit carbonaat)		4,7	0,5	2,9	10,6
humus		1,1	1,6	1,0	1,0
gloeiverlies		8,5	6,0	6,1	12,1
fluoride gehalte F ⁻		mg/kg (m/m _g)	mg/kg (m/m _g)	mg/kg (m/m _g)	mg/kg (m/m _g)
F ⁻ in halffabrikaat	V2	404	532	234	364
F ⁻ in produkt	V2	40	30	40	220
fluoride afgifte, Δm _F	V2	364	502	194	144
relatieve fluoride afgifte, %		90	94	83	40

(m) = massa; (m_d) = massa van gedroogd monster; (m_g) = massa van gegloeid monster

Fabriek nr →	0609	0525	0616	0622
oventype	vlamoven	zigzagoven	tunneloven	tunneloven
productietempo, kg/h	7997	6336	2320	9556
brandstofsoort	Ned. aardgas	Ned. aardgas	Ned. aardgas	Ned. aardgas
mass. brandst. verbr., m ³ /kg (i.n.)	0,091	0,068	0,109	0,074
mass. schoorst.g.deb., m ³ /kg (i.n.d.)	5,93	5,48	11,29	2,85
CO ₂ -schoorst.gas, % (V/V _d)	2,4	1,3	1,4	3,9
H ₂ O-schoorst.gas, % (V/V _d)	4,4	3,9	1,5	7,0
temp. schoorst.gas, °C	190	80	139	210

Gasvormige emissie (gerelateerd aan brandstof- verbruik)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³
CO	V/11	125	8150	175	14100	187	19370	175	6740
NO _x (als NO ₂)	V/12	111	7230	39	3140	105	10880	47	1810
C _x H _y (als CH ₄)	V/13	16	1040	4	322	12	1240	48	1849

Gasvormige emissie (gerelateerd aan massa-stroom van produkt)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg
SO _x (als SO ₂)	V/14	14	84	50	268	22	250	6	17
Cl ⁻	V/15	13	78	9	49	27	302	16	46
F ⁻ (m.i.)	V/16	29	171	25	137	7	78	4,1	12
F ⁻ (r.m)	V/17	21	124	28	155	10	112	2,4	7

Emissie van vaste stof (gerelateerd aan massa-stroom van produkt)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg
stof (totaal)	V/18	21	125	18	98	16	180	1,9	5,4
Cl ⁻		<0,06	<0,4	1	6	<0,01	<0,2	0,03	0,07
F ⁻		0,06	0,4	5	26	0,05	0,5	0,02	0,05

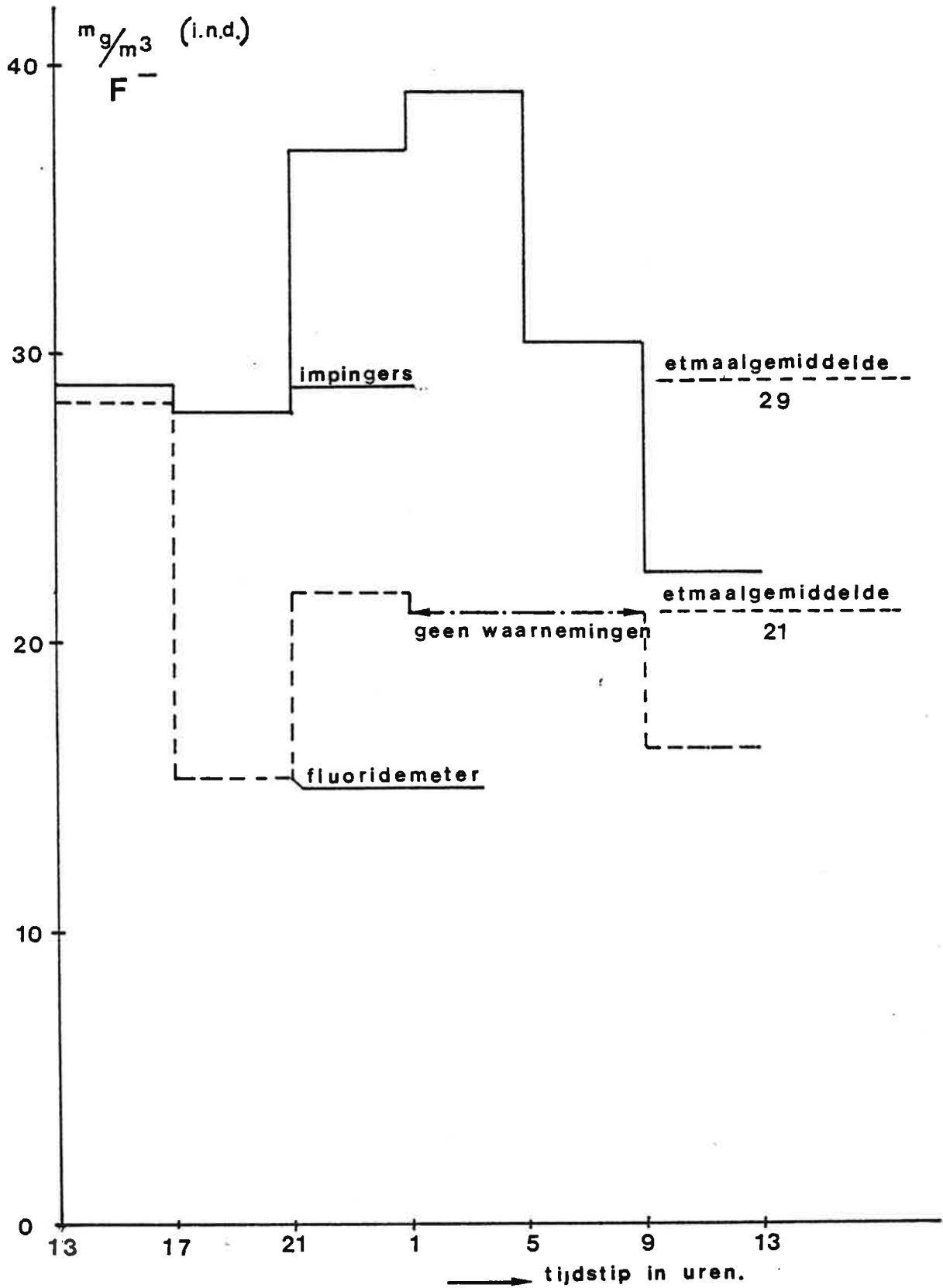
ρ_B = massa-concentratie ; i.n. = in normaaltoestand ; i.n.d. = in normaaltoestand, droog

F_b = massa-stroom per m³ (i.n.) aardgas ; F_p = massa-stroom per kg gebakken produkt

(m.i.) = midget-impingers (r.m) = registrerende meting.

ETMAALGEMIDDELDEN VAN CONCENTRATIES EN EMISSIEFACTOREN
VAN COMPONENTEN VAN HET SCHOORSTEENGAS VAN VIER
STEENOVENS (1976)

C.T.I. TNO
doss: 4005
dat: 771122. bijl: 02



vieruurgemiddelden van gemeten fluorconcentraties in de schoorsteengassen van een vlamoven op fabriek 0609 (1976) bij regelmatige vuurvoortgang

CTI - TNO
doss : 4005
dat: 771122 bijl: 03

Fabriek nr. →		0622 schoorsteengas	0622 koellucht ¹⁾		
Oventype		tunneloven	tunneloven		
produktietempo, kg/h		9556	9556		
brandstofsoort		Ned. aardgas	Ned. aardgas		
mass. brandstofverbruik, m ³ /kg (i.n.)		0,074	0,074		
mass. debiet v. gassen, m ³ /kg (i.n.d.)		2,85	2,70		
CO ₂ in gassen, % (V/V _d)		3,9	0,2		
H ₂ O in gassen, % (V/V _d)		7,0	2,0		
temp. v. afgevoerde gassen, °C		210	215		
gasvormige emissie (gerelateerd aan brandstof- verbruik)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _b mg/m ³
CO	V11	175	6740	0	0
NO _x (als NO ₂)	V12	47	1810	14	500
C _x H _y (als CH ₄)	V13	48	1849	8	280
gasvormige emissie (gerelateerd aan massa-stroom van produkt)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg
SO _x (als SO ₂)	V14	6	17	6	16
Cl ⁻	V15	16	46	23	62
F ⁻ (m.i.)	V16	4,1	12	3	8
F ⁻ (r.m.)	V17	2,4	7	1,8	5
emissie van vaste stof (gerelateerd aan massa-stroom van produkt)		ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg	ρ_B (i.n.d.) mg/m ³	F _p mg/kg
stof (totaal)		1,9	5,4	1,5	4,0
Cl ⁻		0,03	0,07	0,02	0,04
F ⁻		0,02	0,05	0,01	0,03

¹⁾ uit hangdek en uit oven

ρ_B = massaconcentratie; i.n. = in normaaltoestand; i.n.d. = in normaaltoestand, droog.

F_b = massa-stroom per m³ (i.n.) aardgas; F_p = massa-stroom per kg gebakken produkt

(m.i.) = midjet-impingers (r.m.) = registrerende meting.

uitworp van een tunneloven met de schoorsteen-
gassen en met de afgezogen koellucht (1976)

C.T.1. TNO
doss: 4005
dat. 771125 bijl.: 04

Fluoridegehalte in mg/kg, betrokken op de gegloeide massa
(gloeiverlies = 10,4 % (m/m_d))

LAB./ voor- schrift.	klei 0609 (1977)	gedroogde vormling 0609 (1977)	gebakken steen 0609 (1977)	synthetische standaard F = 5500 mg/kg
MT/V ₁	400 2(380-410)	360 3(360-380)	130 4(100-170)	5100 4(5000-5300)
MG/V ₂	n.b.	320 3(290-350)	50 3(50-50)	4600 2(4600-4700)
VM/V ₃	n.b.	320 2(310-320)	140 2(140-150)	3700 2(3700-3700)
MG/V ₄	n.b.	490 3(400-560)	70 3(60-70)	n.b.

opmerkingen:

- F van de synthetische standaard is niet betrokken op gegloeide massa
- 2(380-410) betekent: 2 analyses met uitkomsten van 380 tot 410

Resultaten van een ringonderzoek inzake
de fluoride bepaling in kleiprodukten

C.T. I. TNO
doss: 4005
dat: 771122 bijl 05

kleisamenstelling, % (m/m) fabriek 0609 (1977)		bakingomstandigheden van proefblokjes 100 x 50 x 20 mm	
fractie < 10 µm	: 37	oventype	: el. lab. oven
CaO (uit carbonaat)	: 6,5	atmosfeer	: oxiderend
Fe ₂ O ₃	: 4,0	opwarmingsnelheid	: 40°C/h
humus	: 1,3	baktemperatuur, θ	: zie tabellen
gloeiverlies	: 10,4	aanhoudtijd bij θ	: zie tabellen
F ⁻ in gedroogde blokjes, mg/kg: 350 (betrokken op gegloeide massa)		koeltijdsduur	: 16 uren.

(RELATIEVE) FLUORIDEAFGIFTE VAN PROEFBLOKJES, Δm_F

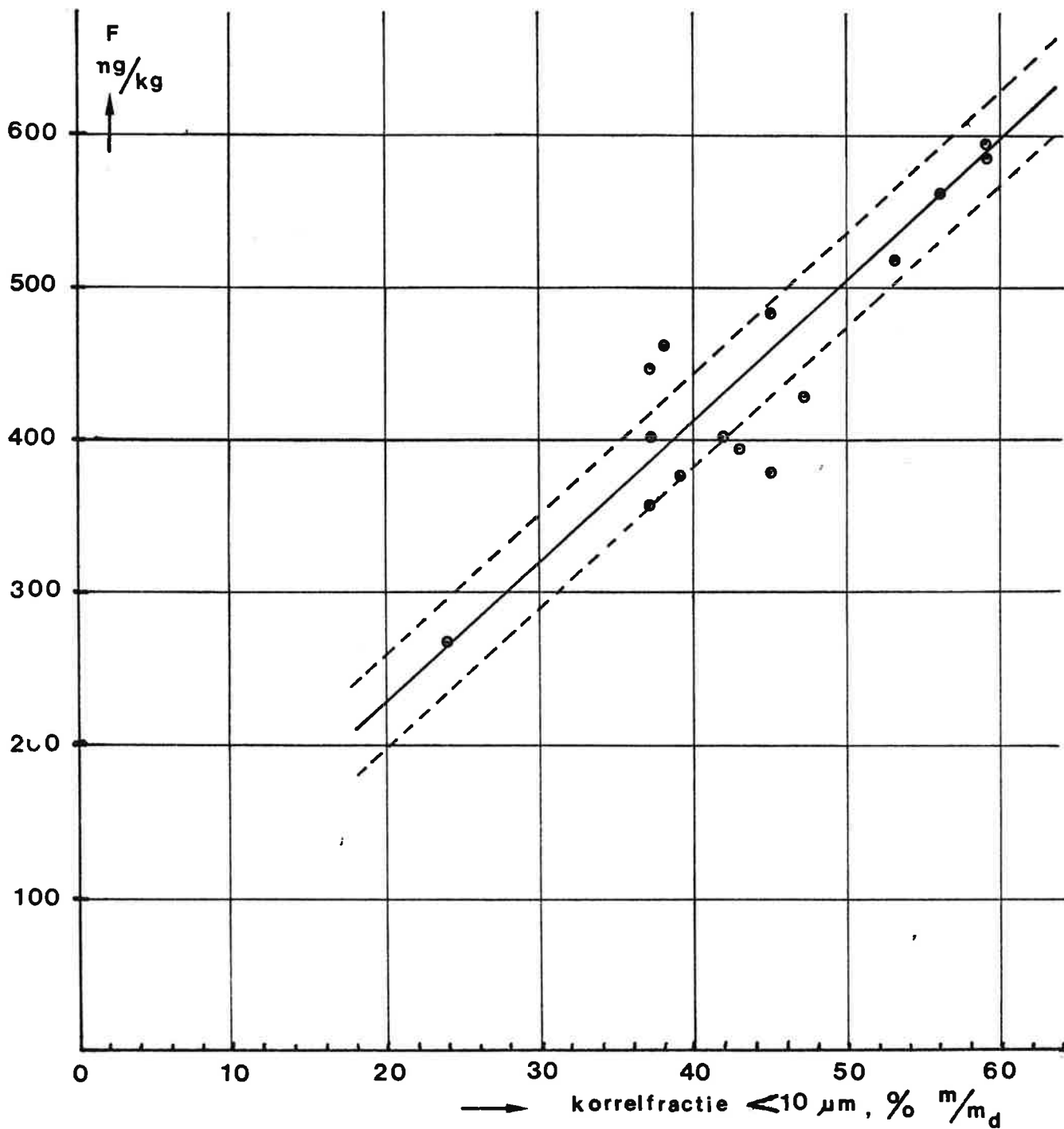
aanhoud- tijd →	4 uren			16 uren			64 uren		
	Δm _F		bak- krimp %	Δm _F		bak- krimp %	Δm _F		bak- krimp %
	mg/kg	%		mg/kg	%		mg/kg	%	
baktem- peratuur θ °C									
1060	210	60	0,2	320	91	2,0	320	91	5,0
1080	210	60	0,5						
1090	250	71	1,0						
1100	270	77	3,8						

Opmerkingen:

- Δm_F is berekend uit de analyseuitkomsten van gedroogde en gebakken proefblokjes
- De analyseuitkomsten zijn gemiddelden van bepalingen in duplo volgens voorschrift 1.

Oriënterend onderzoek naar de invloed van baktemperatuur en aanhoudtijd bij die temperatuur op de fluoride afgifte van proefblokjes

C.T.I. TNO
doss 4005
dat: 771122. bijl: 06



Opm. De massaconcentratie is betrokken op de massa van het gebakken product

BIJLAGE 08

Behoort bij Deel II "Nederlandse onderzoeken"

1972-1977

Meetmethoden bij het emissieonderzoek

- V11 CO:
Registrerende infraroodanalysator
- V12 NO_x:
Registrerende chemie-luminiscent stikstofoxydemeter,
gebouwd volgens TH-Delft/CTI-TNO
- V13 C_xH_y:
Beckman flame ionisation detector (FID)
- V14 SO_x:
Midget-impingers met waterstofperoxyde en met loog,
gevolgd door gravimetrische bepaling volgens NEN, 3130
- V15 Cl⁻:
Midget-impingers met gedestilleerd water,
gevolgd door mercurimetrische bepaling volgens NEN 3130
- V16 F⁻:
Midget-impingers, fotometrische bepaling met lanthaan-
nitraat-alizarinecomplex
- V17 F⁻:
Registrerende meter, met ionselectieve electrode
- V18 Stof
Isokinetische afzuiging op 12 meetpunten, bepaling met
Goldschmidt-stofmeter, met cycloon en dieptefilter.