



CENTRAL TECHNICAL INSTITUTE TNO  
INSTITUT CENTRAL DE TECHNIQUE TNO  
TECHNISCHES ZENTRALINSTITUT TNO

# CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 73-010

File/Dossier: 02-7-40040

## REPORT/RAPPORT/BERICHT

Fluorverbindingen als bijproduct  
in de grofkeramische industrie  
en milieuhygiëne.  
Een oriënterend onderzoek.

door  
Drs. G. A. Boschloo  
en  
J. H. van der Velden

Date/Datum: 31 december 1972  
To/A/An: De Nederlandse Grofkeramische Industrie

This report is not to be published, unless verbatim and unabridged; it may be used for advertising purposes only after written authorisation.  
Request for advice will only be dealt with on condition that the applicant renounces all rights to hold the giver responsible for the contents of the advice given or to be given.

Ce rapport ne doit pas être publié, sauf textuellement et intégralement; il ne pourra être utilisé à des fins publicitaires qu'après autorisation écrite.  
Des demandes d'avis ne seront acceptées qu'à condition que le demandeur renonce à tout droit de mise en cause relatif au contenu de l'avis donné ou encore à donner.

Dieser Bericht darf lediglich wortgetreu und ungekürzt veröffentlicht werden; zu Werbezwecken nur nach schriftlicher Genehmigung.  
Anfragen um Beratung werden nur behandelt unter der Bedingung, dass der Anfrager den Geber des Gutachtens in keinem Fall für den Inhalt haftbar macht.

### Samenvatting.

De resultaten van een aantal Fluorbepalingen aan grofkeramische half-fabrikaten en eindprodukten worden gepresenteerd. Uit deze gegevens volgt hoeveel Fluor(verbindingen) per kilogram verwerkte klei wordt geproduceerd. Deze hoeveelheid blijkt afhankelijk van de verwerkte kleisoort sterk te variëren. De schoorsteenuitworp aan Fluor (verbindingen) zal maximaal gelijk zijn aan de totale hoeveelheid geproduceerde Fluor(verbindingen).

In een afzonderlijk hoofdstuk wordt besproken aan welke voorwaarden minimaal zou moeten worden voldaan om te bereiken dat een gegeven maximaal toelaatbare waarde voor de concentratie van Fluor(verbindingen) bij de grond, nergens wordt overschreden tengevolge van een gegeven ontwerp van Fluor(verbindingen). Het blijkt dat de schoorsteenhoogte de belangrijkste parameter is. Daarna volgt de temperatuur van de uitworp.

INHOUD.

Blz.

Samenvatting	2
1. Doel van het onderzoek.	4
2. Methode van onderzoek.	4
3. Uitvoering van het onderzoek.	4
4. Codering van de monsters.	5
5. Analyseresultaten.	5
6. Bespreking van de analyseresultaten.	6
7. Maatregelen ter vermindering van de milieubelasting.	6
Literatuur.	11

### 1. DOEL VAN HET ONDERZOEK.

Het onderzoek had ten doel enig inzicht te verkrijgen in de grootte van de fluoruitworp van oveninstallaties in de grofkeramische industrie en tevens in de hoogte van de schoorsteen die nodig zou zijn om onder bijna alle omstandigheden de nog juist acceptabele fluorconcentraties aan de grond niet te overschrijden.

### 2. METHODE VAN ONDERZOEK.

De basisgegevens voor een berekening van de fluoruitworp werden ontleend aan metingen van het fluorgehalte in halffabrikaten en in eindprodukten.

Daarbij werd eenvoudigheidshalve verondersteld, dat de hoeveelheid fluor die tijdens het bakproces in de oven uit de kleiprodukten wordt verwijderd, in haar geheel in gasvormige toestand via de schoorsteen van de oven wordt afgevoerd.

De algemene geldigheid van deze veronderstelling staat niet vast. Sommige onderzoekers hebben lagere hoeveelheden fluor in de schoorsteengassen aangetroffen, dan op grond van verschilmetingen aan het produkt zouden mogen worden verwacht. Deze onderzoekers, waaronder het "Ziegelforschungsinstitut" in Essen (B. R. D.) menen dat een deel van de fluor op haar weg naar de schoorsteen aan stofdeeltjes wordt gebonden. Een nader onderzoek van het bedoelde verschijnsel verdient aanbeveling.

### 3. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK.

Een aantal door de werkgroep Grofkeramiek geselecteerde Nederlandse grofkeramische bedrijven werd bereid gevonden aan het oriënterend onderzoek mede te werken door beschikbaarstelling van monsters van het gedroogde halffabrikaat en van het gebakken produkt. De monsters werden op aanwijzing van de werkgroep Grofkeramiek door de bedrijven zelf getrokken. De criteria bij de selectie van de bedrijven waren, de topografische ligging van de bedrijven, de aard van de bewerkte klei alsmede de soort vervaardigde produkten.

De ontvangen monsters werden analysegereed gemaakt, waarna ze door het Instituut voor Gezondheidstechniek TNO op fluor werden onderzocht. Van de monsters gedroogd halffabrikaat werden ter karakterisering van de kleigrond bovendien het gloeiverlies bij  $1000^{\circ}\text{C}$  alsmede de granulometrische samenstelling bepaald. De analyseuitkomsten van de fluorbepalingen aan de halffabrikaten werden aan de hand van de gevonden waarden voor het gloeiverlies, uitgedrukt in mg fluor per kg gebakken klei.

#### 4. CODERING VAN DE MONSTERS.

De monsters werden gemerkt met cijfer- en lettergroepen, bestaande uit twee cijfers en twee letters. Het eerste cijfer geeft de provincie van vestiging van het bedrijf aan, dat monsters ter beschikking stelde.

- 1= provincie Groningen.  
 2= provincie Gelderland.  
 3= provincie Noord-Brabant.  
 4= provincie Limburg.

Het tweede cijfer is een fabrieksvolnummer. De letters geven de soort produkten aan die werden onderzocht.

HO = holle bouwstenen  
 ME = metselbakstenen

DA = dakpannen  
 GR = gresbuizen

#### 5. ANALYSERESULTATEN.

Het oriënterend onderzoek leverde de in tabel 1. vermelde analyseresultaten op. De getalwaarden in de kolom maximum fluoruitworp in mg F per kg gebakken klei zijn de verschillen in fluorgehalte in ongebakken en gebakken produkten.

De aanduiding "maximum" fluoruitworp is gebruikt om aan te geven dat de "werkelijke" fluoruitworp in gasvormige toestand van de schoorsteen als gevolg van een nader te onderzoeken mogelijke binding van fluor op haar weg naar de schoorsteen lager zou kunnen zijn.

Code nummer	granulometrische samenstelling in gew. % v. d. droge klei			gloeiverlies in gew. % v. d. droge klei	fluorgehalte in mg F per kg gebakken klei		"maximum" fluoruitworp in mg F per kg gebakken klei
	>125 $\mu$ m	<10 $\mu$ m	<2 $\mu$ m		halfFabr.	gebakken produkt	
1.1 HO	1	56	42	6,7	509	206	303
2.1 ME	26	59	42	8,1	538	29	509
2.2 ME	20	38	21	10,2	418	48	370
2.3 ME	15	39	24	11,7	334	195	138
3.1 ME	9	25	15	3,6	359	1	358
3.2 ME	12	43	27	6,4	358	6	352
4.1 DA	4	53	35	6,4	471	107	364
4.2 GR	25	45	33	4,8	263	77	186
4.3 ME	9	24	17	5,0	242	37	205
4.4 ME	6	47	32	6,5	388	0	388

Tabel 1.

## 6. BESPREKING VAN DE ANALYSERESULTATEN.

De analyseresultaten tonen aan dat in de Nederlandse grofkeramische industrie gebruikte kleisoorten aanzienlijke verschillen vertonen in het fluor-gehalte. Bovendien valt op, dat het in het gebakken produkt achterblijvende fluorgehalte sterk varieert.

De oorzaak hiervan dient vermoedelijk gezocht worden in de verschillen in baktemperatuur en sintertijdsduur op de betreffende bedrijven, eventueel in combinatie met verschillen in mineralogische opbouw van de onderzochte kleisoorten.

De "maximum" fluoruitworp blijkt bij de onderzochte kleien te variëren tussen 139 en 509 mg F per kg gebakken klei. Het is weinig zinvol uit de verkregen analyseresultaten een gemiddelde waarde te berekenen, aangezien een dergelijke gemiddelde waarde geenszins als een "gewogen" gemiddelde werkelijke fluoruitworp per kg gebakken klei in de Nederlandse grofkeramische industrie zou mogen worden beschouwd.

## 7. MAATREGELLEN TER VERMINDERING VAN DE MILIEUBELASTING.

De beste maatregelen ter vermindering van de verontreiniging van water, bodem en lucht met afvalstoffen zijn die waardoor minder afvalstoffen (per eenheidsprodukt) worden geproduceerd door verandering van de productiemethode (inclusief de grondstofkeuze) of zelfs door fabricage van een vervangend produkt.

De op één na beste soort maatregelen zijn die, waarbij de geproduceerde afvalstoffen worden verzameld waarna deze stoffen voor onbepaalde tijd worden opgeslagen of (gedeeltelijk) kunnen dienen als grondstof voor een ander produkt.

Minimaal zullen echter zodanige maatregelen moeten worden genomen dat bij (continue) lozing van afvalstoffen in water, bodem of lucht onder alle omstandigheden de concentratie van deze stoffen in het leefmilieu nergens boven een maximaal toelaatbaar geachte waarde zullen stijgen. Een willekeurige combinatie van hierboven aangeduide maatregelen is natuurlijk mogelijk en meestal gewenst. Een bespreking van de eerste twee genoemde benaderingswijzen valt buiten het kader van dit oriënterend onderzoek.

Voor zover bekend bestaan er voor lozing van fluor(verbindingen) in de atmosfeer geen algemeen geldende normen voor maximale emissiewaarden. Hetzelfde geldt voor de maximaal toelaatbare concentraties van fluorverbindingen die, hoe dan ook ergens in het leefmilieu (bij de grond) optredend, het gevolg zijn van lozingen in de atmosfeer.

Ook is niet bekend op welke termijn in Nederland hiervoor normen zullen worden gesteld.

Aan de andere kant is bekend dat fluor en fluorverbindingen zelfs in zeer geringe concentratie ernstige schade toebrengen aan het leefmilieu. Vandaar dat zich problemen op het gebied van milieu-hygiëne voordoen in de omgeving van een plaats waar, continu, niet onaanzienlijke hoeveelheden fluorverbindingen worden geloosd in de atmosfeer zoals bijvoorbeeld bij de fabricage van aluminium, kunstmest en keramische producten. In het geval van een geïsoleerde ligging van zo'n industrie zal bij een eventuele fluorschade in haar omgeving gemakkelijk aangetoond kunnen worden dat zij de veroorzaker is en kan zij op grond daarvan aansprakelijk worden gesteld.

In het hierna volgende zal getracht worden kwalitatief en kwantitatief inzicht te verkrijgen in de problematiek van het lozen van fluorverbindingen in de atmosfeer via schoorstenen door grofkeramische industriën in relatie tot het aspect van milieu-hygiëne. Daartoe zullen na enige algemene beschouwingen bij wijze van voorbeeld de resultaten worden besproken van schoorsteenhoogteberekeningen volgens de methode van Concauwé.

Om te beginnen moet erop gewezen worden dat de uitmonding van een schoorsteen zich altijd op een hoogte dient te bevinden die minstens ca. tweemaal zo groot is als de hoogte van omliggende gebouwen en andere grote obstakels inclusief het gebouw waarop de schoorsteen zich eventueel bevindt. Dit is nodig, omdat er bij de omstroming van gebouwen door wind een gebied met wervels ontstaat dat tot meer dan tweemaal de hoogte van het betreffende gebouw kan reiken. Door de wervels wordt eventueel in dat gebied uitgeblazen rook zeer snel en nog vrijwel onverdund naar de grond getransporteerd. In dat geval zullen dus bij de grond in de nabije omgeving van de schoorsteen in het algemeen veel te hoge fluorconcentraties voorkomen. Om precies vast te stellen hoe hoog minimaal een schoorsteen moet zijn, opdat de rook niet door wervels maar beneden wordt gebracht is een eenvoudige modelproef in een windtunnel nodig.

Voor de hierna volgende berekening van de minimale schoorsteenhoogte is echter steeds verondersteld dat uit de schoorsteen stromende rookgassen zich buiten de invloedssfeer bevinden van het door wervels gestoorde gebied, dat gevormd wordt door omliggende gebouwen of andere grote obstakels. Men spreekt in dat geval van een "vrije" schoorsteen.

De onder deze veronderstelling berekende minimale hoogte van een schoorsteen kan lager zijn dan nodig is om haar als "vrije" schoorsteen te kunnen beschouwen. In dat geval wordt de benodigde schoorsteenhoogte dus bepaald door de hoogte van de omliggende grote obstakels.

Bij de berekening van de minimaal gewenste schoorsteenhoogte is natuurlijk verondersteld dat geen andere giftige componenten in de uitworp dan fluor die hoogte bepalen. Verder is er ook vanuitgegaan, dat de schoorsteen-uitworp gedurende meerdere uren redelijk constant is. (continue ovens);

Onder bovenstaande veronderstelling kan een semi-empirische berekeningsmethode van Concauwé(1) worden toegepast.

Bijgegeven:

$Q_p$	(kg/sec)	=	uitworp van fluor.
$Q_v$	(m <sup>3</sup> /sec)	=	uitworp van rookgassen omgerekend naar standaard omgevingsdruk en temperatuur.
$\Delta T$	(°K)	=	temperatuurverschil tussen de rookgassen en de omgevingslucht.
$C_z/C_y$		=	verhouding van de verticale en de horizontale dispersieconstanten van de atmosfeer, welke afhangt van de stabiliteit van de atmosfeer;

volgt dan uit de formules van Concauwé een minimale schoorsteenhoogte  $h$  (m) waarvoor geldt dat bij iedere windsnelheid halfuurgemiddelde fluorconcentratie bij de grond t. g. v. de uitworp overal kleiner zijn dan  $C_{crit}$ . Voor  $C_z/C_y$  is in de rekenvoorbeelden  $C_z/C_y = 0,7$  aangenomen, hetgeen betekent dat in het merendeel van de voorkomende meteorologische omstandigheden de aldus berekende schoorsteenhoogte zal voldoen. Voor  $C_{crit}$  is een waarde van  $C_{crit} = 3 \times 10^{-3}$  ppm aangenomen zoals in Noord Rhein- Westfalen (West-Duitsland) in een wet op de luchtverontreiniging wordt gehanteerd sinds 1964. In tabel 1 zijn nu de resultaten gegeven van toepassingen van de Concauwé formules met voornoemde waarden van  $C_z/C_y$  en  $C_{crit}$  op enkele willekeurige schoorsteenuitworpen. De daarbij aangenomen combinaties van eigenschappen van die uitworpen, namelijk van  $Q_p$ ,  $Q_v$  en  $\Delta T$ , kunnen redelijk representatief worden geacht voor normaal voorkomende combinaties bij grofkeramische industrieën. Dit kan worden nagegaan met behulp van produktiegegevens en de in tabel 1 gepresenteerde resultaten van fluorgehalte analyses.



Voorbeeld no.	A	B	$Q_p$	C	$Q_v$	$\Delta T$	$C_{crit}$	h
	tonnen produkt week	kg fluor kg produkt	kg fluor sec	$\frac{m^3 \text{ rook-gas}}{kg \text{ produkt}}$	$\frac{m^2 \text{ rook-gas}}{sec}$	$^{\circ}C$	ppm	m
1	800	$10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	2,5	3,3	150	$3 \times 10^{-3}$	10
2	"	$2 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	"	"	"	"	28,3
3	"	$4 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	"	"	"	"	80
4	1600	$2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	5	6,6	"	"	40
5	800	"	$2,6 \times 10^{-4}$	1,25	1,65	300	"	28,3
6	"	"	$2,6 \times 10^{-4}$	2,5	3,3	250	" <sub>-3</sub>	17
7	1600	"	$5,2 \times 10^{-4}$	5	6,6	150	$6 \times 10^{-3}$	14,1

Tabel 2.

Uit de voorbeelden in tabel 2, blijkt dat de minimaal gewenste schoorsteenhoogte  $h$  meer dan evenredig toeneemt met de uitworp aan fluor  $Q_p$ , indien  $Q_p$  wordt verhoogd door toenemen van de hoeveelheid geproduceerde fluor per kg gebakken klei (B) onder overigens gelijke omstandigheden (vergelijk gevallen 1 en 2). Evenzo blijkt dat de gewenste schoorsteenhoogte op dezelfde wijze afhangt van de aangenomen waarde voor  $1/C_{crit}$  (vergelijk gevallen 4 en 7)

Bij verhoging van de produktie per week (A) bij konstante levering van fluor per kg produkt (B) zal  $Q_p$  evenredig stijgen, maar bij konstante produktie van rookgasen per kg produkt (C) (gelijke oven kondities doch grotere omvang) zal ook  $Q_v$  evenredig toenemen terwijl  $\Delta T$  konstant blijft, (vergelijk gevallen 2 en 4) Het netto resultaat is dan, dat de gewenste schoorsteenhoogte minder dan evenredig stijgt met de aldus verhoogde  $Q_p$ .

Verder blijkt dat bij konstante fluorproduktie per seconde ( $Q_p$ ) en gelijke  $C_{crit}$  de minimaal gewenste schoorsteenhoogte omgekeerd evenredig is met het produkt van  $Q_v$  en  $T$ . Indien men dus  $Q_v$  verhoogt door bijmenging van koude omgevingslucht, waardoor  $T$  naar evenredigheid daalt, zal de benodigde schoorsteenhoogte dezelfde blijven (vergelijk gevallen 2 en 5).

Het stijgvermogen van de rookpluim wordt blijkbaar nauwelijks verhoogd door vergroting van de rookuittreessnelheid. Dat stijgvermogen neemt echter wel evenredig toe met de warmtestroom van de hete rookgassen, zodat de minimaal gewenste schoorsteenhoogte lager wordt, naarmate hogere oventemperaturen worden toegepast onder overigens gelijke omstandigheden (vergelijk gevallen 2 en 6). In sommige gevallen zou het daarom misschien lonen om te werken met geïsoleerde rookgaskanalen, zodat een groter gedeelte van de geproduceerde warmte via de uitgestoten rookgassen verdwijnt.

Uitdrukkelijk moet erop gewezen worden dat de getallen in tabel 2 alleen tot doel hebben de invloeden van de verschillende parameters op de minimaal benodigde schoorsteenhoogte te illustreren. Bij een andere aanname bijvoorbeeld voor de meteorologische parameters zouden eventueel alle schoorsteenhoogten groter kunnen worden.

LITERATUUR.

1. The calculation of atmospheric dispersion from a stack.

A Concawé publication  
1966

Stichting Concawé  
Gevers Deynootplein 5  
DEN HAAG.