

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Referentienummer 91-261
Dossiernummer 112322-22331
Datum september 1991
NP

Auteur
Ir. J.J.D. van der Steen

Trefwoorden
– inventarisatie
– verwerkingstechnieken
– halogeenkoolwaterstoffen
– afvalstromen

Bestemd voor
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
Directoraat-Generaal Milieubeheer
Postbus 450
2260 MB Leidschendam

Vooraf

De doorlooptijd van het project "Inventarisatie van de verwerkings-technologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen", waarvan onderhavig document het eindrapport is, was mei 1989 tot september 1991. Vanwege deze tijdsduur bestaat de mogelijkheid dat bepaalde gegevens in het rapport niet meer volledig up-to-date zijn.

Ter informatie:

De informatievergaring ten behoeve van de hoofdstukken 2 tot en met 6 van het rapport vond plaats in de periode mei 1989 tot augustus 1990.

De informatievergaring ten behoeve van de hoofdstukken 7 en 8 vond plaats in de periode april 1990 tot januari 1991.

Samenvatting

Het project "Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van HKW-houdende afvalstromen" is uitgevoerd om inzicht te verkrijgen in de technische, economische en milieuhygiënische aspecten van het verwerken van HKW-houdende afvalstoffen met verschillende technieken. Deze studie richtte zich met name op de verwerkingsmogelijkheden van afvalstoffen met een dermate hoog gehalte aan gehalogeneerde koolwaterstoffen dat verbranding (op land of tot voor kort op zee) de enige dan wel belangrijkste verwerkingsoptie is. In de hoofdstukken 2 tot en met 6 (eerste fase van het onderzoek) zijn de resultaten weergegeven van een inventarisatie naar diverse fysische, chemische en thermische technieken.

In hoofdstuk 7 (tweede fase van het onderzoek) zijn de in Nederland vrijkomende HKW-houdende afvalstromen geclusterd in groepen van gelijksoortig afval, waarna deze clusters van afval op basis van technische, economische en milieuhygiënische aspecten zijn getoetst aan een aantal van de belangrijkste verwerkingstechnieken, namelijk:

- * destilleren;
 - ééntraps-destillatie;
 - rectificerende destillatie;
 - gefractioneerde destillatie.
- * verbranden met en zonder hergebruik van zoutzuur
- * katalytisch en thermisch dehalogeneren
- * vergassen
- * ozoniseren.

In hoofdstuk 8 is op basis van de toetsing clusters van afvalstromen versus verwerkingstechnieken een aantal conclusies getrokken. Zo kan worden geconstateerd dat voor het verbranden van geconcentreerde HKW-houdende afvalstromen (60-80 w/w%) de installaties van AVR-Chemie in feite niet geschikt zijn. Technieken gericht op het nuttig toepassen van HKW's in afvalstromen, zoals verbranden met terugwinning van zoutzuur (AKZO), katalytisch en thermisch dehalogeneren zijn, mits de afvalstromen verpompbaar zijn, wel geschikt voor dergelijk geconcentreerd afval.

Gesteld kan worden dat destilleren (hergebruik) qua milieubelasting de meest aantrekkelijke verwerkingstechniek is en tegelijkertijd ook financieel veel voordelen kan bieden, daar de terug te winnen producten een aanzienlijke marktwaarde kunnen vertegenwoordigen. Om de mogelijkheden voor destillatie van HKW-houdende afvalstromen echter optimaal te benutten is "scheiding aan de bron" noodzakelijk.

Inhoudsopgave

Vooraf	2
Samenvatting	3
1 Inleiding	7
2 Fysische technieken	9
2.1 Inleiding	9
2.2 Destillatie	9
2.2.1 Eéntraps-destillatie	11
2.2.2 Dunne-film verdamping	12
2.2.3 Rectificerende en gefractioneerde destillatie	13
2.2.4 Stoomstrippen	14
2.2.5 Emissies	16
2.2.6 Verwerkingskosten	17
2.2.7 Evaluatie	17
2.3 Vloeistof-vloeistof extractie	18
2.3.1 Inleiding	18
2.3.2 Procesbeschrijving	18
2.3.3 Status en prestaties	19
2.3.4 Emissies	20
2.3.5 Verwerkingskosten	20
2.3.6 Evaluatie	21
3 Chemische technieken	22
3.1 Inleiding	22
3.2 Natte lucht oxidatie	22
3.2.1 Inleiding	22
3.2.2 Procesbeschrijving	22
3.2.3 Status en prestaties	24
3.2.4 Emissies	24
3.2.5 Verwerkingskosten	25
3.2.6 Evaluatie	25
3.3 Oxidatie met behulp van ozon en ultraviolet licht	26
3.3.1 Inleiding	26
3.3.2 Procesbeschrijving	26
3.3.3 Status en prestaties	28
3.3.4 Emissies	28
3.3.5 Verwerkingskosten	29
3.3.6 Evaluatie	29
3.4 Katalytisch dehalogeneren	29
3.4.1 Inleiding	29
3.4.2 Procesbeschrijving	30
3.4.3 Status en prestaties	32
3.4.4 Emissies	33
3.4.5 Verwerkingskosten	34
3.4.6 Evaluatie	34

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

4	Verbrandingstechnieken	36
4.1	Inleiding.....	36
4.2	Beschrijving van het verbrandingsproces.....	36
4.3	Vloeistof-injectie verbranding.....	39
4.3.1	Algemene procesbeschrijving	39
4.3.2	Vloeistof-injectie verbranding AKZO Rotterdam.....	40
4.3.3	Voorbeelden vloeistof-injectie verbranding.....	43
4.4	Draaitrommeloven verbranding.....	46
4.4.1	Procesbeschrijving	46
4.4.2	Draaitrommelovens bij AVR-Chemie (procesbeschrijving)	47
4.4.3	Status en prestaties	48
4.4.4	Emissies.....	49
4.4.5	Verwerkingskosten	51
4.4.6	Evaluatie.....	51
4.5	Wervelbed verbranding	52
4.5.1	Procesbeschrijving	52
4.5.2	Status en prestaties	52
4.5.3	Emissies.....	52
4.5.4	Verwerkingskosten	53
4.5.5	Evaluatie.....	53
4.6	Verbranding in cementovens	53
4.6.1	Procesbeschrijving	53
4.6.2	Status en prestaties	54
4.6.3	Emissies.....	54
4.6.4	Verwerkingskosten	54
4.6.5	Evaluatie.....	54
4.7	Verbranden in hoogovens	55
4.7.1	Inleiding	55
4.7.2	Procesbeschrijving	55
4.7.3	Status en prestaties	56
4.7.4	Emissies.....	56
4.7.5	Verwerkingskosten	56
4.7.6	Evaluatie.....	57
5	Thermische technieken	59
5.1	Inleiding.....	59
5.2	Pyrolyse	59
5.2.1	Inleiding	59
5.2.2	Procesbeschrijving	60
5.2.3	Status en prestaties	60
5.2.4	Emissies.....	61
5.2.5	Verwerkingskosten	61
5.2.6	Evaluatie.....	61
5.3	Vergassen.....	62
5.3.1	Inleiding	62
5.3.2	Procesbeschrijving (olievergassingsproces).....	62
5.3.3	Emissies.....	64
5.3.4	Verwerkingskosten	64
5.3.5	Evaluatie.....	65

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

5.4	Thermisch dehalogeneren	66
5.4.1	Inleiding	66
5.4.2	Procesbeschrijving	66
5.4.3	Status en prestaties	68
5.4.4	Emissies	69
5.4.5	Verwerkingskosten	69
5.4.6	Evaluatie	69
6	Evaluatie verwerkingstechnieken	71
6.1	Samenvatting informatie van de diverse technieken	71
6.2	Selectie verwerkingstechnieken	71
7	Toetsing HKW-houdende afvalstoffen aan verwerkingstechnieken	72
7.1	Inleiding	72
7.2	Enquetering ontdoeners en clustering HKW-houdende afvalstoffen	72
7.3	Enquetering verwerkers	78
7.3.1	Inleiding	78
7.3.2	Technische haalbaarheid	79
7.3.3	Verwerkingskosten	84
7.3.4	Milieubelasting	96
8	Conclusies	101
8.1	Conclusies - technische aspecten	101
8.2	Conclusies - verwerkingskosten	102
8.3	Conclusies - milieubelasting	103
9	Literatuur	104
10	Verantwoording	107

Figuren 1 t/m 13

1 Inleiding

De halogeenkoolwaterstoffen (HKW's) zijn veelal toxisch en/of slecht afbreekbaar. De productie en het gebruik van deze stoffen veroorzaken emissies naar lucht en water en afvalstoffen, die schadelijk kunnen zijn voor volksgezondheid en milieu.

Halogeenkoolwaterstofprodukten worden vooral toegepast als reinigings- en oplosmiddel. Daarnaast worden deze stoffen als grondstof gebruikt voor de productie van bijvoorbeeld PVC.

In Nederland ontstaan jaarlijks ongeveer 65.000 ton halogeenhoudende afvalstoffen, waarvan circa 35.000 ton wordt verbrand en 6.000 ton wordt gestort op deponeeën [1]; de overige 24.000 ton vrijkomende HKW's wordt hergebruikt dan wel nuttig toegepast. Genoemde tonnages zijn uit 1988, waarbij moet worden opgemerkt dat in deze getallen wel een schatting van de intern verwerkte HKW's is opgenomen, maar dat zij exclusief de hoeveelheden zijn, die in loondestillatie zijn verwerkt. Circa 30.000 ton is aangemeld in het kader van de Wet Chemische Afvalstoffen.

De HKW-afvalstoffen behoren, gezien hun aard en de jaarlijks vrijkomende hoeveelheden, tot de prioritaire afvalstoffen. Het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer wenst derhalve een concreet verwijderingsbeleid voor HKW-houdend afval te hanteren [2].

In het beleid dat de overheid zal gaan voeren met betrekking tot de verwijdering van dit afval, zal de prioriteit liggen op het voorkomen van het ontstaan, hergebruiken of nuttig toepassen van deze afvalstoffen. Ter ondersteuning hiervan heeft in de periode 1987-1988 een strategiebepaling voor de verwijdering van HKW-houdende afvalstoffen plaatsgevonden. Voortvloeiend uit deze strategiebepaling zijn vier projecten gedefinieerd ter voorkoming van het ontstaan van HKW-houdende afvalstoffen en ter bevordering van het hergebruik ervan.

Indien het voorkomen van het afval niet mogelijk is komen hergebruiks- en nuttige toepassingstechnieken (HCl-terugwinning) in aanmerking. Op de laatste plaats moet worden overgegaan tot verbranden van de afvalhalogeenkoolwaterstoffen, terwijl het storten in de toekomst niet meer zal plaatsvinden.

De doelstelling van onderhavige studie, die door IMET-TNO in opdracht van het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer is uitgevoerd, is het verkrijgen van meer inzicht in de milieuhygiënische, economische en technische aspecten van de verschillende technologieën voor de verwerking van HKW-houdende afvalstoffen op basis van thans beschikbare informatie.

Het project richt zich met name op de verwerkingsmogelijkheden van afvalstoffen met een dermate hoog gehalte aan gehalogeneerde koolwaterstoffen dat verbranding op land of, tot voor kort, op zee de enige, dan wel belangrijkste verwerkingsoptie is. Dit houdt in dat verwerkings- en bestrijdingstechnieken, zoals membraan-, adsorptie-, elektrochemische en biologische technieken, die vooral worden toegepast om HKW's uit afgassen en afvalwaterstromen, te verwijderen, in dit project niet of slechts terzijde zullen worden besproken.

In het project is in eerste instantie een inventarisatie uitgevoerd van de technologieën, die kunnen worden toegepast voor de verwerking van HKW-houdende afvalstromen.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

In de hoofdstukken 2 tot en met 6 zijn de resultaten weergegeven van de, uit literatuur en via bezoeken aan bedrijven en onderzoeksinstituten, verkregen informatie ten aanzien van de technische, milieuhygiënische en economische aspecten van de volgende technieken:

- destillatie
- vloeistof-vloeistof extractie
- katalytisch en thermisch dehalogeneren
- verbranden
- pyrolyseren
- vergassen
- ozoniseren
- natte lucht oxidatie.

In deze rapportage zal een selectie worden doorgevoerd ten aanzien van het daadwerkelijk een alternatief voor verbranden (of storten) zijn van iedere techniek.

Met betrekking tot de hoeveelheid beschikbare gegevens van de verschillende technologieën moet worden opgemerkt dat de status ervan varieert van het nog in ontwikkelingsfase verkeren van het proces tot de reeds jarenlange toepassing van, op commerciële schaal, uitgevoerde processen. Daarnaast verschillen de technieken ten aanzien van de te behandelen HKW-houdende afvalstromen soms in sterke mate. Dit is met name van belang voor een eventuele vergelijking van de beschreven emissies en verwerkingskosten van de diverse technieken.

In de tweede fase van het onderzoek (hoofdstuk 7) zijn de in Nederland vrijkomende HKW-houdende afvalstromen in diverse clusters, die representatief zijn voor groepen van gelijksoortig afval, ingedeeld. Hierbij is direct gebruik gemaakt van de beschikbare informatie in de door het RIVM en TNO uitgevoerde studie "Inventarisatie van halogeenkoolwaterstoffen in Nederland" [4], het Meldingenbestand van Chemische Afvalstoffen van 1988 en een enquête uitgevoerd onder ontdoeners van HKW-houdende afvalstromen.

De geselecteerde verwerkingstechnologieën zijn aan deze clusters getoetst onder andere voor wat betreft de technische haalbaarheid, de milieuhygiënische aspecten (emissies) en de verwerkingskosten. De resultaten van deze toetsing zijn in hoofdstuk 7 weergegeven.

2 Fysische technieken

2.1 Inleiding

Fysische technieken, die gebruikt kunnen worden voor de verwerking van halogeenhoudende koolwaterstoffen, zijn:

- destillatie
- vloeistof-vloeistof extractie
- adsorptie (actieve kool en harsen).

Deze verwerkingsprocessen resulteren niet in de destructie van bestanddelen van de te behandelen afvalstroom, maar bieden daarentegen juist mogelijkheden voor het terugwinnen ervan.

Destillatiesystemen zijn voor een belangrijk deel afhankelijk van de vluchtigheid van de te regenereren componenten, hetgeen betekent dat zij vaak worden toegepast voor de verwerking van gehalogeneerde oplosmiddelen, die een relatief laag molecuulgewicht hebben en dus vluchtig zijn.

Vloeistof-vloeistof extractie vindt veel toepassing in de chemische procesindustrie, maar wordt nog relatief weinig gebruikt bij de behandeling van afvalstromen. Deze technologie biedt grote voordelen, indien componenten met dicht bij elkaar liggende kookpunten dienen te worden gescheiden.

Adsorptie aan actieve kool of harsen wordt gewoonlijk gebruikt om kleine hoeveelheden organische verontreiniging uit afvalwaterstromen of afgassen, te verwijderen. Bij de verwerking van waterige afvalstromen wordt in sommige gevallen adsorptie als een voorbehandeling toegepast; een biologische verwerking is dan de volgende stap. Adsorptie zal hier verder niet besproken worden, omdat de techniek vooral voor de behandeling van verdunde waterige afvalstromen wordt toegepast.

Vaak zullen bovenstaande fysische verwerkingsprocessen niet voldoende zijn, waardoor een nabehandeling nog vereist is.

2.2 Destillatie

Destillatie is een scheidingstechniek, waarbij één of meer, meestal geconcentreerde componenten uit een vloeistof worden verdampt. De gevormde damp wordt elders weer tot vloeistof gecondenseerd. Indien de componenten van de oorspronkelijke vloeistof in vluchtigheid verschillen, kan door destillatie in vele gevallen een meer of minder vergaande scheiding tussen deze componenten worden bereikt. Het condensaat zal verrijkt zijn voor wat betreft de component met het laagste kookpunt, terwijl de concentratie van de hoogstkokende component in het destillatie-residu zal zijn toegenomen.

Destillatiesystemen behoren tot één van de volgende categorieën [3]:

- batchgewijze destillatie
- continue destillatie
- batchgewijze fractionatie (gefractioneerde destillatie)
- continue fractionatie (gefractioneerde destillatie).

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Fractionatie verschilt van destillatie door het gebruik van meerdere destillatiestappen in zogenaamde schotel- of gepakte kolommen om zo twee of meer vluchtige componenten uit de te destilleren oplossing in aparte fracties te verkrijgen. Bij batchgewijze destillatie wordt het systeem gevuld met een bepaalde hoeveelheid van een (in dit geval) HKW-houdende afvalstroom en indirect verwarmd met stoom of olie.

Continue destillatie geschiedt op dezelfde wijze als batchgewijze destillatie; behalve dan dat de installatie continu wordt gevoed met de te behandelen stroom en ontdaan van destillatie-residu.

Destillatie wordt soms als vóór- of nabehandeling in andere processen gebruikt. Als voorbeeld kan worden genoemd dat met behulp van destillatie mengsels van organische extractanten en de geëxtraheerde organische componenten (zie "vloeistof-vloeistof extractie") kunnen worden gescheiden.

Destillatiesystemen, die in aanmerking komen voor de zuivering van halogeenhoudende koolwaterstoffen en in Nederland worden toegepast, zijn [4]:

- ééntraps-destillatie
- dunne-filmverdamping
- rectificerende destillatie
- gefractioneerde destillatie
- stoomstrippen.

De keuze van een destillatiesysteem wordt onder meer bepaald door:

- de gewenste zuiverheid:
Indien hoge eisen gesteld worden aan de te bereiken zuiverheid, is het veelal nodig rectificerende destillatie toe te passen. Wanneer de eisen lager zijn komen 'eenvoudiger' destillatiesystemen in aanmerking.
- de hoeveelheid niet te destilleren materiaal in de afvalstroom:
Indien bijvoorbeeld een oplosmiddel vervuild is met een niet-vluchtige olie en/of vaste deeltjes wordt als eerste stap vaak gebruik gemaakt van een dunne-filmverdamer.
- de vluchtigheid van de te winnen HKW's.
- gevaar voor ontleding van de HKW's:
Indien de destillatie bij een verminderde druk plaatsvindt, kan vaak ontleding worden voorkomen, doordat de te destilleren componenten bij een lagere temperatuur verdampen.
- de samenstelling.
- de vorming van azeotropen.

In de volgende paragrafen zullen bovenstaande destillatiesystemen worden beschreven.

2.2.1 Eéntraps-destillatie

2.2.1.1 Procesbeschrijving

Bij deze vorm van destilleren wordt de temperatuur zodanig ingesteld dat de vluchtige component(en) verdampen, waarbij de uit de destillatie-unit opstijgende damp op elk moment van de destillatie in evenwicht is met de kokende vloeistof. Zonder verdere bewerking wordt de damp vervolgens zo volledig mogelijk gecondenseerd. Afhankelijk van het gewenste resultaat levert ééntraps-destillatie alleen goede resultaten op wanneer de te scheiden componenten in de mengsels een voldoende uiteenlopend kookpunt hebben. De zuiverheid van het aldus verkregen destillaat is niet in alle gevallen voldoende voor hergebruik, zodat een tweede behandeling nodig kan zijn.

Leto Recycling B.V. bedrijft de, volgens dit principe, door Leto-Zweden ontwikkelde zogenaamde drumdestillatie-units [5].

De werking van deze units is als volgt: Drums met de te verwerken afvalvloeistoffen worden in een warm waterbad geplaatst (max. circa 80 °C), waardoor de vluchtige component(en) verdampen en na condensatie elders worden opgevangen. Het voordeel van deze eenvoudige manier van destilleren is, dat de te behandelen afvalstroom tot maximaal 70 w/w% aan vaste stof mag bevatten, terwijl het optreden van polymerisatie in de drum geen probleem vormt. Een nadeel van batch-destillatie kan liggen in het feit dat, door de relatief lange verblijftijden van de te destilleren vloeistoffen in de unit, de laatst verdampende componenten, indien deze thermisch instabiel zijn, zouden kunnen ontleden. Nadat de te destilleren componenten uit de drum verdwenen zijn en deze alleen nog niet-destilleerbare componenten (vast materiaal, oliën) bevat, wordt deze in zijn geheel voor verbranding aangeboden aan AVR-Chemie [5].

2.2.1.2 Status en prestaties

Op bovengenoemde wijze worden in deze units voornamelijk de oplosmiddelen 1,1,1-trichloorethaan, methyleenchloride en freon 113 behandeld. Over het algemeen bevatten de te behandelen afvalstromen 30 tot 95% aan HKW's, die zeer zuiver kunnen worden teruggewonnen. Het voorgaande betekent dat op gewichtsbasis het residu, betrokken op de ingangsstroom, kan variëren van 5 tot 70%.

Met deze vorm van destilleren wordt bij Leto Recycling B.V. jaarlijks ca. 800 ton (op basis van 12 uur per dag) aan HKW's verwerkt.

2.2.2 Dunne-film verdamping

2.2.2.1 Procesbeschrijving

Dunne-film verdamping kan worden beschouwd als een bijzondere vorm van ééntraps-destillatie, waarbij de te verwijderen componenten, inclusief water, als een damp uit een oplossing of een slurry (een verpomptbaar vast/vloeistof mengsel) worden verwijderd [6,7]. Door de te behandelen oplossing of slurry als een film over de wand van de verdamper te verdelen onder atmosferische of vacuum condities, wordt de verdamping van de vluchtigste bestanddelen bevorderd.

De afvalstroom wordt door een stelsel van afschraapbladen over de wanden van een cilindrische of taps-toelopende buis verspreid. Door een verwarmde buitenmantel wordt de stroom tot kookpunt verwarmd. De, op deze wijze, uitgevoerde agitatie van het afval lijkt twee voordelen te bieden. Op de eerste plaats wordt voor turbulentie in de vloeistof gezorgd, waardoor de warmte-overdracht van de wand naar de vloeistof en de stofoverdracht van de verdampende componenten naar het oppervlak van de afvalstroom, worden verbeterd. Op de tweede plaats houden de bladen een uniforme vloeistoffilm in stand, waarbij de vloeistof constant in beweging blijft, hetgeen vooral belangrijk is wanneer de afvalstroom visceus is en/of vaste deeltjes bevat. Indien de te verwerken afvalstroom polymeriseert bij hogere temperaturen kunnen er bij deze vorm van destilleren problemen ontstaan.

Afvallen, die bestaan uit reactieve componenten, kunnen over het algemeen niet in conventionele dunne-film verdampers behandeld worden vanwege de hoge temperaturen. Speciaal voor dit doel zijn dunne-film verdampers ontwikkeld waarin het afval slechts een korte verblijftijd in de verdamper behoeft.

2.2.2.2 Status en prestaties

In de meeste gevallen wordt dunne-film verdamping gebruikt voor het verwerken van die afvalstromen met oplosmiddelen, die een voldoende hoog gehalte aan terug te winnen organische componenten bevatten (minimaal 60-70 w/w%). In principe kan deze techniek worden gebruikt bij ingangconcentraties van organische componenten tot 100 w/w%. De afvalstromen worden met dunne-film verdamping behandeld om de oplosmiddelen te scheiden van vaste stoffen en hoogkokende organische componenten (bijvoorbeeld olie). De resterende topfractie wordt vaak nog verder behandeld door destillatie, verwijdering van water enz., voordat van hergebruik sprake kan zijn.

Met de dunne-film verdamper kunnen vloeistoffen en slurries tot een maximum van 20-30 w/w% aan vaste stof, met een maximale grootte van 2,5 mm, worden verwerkt; voorwaarde hierbij is dat het destillatie-residu verpomptbaar blijft [5,23]. Deze destillatie-units worden veelal gebruikt voor het verwerken van brandbare oplosmiddelen (zoals aceton). Naast deze niet-gehalogeneerde organische oplosmiddelen worden in de dunne-film verdamper ook HKW's gedestilleerd, met name trichlooretheen (tri), tetrachlooretheen (per), methyleenchloride en 1,1,1-trichloorethaan.

Het destillatie-residu (gemiddeld 20-50 w/w% van de afvalstroom) van de verwerking van HKW's kan alleen dan als een brandstof toevoeging dienen, wanneer de concentratie aan HKW's lager is dan enkele procenten. In de meeste gevallen echter zal het residu dienen te worden verbrand of afgevoerd naar een deponie. In figuur 1 wordt een schematische weergave van een dunne-film verdamper getoond.

2.2.3 Rectificerende en gefractioneerde destillatie

2.2.3.1 Procesbeschrijving

Bij deze vormen van destillatie bestaan er in de kolom een aantal vloeistof/gas evenwichten. Op ieder punt in de kolom zal damp gedeeltelijk condenseren tot vloeistof, die armer is aan de meest vluchtige component. De verder stijgende damp wordt hierdoor steeds rijker aan de meest vluchtige.

Hoe langer de kolom, des te rijker de topfractie zal zijn aan de meest vluchtige component.

Figuur 2 is een schematische weergave van een continu rectificerende destillatiekolom, waarbij de te behandelen afvalstroom de kolom in het midden binnenkomt. De concentraties van de vluchtigste componenten worden verhoogd in de bovenste sectie van de kolom, terwijl deze in de onderste sectie slechts in geringe concentraties voorkomen. De verdeling van de minst vluchtige componenten in de kolom is juist omgekeerd.

De scheiding kan nog worden verbeterd door een deel van het, na koeling boven in de destillatiekolom, verkregen condensaat terug te voeren. Dit zogenaamde refluxen zorgt ervoor dat het condensaat, in tegenstroom met de nieuw opstijgende damp, naar beneden stroomt. De opstijgende damp heeft een hogere temperatuur dan het neerstromende condensaat, hetgeen tot gevolg heeft, dat de vloeistof warmte opneemt en gedeeltelijk verdampt, waardoor uiteindelijk de vloeistof beneden in de kolom nog rijker aan de minst vluchtige componenten zal worden.

Volgens de boven beschreven uitvoeringsvorm kan zowel de top- als de bodemstroom uit meerdere componenten bestaan. Indien het destillaat in een aantal opeenvolgende fracties wordt opgevangen, spreekt men van 'gefractioneerde' destillatie. De grootte van de kookpuntstrajecten is bepalend voor de zuiverheid van de te verkrijgen fracties.

De destillatiekolommen kunnen zowel in een schotel als een gepakte uitvoering opereren [3].

2.2.3.2 Status en prestaties

Net als dunne-film verdamping kunnen deze vormen van destillatie gebruikt worden om zowel gehalogeneerde (voornamelijk gechloreerde) als niet-gehalogeneerde oplosmiddelen uit een afvalstroom te verwijderen. In principe worden met deze techniek afvalstromen behandeld die voor 10-100 w/w% uit te rug te winnen organische componenten bestaan. Er is een bovengrens voor de hoeveelheid vaste stof in de te behandelen stroom, aangezien de aanwezigheid van teveel vaste stof kan leiden tot verstoppingen in de kolom en de spiralen in de

reboiler. Vaak wordt dan ook vóór een gefractioneerde destillatie eerst gebruik gemaakt van een dunne-film verdamper voor de verwijdering van vaste stoffen.

De zuiverheid van met rectificerende en zeker met gefractioneerde destillatie verkregen HKW's is meestal voldoende voor hergebruik.

Voor het verwerken van vrijkomende HKW-houdende afvalstromen is op dit moment in Nederland nog geen gefractioneerde destillatie-unit in gebruik.

2.2.4 Stoomstrippen

2.2.4.1 Procesbeschrijving

Stoomstrippen is een eenvoudige vorm van destilleren waarbij stoom (110 °C, 1,5 bar overdruk) in de, tot kookpunt verwarmde, afvalstroom wordt geïnjecteerd om zo de vluchtigste componenten uit de afvalstroom te verdrijven.

Stoomdestillatie vindt toepassing voor [3]:

- afvalstromen met relatief kleine hoeveelheden aan vluchtige organische componenten (<10%). Boven deze concentratie is destilleren economischer;
- het afscheiden van organische componenten die een geringe oplosbaarheid in water hebben (beneden 1000 ppm);
- het terugwinnen van componenten die thermisch instabiel zijn of met andere componenten uit de afvalstroom reageren bij kooktemperatuur;
- het terugwinnen van componenten die, zelfs onder lage druk, niet gedestilleerd kunnen worden.

Stoomstrippen kan zowel batchgewijs als continu worden uitgevoerd. De techniek berust vooral op het verlagen van de dampspanning waardoor verdampen wordt bevorderd. De injectie van stoom in de afvalstroom heeft verder tot gevolg dat deze in temperatuur stijgt waardoor laagkokende componenten vervluchtigen; tevens neemt door de toevoer van stoom de turbulentie in de afvalstroom toe, waardoor ook de snelheid van verdampen toeneemt.

Afhankelijk van de waarde van de Henry coëfficiënt kan worden bepaald of stoomstrippen goede mogelijkheden biedt. De Henry coëfficiënt is gedefinieerd als de verdeling van een verbinding tussen de gas- en vloeistoffase, in een evenwichtssituatie, in geval van verdunde oplossingen.

Stoomstrippen biedt goede mogelijkheden voor die organische componenten die ontleden als gevolg van destillatie.

De, na destillatie, gecondenseerde dampen bestaan uit water en de vluchtige organische componenten, in de vorm van een twee fasen mengsel. De organische vloeistof kan worden teruggewonnen voor hergebruik door fasenscheiding. Afhankelijk van de gewenste zuiverheid kan de gedekanteerde organische fractie ofwel direct ofwel na verdere zuivering (drogen of fractioneren) hergebruikt

worden. De resterende waterfase is verontreinigd met organische componenten en zal verder behandeld dienen te worden.

In continu opererende stoomstrippers stroomt de te behandelen afvalstroom van boven naar beneden door de kolom, terwijl de stoom zich juist van beneden naar boven beweegt. In figuur 3 wordt een schematische voorstelling van een continue stoomstripper gegeven. De kolom is zodanig ontworpen dat de warmte-overdracht van de stoom naar de afvalstroom optimaal is en dat er een zekere mate van turbulentie is in de afvalstroom waardoor deze een groot uitwisselend oppervlak heeft. In de kolom bestaan verschillende vloeistof/damp evenwichten, waarbij de relatief hoogste concentraties aan de vluchtigste componenten in de top worden gevonden.

Zowel stoomstrippers als batchgewijs opererende destillatie-units kunnen worden gebruikt om vluchtige organische componenten uit waterige en gemengde organische afvalstromen te verwijderen. Stoomstrippen kan, anders dan de batch destillatie, niet worden toegepast om verschillende organische componenten van elkaar te scheiden. Als de onderlinge scheiding van de organische componenten in de topfractie niet nodig is, valt stoomstrippen te prefereren aangezien aan een dergelijke installatie lagere investeringskosten zijn verbonden en deze daarnaast goedkoper en gemakkelijker is te bedienen. Een bijkomend voordeel is nog, dat er bij het gebruik van stoom geen vervuiling van warmtespiralen in de ketel kan optreden.

Stoomstrippen kan zowel in schotel- als in gepakte kolommen plaatsvinden. Het eerste type vindt echter het meest toepassing, aangezien deze flexibeler is en gemakkelijker schoon te maken, hetgeen vooral een voordeel is indien de te behandelen stromen hoge concentraties aan metalen, vaste stoffen en polymeriseerbaar materiaal bevatten.

Voorbehandelingen van afvalstromen, alvorens deze een stoomstripbehandeling kunnen ondergaan, bestaan uit het reduceren van hoge concentraties aan vluchtige organische componenten, van vaste stoffen en van polymeriseerbaar materiaal. Dit kan worden bewerkstelligd door bijvoorbeeld gebruik te maken van de eerder beschreven ééntreps-destillatie.

Afvalstromen met hoge concentraties aan vluchtige organische componenten kunnen economischer worden voorbehandeld met conventionele destillatieprocessen. De bodemstroom kan vervolgens verder worden behandeld door middel van stoomstrippen.

Nabehandeling is meestal vereist voor zowel de top- als de bodemstroom. Over het algemeen zijn de concentraties aan organische componenten in de bodemstromen door middel van stoomstrippen zodanig te reduceren dat deze voldoen aan de geldende lozingsnormen.

Vanwege economische overwegingen worden echter conventionele afvalwaterbehandelingsmethoden (bv. adsorptie, luchtstrippen, biologische of chemische behandeling) vaker toegepast om de restanten aan organisch materiaal uit de waterige afvalstromen te verwijderen.

Geconcentreerde organische bodemstromen, bijvoorbeeld stromen die hoogkokende of vaste HKW's bevatten, moeten van de gecondenseerde stoom worden gescheiden met behulp van fysische technieken, zoals dekanteren en centrifugeren; afhankelijk van de samenstelling kunnen deze bodemstromen nog worden gerecycled.

De topstroom, die na condensatie uit water en organische vloeistoffen bestaat, kan door bijvoorbeeld dekanteren worden gescheiden, waarna de organische stroom kan worden ontwaterd. Afhankelijk van zijn concentratie aan organische componenten, moet de afgescheiden waterstroom worden nabehandeld.

2.2.4.2 Status en prestaties

Zowel afvalstromen met gehalogeneerde alifatische als aromatische verbindingen kunnen met stoomstrippen worden behandeld [8].

Minder goed te strippen zijn met water mengbare organische vloeistoffen zoals ketonen, alcoholen en gehalogeneerde ethers, terwijl bijvoorbeeld gechloreerde fenolen nauwelijks te strippen zijn.

Stoomstrippen is over het algemeen niet geschikt om die afvalstromen te behandelen, waarin zowel de top- als de bodemfractie na stoomstrippen moeilijk te scheiden zijn van water (zoals alcoholen). De techniek is beter geschikt voor het scheiden van organische componenten die gemakkelijk te dekanteren zijn en tevens een lage oplosbaarheid in water hebben (zoals HKW's).

Verwijderingsrendementen van meer dan 99% kunnen worden behaald. Effluentconcentraties tussen 1 en 100 ppb zijn haalbaar.

Stoomstrippen vindt momenteel commercieel vooral in het buitenland toepassing als een voorbehandelingsmethode. In vele gevallen wordt de techniek gebruikt voor het reduceren van concentraties aan oplosmiddelen in afvalstromen tot zodanige niveau's dat een directe uitstoot mogelijk is.

2.2.5 Emissies

Emissies afkomstig van de destillatietechnieken bestaan uit het destillatie-residu, dat in de meeste gevallen wordt afgevoerd naar AVR-Chemie en, indien aan de orde, afgescheiden water uit het destillaat, dat verontreinigd kan zijn met HKW's. Deze waterstroom wordt ofwel opgemengd met het destillatie-residu en vervolgens verbrand [23] ofwel vóór lozing met behulp van actief koolfilters ontdaan van de organische bestanddelen.

Afgassen van destillatie-installaties worden vaak vóór uitstoot in de atmosfeer door actief koolfilters geleid, om zo de hoeveelheden emitterende HKW's te reduceren. In de aan Leto Recycling B.V. afgegeven vergunning staat beschreven dat de gereinigde lucht niet meer dan 30 ppm aan organische verbindingen mag bevatten [10]. De beladen actief koolfilters worden na gebruik verbrand bij AVR-Chemie. Bij Biesterfeld & Co. B.V. daarentegen wordt een gedeelte van de afgassen via een damp-retourleiding opnieuw in het systeem gebracht (uitlaat vacuum-pomp) terwijl een ander deel van de afgassen (ontluchting destillatie-residu) direct geëmitteerd wordt.

Ten aanzien van afvalstromen, die een stoomstripbehandeling hebben ondergaan, geldt dat een nabehandeling van zowel de top- als de bodemstroom over het algemeen vereist is om effluentnormen voor de waterstromen te behalen. Voor dit doel kan gebruik worden gemaakt van conventionele afvalwaterbehandelingsmetho-

den zoals biologische of chemische behandeling, adsorptie en luchtstrippen. Zowel kwalitatief als kwantitatief wordt in de beschikbare literatuur [3] weinig of geen informatie gegeven over emissies. Emissies naar de lucht kunnen echter belangrijk zijn en dienen op zijn minst te worden gecontroleerd.

2.2.6 Verwerkingskosten

De verwerkingskosten van afvalstromen met ééntraps-destillatie en dunne-film verdamping [5] zijn onder te verdelen in enerzijds eventuele overnamekosten en anderzijds loondestillatiekosten. In geval van overname van een partij wordt, indien zowel de marktprijs als het destillatie-rendement van het teruggewonnen produkt hoog is, een prijs van maximaal f 300,-/ton door de destillateur betaald, terwijl bij een lage marktprijs en een laag destillatie-rendement tot f 500,-/ton door de destillateur wordt berekend [5].

In geval van loondestillatie is de verwerkingsprijs opgebouwd uit de kosten voor het destilleren, die over het algemeen variëren van f 450,- tot f 550,-/ton, en die voor de afvoer van het residu naar AVR-Chemie (f 600,- tot f 650,-/ton) [5,23]. De verwerkingskosten kunnen van een aantal factoren afhankelijk zijn, zoals:

- de hoeveelheid te destilleren materiaal;
- het materiaal (indien de te destilleren vloeistof een lage verdampingswarmte heeft, betekent dit dat er weinig energie nodig is om de destillatie uit te voeren. Daarnaast kan er in een dergelijke situatie sprake zijn van een korte verblijftijd van de stroom in de kolom. Beide factoren kunnen de verwerkingskosten drukken);
- de mate van verontreiniging van de afvalstroom (kan het noodzakelijk maken dat de destillatiekolom eerder gereinigd moet worden);
- de wijze van aanleveren van de te destilleren afvalstroom.

Loondestillatie en dus hergebruik van oplosmiddelen lijkt lucratiever dan de aanschaf van nieuwe chemicaliën, mits het destillaat voldoende zuiver is en op specifieke eisen is afgestemd en de te destilleren afvalstroom qua omvang groot genoeg.

De operatiekosten voor een stoomstripper zijn afhankelijk van de hoeveelheid stoom die vereist is en verder of de uit de afvalstroom verwijderde organische componenten kunnen worden teruggewonnen dan wel verbrand dienen te worden. Afhankelijk van zijn samenstelling dienen de gestripte waterige afvalstroom en de waterstroom (gecondenseerde stoom over de top) nog een verdere behandeling te ondergaan. In de literatuur [9] wordt een verwerkingsprijs voor stoomstrippen van f 200,-/ton vermeld.

2.2.7 Evaluatie

Voordelen:

- destillatieve technieken zijn volledig gericht op hergebruik;
- destillatie is een relatief eenvoudige technologie;
- terugwinning van oplosmiddelen kan economisch aantrekkelijk zijn;
- emissies (naar lucht en water) zijn zeer beperkt.

Nadeel:

- componenten met dezelfde vluchtigheid kunnen niet langs destillatieve weg worden gescheiden.

2.3 Vloeistof-vloeistof extractie

2.3.1 Inleiding

Vloeistof-vloeistof extractie wordt relatief weinig gebruikt voor de behandeling van afvalstromen, maar biedt wel degelijk de mogelijkheid om vele organische bestanddelen uit afvalwaterstromen te verwijderen.

De techniek biedt goede perspectieven indien de organische verontreinigingen toxisch zijn en biologisch niet-afbreekbaar, terwijl de concentraties toch dermate hoog zijn dat terugwinning economisch verantwoord is en technieken zoals destillatie, stoomstrippen en adsorptie door actieve kool niet bruikbaar zijn.

Vaak zal met deze techniek een organische component uit een water/organisch mengsel worden verwijderd. In principe kan onder bepaalde voorwaarden met een geschikte organische fase een organische component uit een verder (voornamelijk) organische vloeistof worden verwijderd.

2.3.2 Procesbeschrijving

Het vloeistof-vloeistof extractie proces, zoals dat in figuur 4 schematisch is weergegeven bestaat uit de volgende drie onderdelen [3]:

- extractie van de organische verontreinigingen uit de afvalstroom;
- terugwinning van de geëxtraheerde componenten uit de organische fase (extractant);
- verwijdering van de resterende organische vloeistof uit de behandelde afvalstroom (raffinaat).

In de extractie stap worden de twee fasen in een menger intensief met elkaar in contact gebracht, om de overgang van de organische component(en) van de water naar de organische fase mogelijk te maken. Na intensief mengen dienen de vloeistoffen te worden ontmengd in een zogenaamde settler. Naast een mixer kan voor de menger ook gebruik worden gemaakt van een kolom, waarin de twee vloeistoffen door middel van een counter-current stroom, met elkaar in contact worden gebracht.

De tweede stap, de regeneratie van de extractant, kan worden bewerkstelligd door of een tweede extractie of een destillatie. Over het algemeen wordt voor regeneratie gebruik gemaakt van de tweede optie. Problemen die kunnen ontstaan bij het gebruik van destillatie zijn azeetroopvorming of een slechte scheiding indien de relatieve vluchtigheden van de geëxtraheerde component en de extractant te dicht bij elkaar liggen.

De derde stap, de verwijdering van resterende organische fase uit het raffinaat door stoom- of luchtstrippen, kooladsorptie of biologische behandeling kan om twee redenen noodzakelijk zijn, te weten:

- hoge concentraties aan extractant in behandeld afvalwater kunnen een nadelige invloed hebben op het milieu;
- hoge concentraties aan extractant in de behandelde afvalstroom kunnen een belangrijke kostenpost vormen.

Vloeistof-vloeistof extractie is vooral dan goed bruikbaar, wanneer de te behandelen afvalstromen een min of meer constante samenstelling (HKW-gehalte van minimaal 5 w/w%) hebben. De bij de extractie aangehouden temperatuur wordt vaak zo gekozen dat de ligging van het evenwicht van de extractie zo gunstig mogelijk is.

De keuze van de te gebruiken extractant is een sleutelfactor bij de overwegingen of vloeistof-vloeistof extractie bruikbaar is om organische verontreinigingen uit afvalstromen te verwijderen.

Eigenschappen, waaraan een extractant moet voldoen zijn onder andere: selectiviteit, terugwinbaarheid, grote verdelingscoëfficiënt van de verbinding over extractant en waterfase, lage oplosbaarheid extractant in de waterfase, voldoende dichtheidsverschil tussen water- en organische fase.

Een hoge verdelingscoëfficiënt heeft logischerwijs het voordeel dat er minder extractant nodig is om het gewenste verwijderingsrendement te bewerkstelligen. Het blijkt, dat naarmate het chloorgehalte van een te extraheren verbinding toeneemt, de verdelingscoëfficiënt groter wordt. In het algemeen geldt dat HKW's met behulp van vloeistof-vloeistof extractie goed uit afvalwaterstromen kunnen worden gewonnen. Er dient echter te worden opgemerkt dat een hoge verdelingscoëfficiënt slechts één van de voorwaarden is voor een goede extractie.

Vóór extractie dienen de afvalstromen behandeld te worden om materialen, die de stofoverdracht van de verontreiniging naar de extractant bemoeilijken, te verwijderen. Het gehalte aan vaste stof in de voeding zal tot een minimum dienen te worden teruggebracht. Een minder efficiënte massa-overdracht resulteert in hogere organische fase/water fase-verhoudingen om zo toch het gewenste extractie rendement te behalen.

Eisen, die gesteld worden aan nabehandelingen van een vloeistof-vloeistof extractie proces, worden veelal bepaald door de boven beschreven eigenschappen van een extractant. Als voorbeeld kan dienen dat de mate van oplosbaarheid van de extractant in de waterfase de noodzaak bepaalt van een verdere behandeling. De technologieën, die het meest gebruikt worden voor de nabehandeling van het raffinaat zijn stoom- of luchtstrippen, kooladsorptie en biologische behandeling.

2.3.3 Status en prestaties

Hoewel vloeistof-vloeistof extractie in de chemische industrie een veel gebruikte techniek is, is het nog geen gevestigde technologie voor de behandeling van afvalstromen.

Vloeistof-vloeistof extractie wordt vooral dan toegepast wanneer de uit te voeren scheiding niet lukt met destillatie of andere technieken. In het algemeen wordt vloeistof-vloeistof extractie gebruikt om componenten, die een hoge oplosbaarheid hebben in water en daarnaast een geringe vluchtigheid, te verwijderen. Lucht- of stoomstrippen biedt voor dit soort afvalstromen geen goede oplossing. Daarnaast is vloeistof-vloeistof extractie een goed alternatief indien de relatieve vluchtigheden van de te scheiden componenten zo dicht bij elkaar liggen dat scheiden door destillatie problematisch is, of wanneer hoge concentraties actieve kooladsorptie oneconomisch maken.

Tot nog toe is het gebruik van vloeistof-vloeistof extractie voor de behandeling van waterige organische afvalstromen beperkt gebleven. Actuele gegevens over de extractie van HKW's blijven beperkt tot experimenten op laboratorium- en pilot plant schaal, die in de Verenigde Staten onder auspiciën van de Environmental Protection Agency (EPA) zijn uitgevoerd [3]. Hierbij werden de mogelijkheden van vloeistof-vloeistof extractie van prioritaire afvalstoffen uit industriële afvalstromen onderzocht. In een door EPA gefinancierd project is onderzocht hoe de techniek kan worden gebruikt om afvalwaterstromen van raffinaderijen te behandelen.

Wat betreft de vloeistof-vloeistof extractie van HKW's zijn resultaten gemeld van de extractie van: ethyleen dichloride, chlooraceetaldehyde en trichlooraceetaldehyde. Het met behulp van deze technologie te bereiken verwijderingsrendement ligt rond 99,9%.

2.3.4 Emissies

Indien een vloeistof-vloeistof extractie installatie, met inbegrip van de nabehandelingen, goed ontworpen is en in de praktijk goed functioneert, behoeft dit proces geen belangrijke emissies naar lucht, water of bodem te geven. Slechts de in de actieve koolfilters weggevangen organische verontreinigingen van de behandelde waterfase zijn een emissiebron; na gebruik worden deze filters over het algemeen verbrand.

2.3.5 Verwerkingskosten

De kosten van vloeistof-vloeistof extractie van een afvalstroom zijn moeilijk in te schatten, onder andere vanwege de grote verscheidenheid van bestaande systemen, de aard en samenstelling van de te behandelen afvalstroom en de capaciteit van de installatie. In de Verenigde Staten zijn een aantal studies uitgevoerd, waarin kostenberekeningen zijn gemaakt van extractie processen.

Afhankelijk van bovengenoemde factoren vertonen de kosten nogal wat spreiding; twee processen geven verwerkingskosten van f 20,- en f 1,- per ton (1000 l) afvalwater voor de behandeling in installaties met capaciteiten van respectievelijk 50.000 ton/jaar en 1,3 miljoen ton/jaar [3]. Deze cijfers hebben vooral betrekking op de verwerking van afvalstromen met niet-gehalogeneerde organische koolwaterstoffen, terwijl in deze prijzen de kosten voor de nabehandelingen (destillatie) en regeneratie niet zijn opgenomen.

De totale verwerkingskosten voor de vloeistof-vloeistof extractie van een afvalstroom zullen door deze destillatieve nabehandelingen dan ook in het algemeen hoger uitkomen dan die van destillatieve technieken.

2.3.6 Evaluatie

Vloeistof-vloeistof extractie verkeert, voor wat betreft de behandeling van HKW-houdende afvalstromen, nog in het onderzoekstadium.

Voordelen van vloeistof-vloeistof extractie:

- terugwinning van (in dit geval) gehalogeneerde organische koolwaterstoffen langs een fysische weg. Op deze manier is er weinig gevaar van thermische ontleding of chemische interactie;
- terugwinning (scheiding) van materialen, die een zelfde relatieve vluchtigheid hebben en dus langs destillatieve weg niet zijn te scheiden, is mogelijk.

Nadelen ten aanzien van het gebruik van vloeistof-vloeistof extractie:

- enige reststoffen zullen meestal aanwezig blijven in zowel de geëxtraheerde afvalstroom als de extractant. Dit betekent dat voorzorgsmaatregelen dienen te worden getroffen voor verwijdering en vervolgens verwerking;
- de kosten van de vloeistof-vloeistof extractie zelf lijken relatief vrij laag, maar zullen door nabehandelingen zoals destillatie toch nog op kunnen lopen. De techniek is dan ook over het algemeen duurder dan destillatie.

3 Chemische technieken

3.1 Inleiding

In de hoofdstukken 3 en 5 wordt een aantal verwerkingstechnieken besproken die zowel onder "Chemische technieken" als onder "Thermische technieken" zouden kunnen worden gerangschikt.

In dit hoofdstuk worden die technologieën besproken die werkzaam zijn bij relatief lage temperaturen (tot ca. 300 °C):

- natte lucht oxidatie;
- oxideren met behulp van ozon en ultraviolet licht;
- katalytisch dehalogeneren.

Een andere chemische techniek is elektrochemische reductie. De techniek zal hier niet worden behandeld aangezien deze toepassing vindt bij de behandeling van HKW's in waterige (dus verdunde) afvalstromen. De techniek is door IMET-TNO ontwikkeld op labschaal. De resultaten van de experimenten waren succesvol, zodat waarschijnlijk in 1991 nog een onderzoek op semi-technische schaal samen met Le Carbone Lorraine zal worden gestart.

3.2 Natte lucht oxidatie

3.2.1 Inleiding

Natte lucht oxidatie is de oxidatie van opgeloste of gesuspendeerde organische verontreinigingen in waterige afvalstromen bij hogere temperaturen en drukken. De technologie is vooral geschikt voor de behandeling van afvalstromen die te giftig zijn om biologisch dan wel te verdund om op een andere wijze economisch te worden behandeld [3].

Gezien de te behandelen afvalstromen betekent dit dat deze techniek over het algemeen geen alternatief lijkt voor verbranden.

3.2.2 Procesbeschrijving

Natte lucht oxidatie vindt plaats bij temperaturen van 175-320 °C en drukken van 20-200 bar. De hoge temperaturen en de grote oplosbaarheid van zuurstof in de waterfase zorgen ervoor dat de reactiesnelheden hoger zijn dan bij gematigde temperaturen en drukken. In de praktijk komt het erop neer dat de drie variabelen druk, temperatuur en verblijftijd het vernietigingsrendement van de organische verontreiniging bepalen.

Naast de benodigde hoeveelheid zuurstof in het proces, speelt ook de waterfase, als medium voor warmte-overdracht, een rol bij de reactiesnelheid. Over het algemeen wordt de druk boven de dampdruk van water gehouden om verdampen van water zoveel mogelijk tegen te gaan en dus de warmtebehoefte van het proces te limiteren. De reacties zijn meestal voldoende exotherm om het gebruik van brand-

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

stof te kunnen vermijden.

Gemiddeld 80% van de organische verontreinigingen wordt met natte lucht oxidatie omgezet in koolzuur en water. De resterende 20% van de niet- volledig omgezette organische verbindingen bestaat uit laagmoleculaire, biologisch afbreekbare componenten zoals azijnzuur en mierzuur [3].

Gehalogeneerde aromatische verbindingen, zoals chloorbenzenen en vele pesticiden, zijn resistent tegen afbraak door natte lucht oxidatie.

De techniek wordt vaak beschouwd als een voorbehandelingsmethode voor afvalstromen die moeilijk te oxideren gehalogeneerde organische componenten bevat. Een tweede behandeling, zoals een biologische, wordt vaak toegepast om voldoende hoge destructierendementen te behalen.

In figuur 5 wordt een schematische weergave van een continu natte lucht oxidatie systeem getoond [3]. In het proces wordt de te behandelen afvalstroom naar een verticale bellenkolom verpompt. De voedingsstroom wordt voorverwarmd door warmtewisseling met de hete, reeds behandelde effluenten. Lucht (of zuivere zuurstof) wordt, na te zijn gecompriëerd, geïnjecteerd in de voeding.

Daarnaast wordt stoom toegevoegd om de temperatuur in de reactor zodanig te verhogen dat de oxidatie reacties voldoende snel kunnen verlopen. Op het moment dat het oxidatie-proces gestart is, komt verbrandingswarmte vrij. Indien in de voeding de CZV-concentratie ongeveer 2% bedraagt, zal de vrijkomende verbrandingswarmte over het algemeen voldoende zijn om de temperatuur nog verder te doen stijgen en sommige vluchtige componenten te doen verdampen.

Afhankelijk van de temperatuur van het effluent na warmtewisseling met de voeding, is het mogelijk nog meer warmte terug te winnen of is een laatste koelstap nog vereist. Na de winning van energie, wordt van het geoxideerde effluent, dat voornamelijk uit water, koolzuur, zoutzuur (van gechloreerde koolwaterstoffen) en stikstof bestaat, de druk verminderd, waarna het, na neutralisatie, geloosd dan wel biologisch behandeld kan worden.

Het ontwerp van de kolom moet zodanig zijn dat bezinken van vaste stof altijd wordt voorkomen. Dit betekent dat voor de verwerking van sommige slibben een voorbehandeling nodig is om zware deeltjes, zoals geprecipiteerde metalen, te verwijderen en om een deeltjesgrootte- reductie door te voeren.

Van de variabelen, die een natte lucht oxidatie proces beïnvloeden, heeft de temperatuur de grootste invloed op de reactiesnelheid. Voor de meeste af te breken componenten geldt dat een temperatuur van 150 °C de ondergrens is voor reactie. Een temperatuur van 250 °C is echter nodig om een reductie van 80% van het CZV-gehalte te verkrijgen en tenminste 300 °C is vereist voor 95% reductie binnen aanvaardbare reactietijden. Een verhoging van de reactietemperatuur leidt, zoals gezegd, tot een betere oxidatie maar vereist over het algemeen een verhoging van de systeemdruk om de vloeistoffase te behouden. De druk dient daarbij op een zodanig niveau te worden gehouden dat er na injectie van lucht/zuurstof in de vloeistofstroom een hoge concentratie zuurstof blijft, zodat de oxidatie kan blijven doorgaan.

Het is waarschijnlijk dat bepaalde verontreinigingen of bijprodukten, vooral de vluchtige, zich verdelen tussen de gas- en de vloeistoffase. Bestaande nabehandelingmethoden voor de vloeistof zijn vooral biologisch van aard. In de literatuur

wordt gemeld dat een twee-traps was/ actief kooladsorptie systeem wordt toegepast om gasemissies te reduceren [3].

3.2.3 Status en prestaties

Op commerciële schaal worden er geen HKW's behandeld met deze techniek. In de literatuur zijn evenwel gegevens vermeld over de natte lucht oxidatie van bepaalde HKW's; dit zijn dan voornamelijk resultaten van laboratorium en pilot plant experimenten. Uit deze resultaten blijkt dat de meeste, voor natte lucht oxidatie toegankelijke, verbindingen een acceptabel oxidatierendement hebben bij een temperatuur van 320 °C. In de uitgevoerde experimenten waren de concentraties aan HKW's in de waterige afvalstromen in de meeste gevallen beneden 1-2 w/w%.

Met goed gevolg kunnen met deze techniek worden behandeld:

- alifatische verbindingen, inclusief die met meerdere halogeenaatomen. Afhankelijk van de 'zwaarte' van de behandeling kunnen sommige verbindingen in de vloeistofstroom achterblijven, zoals lichte alcoholen, aldehyden, ketonen en carboxyzen. Al deze organische componenten zijn echter gemakkelijk biologisch te behandelen;
- aromatische koolwaterstoffen, zoals toluen en pyreen;
- sommige gehalogeneerde aromaten.

Gehalogeneerde aromaten, zoals 1,2-dichloorbenzeen, PCB's en dioxines zijn resistent tegen oxidatie onder normale procesomstandigheden van natte lucht oxidatie. Zij worden echter beter geoxideerd wanneer het proces bij hogere druk en/of temperatuur wordt uitgevoerd of van een katalysator gebruik wordt gemaakt. Zeer vluchtige HKW's, zoals freon, zouden niet kunnen worden behandeld in natte lucht oxidatie systemen, aangezien deze de installatie reeds in gasvormige toestand zouden binnenkomen.

Afbraakefficiëncies variëren afhankelijk van de verschillende, in de afvalstroom aanwezige, componenten. Voor veel van de HKW's blijken verwijderingsrendementen van meer dan 99% haalbaar te zijn.

Bepaalde oxidatie-produkten, zoals methanol, aceton en aceetaldehyde zijn resistent tegen verdere oxidatie. Dit betekent dat onder normale procesomstandigheden in de effluenten zowel niet-gereageerde gehalogeneerde organische moleculen als dergelijke oxidatie-produkten aanwezig kunnen zijn.

Het is mogelijk dat onder zwaardere procesomstandigheden (hogere temperatuur en druk) deze restwaarden tot acceptabele niveau's kunnen worden teruggebracht. Fabrikanten en gebruikers van natte lucht oxidatie systemen leggen echter de nadruk op het feit dat de voornaamste toepassingen liggen bij de voorbehandeling van het afval, gewoonlijk gevolgd door een biologische (na)behandeling.

3.2.4 Emissies

De milieu-belasting van natte lucht oxidatie van gehalogeneerde koolwaterstoffen is in sterke mate afhankelijk van de, na behandeling, resterende ver-

bindingen. Wassen en adsorptie aan actieve kool zijn technieken, die worden toegepast om respectievelijk gevormd zoutzuur en vluchtige organische verbindingen uit de afgassen te verwijderen.

De behandelde waterfase zal in veel gevallen nog een nabehandeling dienen te ondergaan alvorens te kunnen worden geloosd.

3.2.5 Verwerkingskosten

De kosten van de behandeling van afvalstromen door natte lucht oxidatie worden bepaald door een aantal parameters: de mate van oxidatie, de capaciteit, de ontwerpeisen nodig om de beoogde omzetting te behalen en de constructie materialen van de installatie.

De energiekosten, die voornamelijk het gevolg zijn van de luchtcompressie, dragen het meeste bij aan de operationele kosten.

De totale kosten per ton afvalstroom variëren van minimaal f 50,- per ton voor grote installaties (100 ton/dag) tot maximaal f 250,- voor kleine installaties (5 ton/dag); deze cijfers zijn afkomstig uit de Verenigde Staten (1986) [3].

3.2.6 Evaluatie

Natte lucht oxidatie is een techniek die vooral geschikt is voor de verwerking van verdunde afvalstromen en lijkt over het algemeen geen alternatief voor verbranden. De techniek verkeert momenteel nog in het ontwikkelingsstadium.

Voordelen van de techniek:

- zeer geschikt voor de behandeling van afvalstromen die te toxisch zijn om direct biologisch dan wel te verdund om op een andere wijze economisch te behandelen;
- thermisch zelfonderhoudend wanneer het CZV-gehalte minimaal 15-20 g/l is;
- de oxidatieproducten blijven in de waterfase. Afgassen van een natte lucht oxidatie systeem zijn vrij van NO_x, SO₂ en vaste deeltjes. Wassen en indien nodig kooladsorptie of verbranding van de afgassen wordt gebruikt om emissies van koolwaterstoffen te voorkomen.

Nadelen van de techniek:

- de gevoeligheid van het destructierendement ten aanzien van de chemische samenstelling van de verontreiniging, de mogelijke invloed van metalen en andere verontreinigingen;
- de aanwezigheid van restverontreinigingen in zowel de gas- als de vloeistoffase, die in de meeste gevallen een nabehandeling vereisen.

3.3 Oxidatie met behulp van ozon en ultraviolet licht

3.3.1 Inleiding

Chemische oxidatie processen kunnen, naast bijvoorbeeld de (natte) lucht oxidatie, gebruikt worden voor de behandeling van waterige afvalstromen, die organische componenten bevatten.

Oxidatiemiddelen zoals ozon, waterstofperoxide en kaliumpermanganaat zijn sterke oxidanten en worden gebruikt voor de behandeling van industriële afvalstromen, die fenolen, cyaniden, zwavelhoudende organische verbindingen en andere te oxideren organische componenten bevatten. Ozon en andere commerciële oxidanten zijn echter over het algemeen niet effectief voor de oxidatie van gehalogeneerde koolwaterstoffen. Toch zijn in het verleden met dergelijke oxidatieprocessen successen geboekt voor wat betreft de behandeling van waterige afvalstromen, die gechloreerde pesticiden bevatten [3]. Dergelijke processen verkeren momenteel nog in een ontwikkelingsfase. Eén daarvan, die de grootste perspectieven lijkt te bieden, is ozonisatie met behulp van ultraviolet licht.

3.3.2 Procesbeschrijving

Ozon is als oxidant voldoende sterk om vele koolstof-koolstof bindingen te verbreken. Vele organische verbindingen zijn echter resistent ten opzichte van ozonisatie.

In Europa is ozon gedurende lange tijd gebruikt om drinkwater te zuiveren en te desinfecteren. Kostenoverwegingen en stofoverdrachtsproblemen limiteren het gebruik van ozon tot de behandeling van afvalwaterstromen waarin maximaal 1% aan organische verontreinigingen aanwezig is. Gezien dit percentage organische componenten lijkt deze techniek vooralsnog geen alternatief voor verbranding.

Aangezien oxidatie met ozon een niet-selectief proces is, is het alleen maar zinvol de techniek te gebruiken, indien in de afvalstroom een hoge concentratie van de te oxideren component(en) aanwezig is. Ozonisatie wordt voornamelijk gebruikt voor de nabehandeling van afvalstromen, die lage concentraties aan te oxideren bestanddelen bevatten. In dergelijke situaties is deze technologie, economisch gezien, aantrekkelijker dan vele andere.

Terwijl directe ozonisatie van afvalwater mogelijk is en commercieel wordt toegepast, worden veelal andere technologieën in combinatie met ozonisatie gebruikt om de efficiency en de oxidatiesnelheid te vergroten. Dit geldt vooral met betrekking tot moeilijk te oxideren verbindingen, zoals gehalogeneerde koolwaterstoffen. Bij deze technieken, die additionele energie aan de te reageren componenten toevoegen, wordt onder meer gebruik gemaakt van ultraviolet licht. De straling in het UV-gebied heeft voldoende energie-inhoud om chemische bindingen te breken en moleculaire structuren te veranderen.

Gezien de niet-selectieve oxidatie met ozon, is het belangrijk dat het concentratieniveau van niet-toxische, maar wel oxideerbare, organische verontreinigingen vooraf zoveel mogelijk gereduceerd wordt. Ozon is in staat met een grote verscheidenheid van organische functionele groepen, zoals dubbele en driedubbele C-C bindingen, C-OH bindingen, organometaal bindingen en sommige C-Cl bin-

dingen, te reageren. Het is dus van belang vooraf na te gaan van welke verbindingen het gewenst is dat ze met ozon reageren en welke verbindingen kunnen reageren. Indien vele verbindingen reactief zijn, kunnen de behandelingskosten behoorlijk stijgen door het verbruik van ozon.

De afvalstroom moet vóór de ozonisatie worden ontdaan van gesuspendeerde vaste stoffen, omdat te hoge concentraties ervan de kolommen zodanig kunnen vervuilen dat een goed contact tussen ozon en de waterige fase wordt bemoeilijkt. Indien de ozonisatie wordt gecombineerd met UV-doorstraling kan een hoge concentratie van gesuspendeerde vaste stoffen de doorstraling van het licht verhinderen en op die manier de reactiesnelheid reduceren.

Om een goede oxidatie-reactie te behalen is het belangrijk dat de stofoverdracht van ozon naar de reactanten door het gas/vloeistofoppervlak wordt geoptimaliseerd. Daarnaast moet, om een zo hoog mogelijke oplosbaarheid van ozon in de afvalstroom te verkrijgen, de temperatuur zo laag mogelijk worden gehouden en de druk zo hoog mogelijk. Omstandigheden echter, waarbij de temperatuur, de pH en de flux van de UV-straling hoog zijn, bevorderen de ontleding van ozon. Dit betekent dat naast een betere oxidatie van organische verontreinigingen de ozon minder efficiënt kan worden gebruikt, waardoor de kosten stijgen.

Er zijn verschillende commerciële reactoren op de markt waarin het gas/ vloeistof contact zo optimaal mogelijk is. De typen reactoren variëren van mechanisch geroerde reactoren tot sproei-, gepakte en schotelkolommen.

In figuur 6 wordt een schematische weergave van een UV/ozonisatie installatie getoond [3]. Het influent wordt met ozon gemengd en komt vervolgens in een reactorruimte, waar het langs verschillende UV-lampen stroomt. De stromingspatronen in de reactor zijn zo ontworpen dat een maximale blootstelling aan de UV-straling van het ozonbevattende afvalwater plaatsvindt. Afhankelijk van de samenstelling van de afvalstroom verhoogt de UV-straling de oxidatie door een directe dissociatie van het organische molecuul. Ozonisatie van HKW's levert bij een volledige afbraak relatief ongevaarlijke restproducten, zoals bijvoorbeeld zoutzuur en kooldioxide, op.

In industriële toepassingen wordt het systeem meestal uitgerust met een extra recycle-capaciteit. Ontwijkende gassen uit de reactor gaan naar een katalysator-eenheid, waar de vluchtige componenten alsnog worden vernietigd. Hierna wordt de gasstroom weer aangevuld met ozon en vervolgens teruggevoerd naar de reactor. Het systeem heeft, bij goed functioneren, dan ook geen emissies naar de lucht.

De nabehandeling van het industriële afvalwater dat met ozon in contact is geweest, bestaat uit het verwijderen van het resterende ozon, door het effluent door een thermo-katalytische unit te leiden.

De, tijdens de oxidatie ontstane, bijproducten kunnen in het water achterblijven, evenals verontreinigingen, die niet hebben gereageerd. Tot deze laatste groep behoren vele gechloreerde alifatische organische verbindingen. Indien deze componenten dus vooraf in de afvalstroom aanwezig zijn, dienen andere technieken dan ozonisatie in overweging te worden genomen. Het tijdens de ozonisatie van ge-

chloreerde koolwaterstoffen ontstane zoutzuur dat in het effluent aanwezig is, moet vóór lozing van de stroom eerst nog worden geneutraliseerd.

3.3.3 Status en prestaties

Ozonisatie apparatuur is op industriële schaal verkrijgbaar. Voor wat betreft de combinatie met UV-doorstraling is het proces minder ver ontwikkeld.

In de literatuur [6] is weinig vermeld over de ozonisatie van HKW's. Pesticiden, die met deze technologie kunnen worden geoxideerd, zijn onder meer Aldrin, benzeen hexachloride, DDT en Dieldrin. Voor deze verbindingen wordt een destructie-rendement van 99,9% gemeld [3]; de reactietijd bedroeg bij deze experimenten 30 minuten en de influentconcentratie was 10 ppm. Andere gehalogeneerde koolwaterstoffen, die volgens Turner [6] economisch zijn te behandelen, zijn gechloreerde fenolen, ethyleen dichloride, dichloormethaan en pentachloorfenol. De concentraties van de verontreinigingen in de afvalstromen liggen bij de uitgevoerde experimenten steeds rond maximaal 70 ppm.

In Nederland is bij de firma Eco Purification Systems [9,13] een UV/ozonisatie installatie in ontwikkeling. Het bedrijf ontwikkelt de installatie voor de behandeling van een vloeibaar residu, dat naast diverse restprodukten in hoofdzaak verontreinigd is met dichloormethaan (6000 ppm, 0,6 w/w%). In de proefinstallatie, waarin de organische verontreinigingen eerst met lucht uit de vloeibare afvalstroom worden gestript, waarna de daadwerkelijke ozonisatie voornamelijk in de gasfase plaatsvindt, bleken met dergelijke influentconcentraties destructie-rendementen van circa 92% haalbaar. Ongeveer 1% van het dichloormethaan bleef achter in het effluent, terwijl 7% met het afgas werd gespuid.

Volgens het bedrijf zou door een nabehandeling van het spuigas de concentratie nog kunnen worden gehalveerd, waardoor een rendement van 95% haalbaar zou moeten zijn [9,13].

Naast de behandeling van deze stroom, vindt er op dit moment onderzoek plaats naar de toepasbaarheid van deze techniek, als alternatief voor verbranden, voor de verwerking van broomhoudende (organische) afvalstromen.

3.3.4 Emissies

Indien de hoeveelheid gedoseerde ozon te hoog is ten opzichte van de oxideerbare componenten, betekent dit dat vooral ozon een belangrijke milieubelasting in de uit te stoten gasstroom en behandelde vloeistofstroom kan zijn. Om deze resterende ozon te vernietigen wordt in commerciële installaties het effluent nog door een thermo-katalytische unit geleid.

Een tweede vorm van milieubelasting is sterk afhankelijk van de samenstelling van de afvalstroom en bestaat uit niet-geoxideerde verontreinigingen en deels geoxideerde resten. De aanwezigheid van een relatief grote hoeveelheid van dergelijke componenten kan het gebruik van een andere technologie nodig maken.

3.3.5 Verwerkingskosten

In het navolgende worden de behandelingskosten gegeven voor een UV/ ozonisatie installatie met een capaciteit van 180.000 l/dag. De kosten zijn gebaseerd op de verwerking van een afvalwaterstroom met een gehalte van 50 ppm aan PCB's, terwijl de installatie zo ontworpen is dat de effluent concentratie 1 ppm bedraagt. De verwerkingskosten bedragen circa f 3,- per 1.000 l afvalwater, hetgeen overeenkomt op behandelingskosten van f 50.000,- per ton PCB's. In de literatuur [3,6] wordt verder opgemerkt dat, indien het percentage organische verontreiniging de 1 w/w% nadert, de ozonisatiekosten behoorlijk zullen stijgen; dit laatste is te wijten aan aanzienlijk hogere reactor- en ozongeneratiekosten. Het resultaat van het opschalen van de reactor, om de meer geconcentreerde stroom te kunnen behandelen, is, indien van een even groot destructie-rendement wordt uitgegaan, dat de behandelingskosten flink stijgen maar de kosten op basis van de hoeveelheid geoxideerde verontreiniging gereduceerd zullen worden tot ca. f 5.000,- per ton.

De firma Eco Purification Systems [9,13] heeft voor zijn in ontwikkeling zijnde installatie een globale verwerkingskosten calculatie gemaakt van f 177,-/m³ afvalwater. Deze kosten hebben betrekking op een installatie met een capaciteit van ca. 10.000 l/dag en eerder beschreven afvalstroom.

3.3.6 Evaluatie

De techniek verkeert momenteel nog in het ontwikkelingsstadium.

Voordelen:

- de technologie lijkt zeer geschikt als voorbehandelingsstap voor bepaalde afvallen, gevolgd door bijvoorbeeld een biologische behandeling;
- het ozonisatieproces lijkt relatief eenvoudig;
- het proces lijkt weinig belangrijke emissies tot gevolg te hebben.

Nadelen:

- ozonisatie is een niet-selectief proces;
- indien in de afvalstroom oxidatie-bestendige koolwaterstoffen voorkomen is alleen ozonisatie niet voldoende, hetgeen zou betekenen dat een combinatie met één of meer andere technieken moet worden toegepast. In de praktijk echter zal dit betekenen dat, in plaats van ozonisatie, een andere techniek zal worden gebruikt.

3.4 Katalytisch dehalogeneren

3.4.1 Inleiding

Katalytisch dehalogeneren van halogeenkoolwaterstoffen is geënt op een meer dan 25 jaar oud proces.

Het principe van het dehalogeneringsproces voor de behandeling van HKW's is, dat in een reducerend waterstofmilieu selectief halogenen van halogeenkoolwaterstoffen worden afgesplitst met behulp van katalysatoren bij een bepaalde druk en temperatuur.

In Nederland zijn twee bedrijven die zich bezighouden met de ontwikkeling van dit proces, te weten:

- Kinetics Technology International B.V. (K.T.I.);
- Mourik Holding (Depot Milieubeheer)/U.O.P. Inc. (Verenigde Staten).

De, onafhankelijk van elkaar, ontwikkelde technieken gaan uit van dezelfde principes. Het grootste verschil tussen beide technieken is het in de voeding geoorloofde halogeenschlorgehalte (zie paragraaf 3.4.3).

Zowel de techniek van K.T.I. als die van U.O.P. lijkt te kunnen worden toegepast voor de behandeling van vloeibare organische afvalstromen (afvaloliën en afgeverkte oliën), die verontreinigd zijn met gehalogeneerde (voornamelijk gechlloreerde) koolwaterstoffen (zie paragraaf 3.4.3).

3.4.2 Procesbeschrijving

Katalytische dehalogenering van HKW's vindt plaats bij gematigde temperaturen en drukken van respectievelijk 250-300 °C en 50-60 bar.

De beschrijving van deze technologie valt te splitsen in een voorbehandelingsfase, het dehalogeneringsproces en een nabehandelingsfase.

Schematische weergaven van de dehalogeneringsprocessen van U.O.P. en K.T.I. (Chloroff proces) zijn in respectievelijk de figuren 7 [14] en 8 [15] getoond.

Voorbehandelingen

Organische afvalstromen kunnen water bevatten; door een eenvoudige fasenscheiding kan deze waterfase vooraf afgescheiden worden.

Praktisch alle organische afvalstromen bevatten niet-distilleerbare fracties, daarbij inbegrepen vaste stof deeltjes en metalen. Na een, afhankelijk van de afvalstroom, al dan niet uit te voeren grove vast/vloeistof-scheiding, door zeven, filtreren of centrifugeren, dienen de metalen uit de stroom te worden afgescheiden, ter bescherming van de katalysatoren, die verder in het proces worden gebruikt.

Deze metaalafscheiding wordt bewerkstelligd door een destillatieve voorbehandeling:

- In het U.O.P.-proces vindt deze plaats door de te behandelen vloeistofstroom eerst op temperatuur en druk te brengen en vervolgens waterstofgas toe te voegen. Vervolgens wordt de vloeistofstroom geflashed, hetgeen tot gevolg heeft dat de meeste halogeenschlorgehalte koolwaterstoffen destillatief afgescheiden worden.
De bodemstroom van deze destillatieve voorscheiding zal bestaan uit een zware teerachtige fractie en niet-organische stoffen, zoals zware metalen, vaste deeltjes en anorganisch chloor;
- In het K.T.I.-proces vindt de afscheiding van vaste deeltjes en metalen uit de afvalstroom plaats door een hoog vacuum destillatie, waarbij de meeste halogeenschlorgehalte koolwaterstoffen destillatief worden afgescheiden.

Ook hier worden zware teerachtige produkten, vaste deeltjes, metalen en anorganisch chloor geconcentreerd in een niet-destilleerbare fractie.

Er valt geen uitspraak te doen over het percentage (halogeen)koolwaterstoffen dat in beide uitvoeringsvormen afgedestilleerd wordt in de voorbehandeling. In beide processen is het van belang dat de verkregen bodemfractie zodanig vloeibaar blijft dat deze nog kan worden verpompt. In het U.O.P.-proces wordt deze geconcentreerde niet-destilleerbare fractie vervolgens in een autoklaaf met waterstof behandeld, om de restanten aan koolwaterstoffen terug te winnen, waarna een droog korrelachtig residu achterblijft. Onduidelijk is of de niet-destilleerbare fractie in het K.T.I.-proces een soortgelijke behandeling ondergaat; het wel of niet uitvoeren van deze stap zou kunnen samenhangen met het percentage afgedestilleerde (halogeen)koolwaterstoffen.

De grootte van dit residu is afhankelijk van de voeding, maar zal in de meeste gevallen beneden 5-10% kunnen liggen. Het residu is rijk, of zo men wil verontreinigd, aan/met metalen en zal waarschijnlijk gestort dan wel verbrand dienen te worden. Opties, die door K.T.I. en U.O.P. worden aangegeven, variëren van stabilisatie in asfalt of het inzetten in cementovens [16,17]. Op dit moment blijft de vraag of een dergelijke toepassing milieuhygiënisch gezien acceptabel is.

Na de destillatieve voorscheiding is in het K.T.I.-proces een guard bed geplaatst om onzuiverheden, zoals slibben en organometaalverbindingen, die de katalysator zouden kunnen vergiftigen, alsnog af te vangen.

Dehalogeneringsproces

Het dehalogeneringsproces bestaat uit één of meerdere in serie geplaatste reactoren. In deze verwerkingseenheid worden de stromen verhit en vermengd met waterstofrijk gas door de reactoren geleid, die geschikte katalysatoren bevatten.

Binnen dit systeem worden de gevormde waterstofhalogenen (vnl. HCl) door absorptie afgescheiden. In dit reducerende waterstof-milieu kunnen geen milieubedreigende stoffen, zoals dioxines en benzofuranen worden gevormd. De reactor is een zogenaamde trickle-phase reactor, hetgeen betekent dat de reacties zowel in de vloeistof- als in de gasfase kunnen plaatsvinden. Vers waterstofgas wordt continu aan de reactor toegevoerd om het verbruik aan te vullen.

Naast halogeen- worden in deze reactor ook zuurstof-, zwavel- en stikstofhoudende organische verbindingen door hydrogenering omgezet in respectievelijk water, H₂S, ammonium chloride en (kleine) koolwaterstoffen, zoals methaan, ethaan en mogelijk benzeen bij de verwerking van aromaten.

Nabehandelingen

K.T.I.

Na de reactor wordt de zoutzuur (verwerking chloorkoolwaterstoffen) bevattende organische stroom opgemengd met een loogoplossing, indien terugwinning van zoutzuur economisch gezien oninteressant is, en in twee stappen geflashed. In de eerste flash wordt een afvalwaterstroom afgescheiden en een gasvormige stroom, die voornamelijk uit waterstof bestaat. De waterstroom kan via een stripper, waar resterende vluchtige componenten worden verwijderd, naar een waterbehandelingssysteem worden verpompt. De vluchtige componenten worden vervolgens naar een verbrandingsoven gevoerd. De gasvormige, waterstofrijke, stroom wordt naar de reactorsectie gerecycled. De organische stroom gaat van de eerste destillatieve scheiding naar een tweede, waar H₂S en lichte gasvormige componenten

worden afgescheiden, die vervolgens naar een verbrandingsoven, met rookgasreïning worden gevoerd. De hier afgescheiden zure waterfase wordt na neutralisatie opgemengd met de uitlaatstroom van de dehalogeneringsreactor.

Indien nodig wordt de organische stroom na de tweede flash gefractioneerd in een lichte en een zware organische fractie. De afgescheiden lichte gasvormige componenten worden eventueel samen met het H₂S-houdende gas naar de verbrandingsoven geleid; zoutzuur en zwaveldioxide bevattende rookgassen worden na de verbrandingsoven door een rookgaswasser geleid. Het waswater wordt geneutraliseerd en naar de waterzuiveringsinstallatie gevoerd. De gezuiverde eventueel nog SO₂-houdende rookgassen worden via de schoorsteen geëmitteerd.

De behandeling van afvalwater is door K.T.I. niet nader gespecificeerd, maar verondersteld mag worden dat bij toepassing van een biologische waterzuivering, het afvalwater op verantwoorde wijze behandeld en geloosd kan worden.

U.O.P.

Wat betreft de winning/neutralisatie van zoutzuur geldt in dit proces hetzelfde als bij het boven beschreven K.T.I.-proces.

In de laatste stap worden de organische fase, de waterige fase en het waterstofgas van elkaar gescheiden. Het waterstofgas wordt na terugwinning gecomprimeerd en teruggevoerd naar de waterstof-flash. Water zal voor lozing eerst biologisch gezuiverd moeten worden, terwijl de organische fractie indien nodig gefractioneerd kan worden in een lichte en een zware fractie. De resterende zure afgasstroom wordt vóór uitstoot door een neutraliserende gaswasser gevoerd.

3.4.3 Status en prestaties

Zoals in paragraaf 3.4.1 reeds werd vermeld, richten zowel K.T.I. als U.O.P. zich voornamelijk op de behandeling van met gehalogeneerde koolwaterstoffen verontreinigde organische afvalstromen.

Een aantal voorbeelden van de behandeling van (halogeen)houdende organische afvalstromen met deze technologie zijn [14,15]:

- met PCB-verontreinigde koolwaterstoffen (doel: omzetten van de PCB's), zoals:
 - askarels (transformator-olie)
 - afvalolie;
- gebruikte oplosmiddelen en residuen van destillatie;
- hoog geconcentreerde halogeenkoolwaterstoffen (vinylchloride fabricage) vrijkomend als bijproduct (terugwinning HCl).

Naast de behandeling van organische afvalstromen kunnen technisch gezien ook waterige stromen met een relatief laag gehalte aan (halogeen)koolwaterstoffen worden behandeld. De praktijk zal echter moeten uitwijzen in hoeverre het economisch gezien interessant is dergelijke stromen langs deze weg te behandelen. In principe kunnen alle afvalstoffen, mits verpompbaar, worden verwerkt.

Indien een niet-verpompbaar slib moet worden behandeld, kan een zogenaamde 'drager' vloeistof worden toegevoegd, waardoor de afvalstroom alsnog verpompbaar wordt gemaakt. Deze drager wordt elders in het proces weer teruggewonnen. In principe kunnen met deze technologie alle typen halogenen van de koolwaterstoffen worden gesplitst. Opgemerkt moet worden dat met andere halogenen dan chloor in de praktijk weinig tot geen ervaring is opgedaan.

K.T.I. heeft uitgebreide praktijkervaring met voedingen die een chloorgehalte hebben tot 0,2 w/w%. Daarnaast heeft het bedrijf het proces reeds gegarandeerd voor een gehalte van 1,5 w/w% en geeft procesgaranties tot 5 w/w%. Een chloorgehalte van 10 w/w% is op laboratoriumschaal beproefd. Indien afvalstromen met een hoger chloorgehalte moeten worden behandeld, zoals een aantal van de bovengenoemde afvallen, dan zal door opmenging of door toevoegen van een oplosmiddel het chloorgehalte beneden het maximum dienen te worden gebracht [16]. Het U.O.P.-proces is gebaseerd op ervaringen op kleine pilot plant schaal (4 liter per dag) [14,19]. U.O.P. garandeert het proces momenteel tot hoge halogeen-(chloor)gehalten van 60 w/w%. Een dergelijk proces is echter op industriële schaal nog niet bewezen. Dit hoge te verwerken chloorgehalte maakt het mogelijk dat met dit proces zelfs de afvalstromen zouden kunnen worden verwerkt die tot voor kort op zee werden verbrand.

Volgens Mourik Holding (U.O.P.) is het feit dat het U.O.P.-proces wel en het K.T.I.-proces niet een hooggechloreerde afvalstroom, zonder opmenging, kan verwerken, te danken aan de te gebruiken katalysator in de dehalogeneringsreactor [17].

Mits de maximaal te verwerken halogeengehalten voor elk van de beide technieken in acht worden genomen zijn verwerkingsrendementen van HKW's boven 99% te realiseren.

Aangezien de dehalogenering zich in een reducerend waterstof-milieu afspeelt, bestaat er geen gevaar voor de vorming van milieubelastende stoffen, zoals dioxines en benzofuranen.

Hoewel de technologie van het raffineren van afgewerkte oliën reeds in talrijke installaties in de gehele wereld wordt bedreven, en daar ook (toevallige) verontreinigingen in de vorm van HKW's tegelijkertijd worden behandeld, zijn er op dit moment geen commerciële katalytische dehalogeneringsinstallaties in bedrijf.

De Duitse firma Dr.Dr. Anton Maier AG heeft het K.T.I.-proces geselecteerd en K.T.I. opdracht gegeven voor de 'basic' en 'detail engineering' voor een fabriek (30.000 ton/jaar) voor de dechlorering van gasolie [16].

3.4.4 Emissies

De milieuhygiënische voordelen van deze technologie zullen eerst, zowel kwalitatief als kwantitatief, op commerciële schaal moeten worden bewezen.

In onderhavige processen zullen echter geen ongecontroleerde emissies van milieubelastende stoffen plaatsvinden [18,19], indien:

- alle afgassen, met uitzondering van stikstof, die naar de verbrandingsoven worden gevoerd volledig worden geoxideerd;
- in de rookgaswasser alle gasvormige, zure componenten worden geabsorbeerd. Desondanks zal toch een deel van het SO₂ worden geëmitteerd;
- de waterzuiveringsinstallatie optimaal functioneert. Zoutoplossingen zullen in ieder geval moeten worden geloosd;
- slib en filterkoek op gecontroleerde wijze worden afgevoerd (storten of verbranden);
- de zware teerachtige bodemfractie, waarin zich onder andere de zware metalen bevinden, wordt geminimaliseerd en deze fractie op een correcte wijze verder wordt behandeld;

- de gebruikte katalysator en het guard-bed (K.T.I.) op verantwoorde wijze worden afgevoerd en verwerkt.

Een belangrijk voordeel van het hydrogeneringsproces ten opzichte van verbranden is, dat er zich in geen geval gevaarlijke stoffen, zoals dioxines en benzofuranen kunnen vormen.

3.4.5 Verwerkingskosten

Economisch gezien belangrijk voor dit proces is de toegevoegde waarde die wordt gegeven aan een verontreinigde olie (in geval van de verwerking van afgewerkte- en afvalolie) wanneer deze wordt omgezet in een bruikbaar produkt. Naast het produceren van koolwaterstoffen bestaat in dit proces de mogelijkheid zoutzuur uit gechloreerde koolwaterstoffen te verkrijgen. Indien alleen HKW's worden behandeld zullen de ontstane organische produkten bestaan uit een lichte fractie (fuel gas) en een zwaardere vloeibare fractie.

Een belangrijk punt ten aanzien van de kosteneffectiviteit is de afzetmarkt van deze te hergebruiken produkten. Van belang bij eventueel hergebruik van teruggewonnen produkten is ook het feit of de installatie procesgeïntegreerd (intern hergebruik) dan wel op zich zelf staand is.

Uit informatie [16,17] blijkt dat de verwerkingsprijs voor HKW's, zoals die momenteel door zowel K.T.I. als U.O.P. wordt geschat op gemiddeld f 300,- tot f 400,- per ton ligt. Deze prijs is gebaseerd op katalytische dehalogenering van met HKW's verontreinigde afgewerkte- en afvaloliën (capaciteit > 100.000 ton op jaarbasis). In genoemde prijzen zijn wel de positieve waarden van de terug te winnen koolwaterstoffen opgenomen, maar niet die van zoutzuur.

Indien zoutzuur wordt teruggewonnen zou de verwerkingsprijs kunnen dalen. Op dit moment is het nog onduidelijk wat de verwerkingskosten van HKW's zullen zijn wanneer zij niet zijn opgemengd in een grote stroom olie.

Beide bedrijven achten katalytisch dehalogeneren van met HKW's verontreinigde oliën goedkoper dan verbranden, omdat [16,17]:

- de kapitaalslasten van de installatie lager zouden zijn;
- de installatie minder onderhoud vergt;
- door de positieve waarde van de te genereren produkten de verwerkingskosten lager zouden kunnen zijn.

3.4.6 Evaluatie

Voordelen van katalytisch dehalogeneren:

- in de procesvoering lijken weinig of geen milieubelastende emissies naar lucht, water en bodem op te treden;
- het proces is gericht op het genereren van bruikbare produkten (nuttige toepassing); de eindprodukten, de waterstofhalogenen en de koolwaterstoffen zijn in principe volledig als grondstof inzetbaar. Voorwaarde is wel dat de produkten economisch rendabel kunnen worden afgezet;

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- de technologie is procesgeïntegreerd toepasbaar;
- het proces lijkt redelijk flexibel ten aanzien van de samenstelling en de fysische vorm van de te behandelen afvalstromen, mits de maximaal te verwerken halogeengehalten in acht worden genomen.

Nadelen van katalytisch dehalogeneren:

- het proces kan alleen verpompbare afvalstromen aan, hetgeen betekent dat vaste materialen, zoals PVC niet zondermeer kunnen worden verwerkt;
- de aanwezigheid van katalysatoren in de reactoren stelt hoge eisen aan de vóórafscheiding van metalen.

Knelpunten en technische risico's richten zich momenteel met betrekking tot het K.T.I.-proces voornamelijk op:

- de mogelijkheid van incomplete dehalogeneringen (dechloreringen) wanneer de concentratie in de voeding plotseling te hoog wordt; K.T.I. merkt hierover op dat er geen aanwijzingen zijn dat incomplete dechlorering optreedt bij een verhoogd chloorgehalte [16].

Met betrekking tot de U.O.P.-technologie geldt:

- het katalytische dehalogeneringsproces is nog niet op commerciële schaal toegepast.

Voor beide processen geldt dat weliswaar op het gebied van afgewerkte- en afvalolie in de praktijk veel ervaring is opgedaan maar voor wat betreft de verwerking van HKW's op deze schaal niet of nauwelijks.

4 Verbrandingstechnieken

4.1 Inleiding

Verbranding van chemische afvalstromen met als doel deze te vernietigen, wordt reeds 30 jaar in praktijk gebracht. Oorspronkelijk werd verbranding vooral gebruikt om volume-reductie van de afvalstromen tot stand te brengen; later bleek het de enige manier om bepaalde afvalstromen te vernietigen.

Ook nu nog is verbranding qua omvang de belangrijkste verwerkingstechniek van HKW-houdend afval, ondanks de lage verbrandingswarmte en de grote stabiliteit ten aanzien van thermische oxidatie. Deze nadelen maken dat verbranden een relatief dure techniek is om een effectieve (thermische) destructie tot stand te brengen.

Verbranding van met HKW's belaste afvalvloeistoffen wordt om deze reden dan ook alleen toegepast wanneer de terugwinning van de desbetreffende HKW's economisch minder aantrekkelijk is. In het verleden werden vaste afvalstoffen, die HKW's bevatten, meestal niet verbrand, maar gestort (deponie). Zoals eerder vermeld heeft de overheid in de taakstelling voor het jaar 2000 ten aanzien van de halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen het voornemen het storten in de nabije toekomst tot nul terug te brengen.

Naast het storten, zal vanaf 1990, gezien het verbod en internationale afspraken, ook de verbranding van vloeibare hooggehalogeneerde koolwaterstoffen (maximum gehalte halogenen 70 w/w%) op zee tot het verleden behoren.

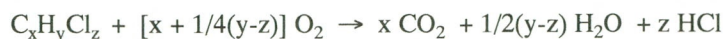
In dit hoofdstuk zullen een aantal verschillende verbrandingstechnieken, al dan niet met de winning van energie en/of zoutzuur (in geval van verbranden van chloorkoolwaterstoffen) besproken worden, te weten:

- vloeistof-injectie verbranding;
- verbranding in een draaitrommeloven;
- wervelbed verbranding;
- verbranding in cementovens;
- verbranding in hoogovens.

4.2 Beschrijving van het verbrandingsproces

De term 'verbranden' wordt normaal gesproken gebruikt voor de destructie van organische afvallen door verbranden of thermische oxidatie. De reacties, die plaatsvinden tijdens de destructie, zijn pyrolyse-, vrije radicaal- en oxidatie reacties. Zo kunnen dan ook een aantal tussenproducten uit de gehalogeneerde organische afvalstof ontstaan.

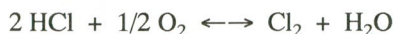
Bovenstaande reacties te zamen leveren de volgende algemene vergelijking op voor de verbranding van bijvoorbeeld gechloreerde koolwaterstoffen:



Naast de verbrandingsproducten koolzuur, water en zoutzuur kunnen ook bijproducten zoals chloor en niet-volledig geoxideerde chloorkoolwaterstoffen ontstaan. In de praktijk wordt gepoogd het verbranden zo te laten plaatsvinden dat er

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

zo min mogelijk bijprodukten worden gevormd. Vooral de vorming van chloorgas, volgens de zogenaamde Deaconreactie, is zeer ongewenst, aangezien het een zeer toxische stof is en met de conventionele rookgasreinigers moeilijk uit de rookgassen te verwijderen. Deze Deaconreactie vindt plaats als de na verbranding resterende zuurstof met het geproduceerde zoutzuur reageert volgens:



Deze evenwichtsreactie is exotherm; door de temperatuur zo hoog te kiezen als toelaatbaar is, blijft de opbrengst aan chloorgas minimaal. In de praktijk komt het erop neer dat door de toevoer van extra brandstof (methaan) alle chloor als zoutzuur geëmitteerd wordt. De toevoer van methaan is nodig voor zowel de verhoging van de warmte-inhoud van de te verbranden stroom als voor zijn bijdrage aan waterstof. De bovengrens voor de temperatuur wordt onder meer bepaald door het in versterkte mate ontstaan van stikstofdioxiden uit de lucht en uit de brandstof. De vorming van stikstofdioxiden geeft problemen bij de reiniging van de rookgassen en heeft ook gevolgen voor de kwaliteit van het eventueel geproduceerde zoutzuur. In de praktijk wordt de temperatuur meestal tussen 1000 °C en 1300 °C gehouden indien het gevormde zoutzuur niet wordt teruggewonnen, terwijl de temperaturen variëren tussen 1250 °C en 1650 °C wanneer het geproduceerde zoutzuur wel wordt gewonnen.

Recentelijk is geconstateerd dat huisvuilverbrandingsinstallaties, door de grote diversiteit van de te verwerken afvalstromen en diens gevolgen, de niet altijd optimale verbrandingscondities, (potentiële) emissiebronnen zijn van de uiterst giftige dioxines. Ten aanzien van de mogelijke vorming van deze verbindingen in chemische afvalverbrandingsinstallaties, die onder meer HKW's verwerken, kan worden opgemerkt dat in principe door beter afgestemde procesomstandigheden (temperatuur, verblijftijd) de kans op vorming kleiner moet worden geacht.

Aan het ontstaan van dioxine-uitstoot bij afvalverbrandingsinstallaties kunnen, voor zover bekend, een aantal oorzaken ten grondslag liggen:

- de aanwezigheid van (chloorhoudende) aromatische oxidatieprodukten in de rookgassen als gevolg van onvolledige verbranding in de vuurhaard. Deze onvolledige verbranding kan onder andere worden veroorzaakt door verlaging van de temperatuur in de vuurhaard, door, in geval van huisvuilverbrandingsinstallaties, hoeveelheden vocht voorkomend in groente-, fruit- en tuinafval;
- de aanwezigheid van zoutzuur in de rookgassen;
- de aanwezigheid van vlieggas in de rookgassen. Deze vliegassen zouden een katalytische werking kunnen hebben, als gevolg van de aanwezigheid van metalen;
- overmaat zuurstof in de rookgassen;
- het afkoelen van de rookgassen tot temperaturen tussen 200 °C en 400 °C ten behoeve van energierugwinning en rookgasreiniging.

In de praktijk betekent dit dat bij afwezigheid van één van deze factoren de dioxine-vorming in belangrijke mate geremd wordt. Preventieve maatregelen zouden voor wat betreft de chemische afvalverbrandingsinstallaties gezocht kunnen worden in de volgende maatregelen:

- zoveel mogelijk verwijderen van vaste stof en/of metalen uit de te verbranden afvalstroom;

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- het zodanig verbeteren van het verbrandingsproces dat de hoeveelheid aromatische oxidatieprodukten, die de vuurhaard verlaat en kan reageren tot dioxines, minimaal is;
- het verwijderen van de vliegassen uit de rookgassen voordat de temperatuur hiervan beneden 400 °C komt; een alternatief zou kunnen zijn het inactief maken van deze katalysatoren door deze te vergifigen;
- indien de temperatuur van de rookgassen moet worden gereduceerd, dient het temperatuurtraject van 400 °C tot 200 °C zo snel mogelijk te worden doorlopen.

Naast het voorkómen van dioxine-vorming kunnen ook maatregelen nodig zijn om de eventueel ontstane dioxines zoveel mogelijk tegen te houden (rookgasreiniging). In dat geval moeten de ontstane dioxines uit de rookgassen worden gefilterd en daarna alsnog worden vernietigd. De beste manier om de dioxines te filteren lijkt om ze bij een temperatuur beneden 140 °C neer te laten slaan op aanwezig of geïnjecteerde stofdeeltjes, waarna dit stof zoveel mogelijk moet worden afgevangen.

Opgemerkt dient te worden dat de kennis ten aanzien van deze problematiek, bij lange na, nog niet volledig is.

Afvalstromen die halogeenkoolwaterstoffen bevatten, waarbij het halogeengehalte (veelal chloorgehalte) niet boven circa 70 w/w% uitstijgt zijn over het algemeen redelijk brandbaar. Aangezien de verbrandingswarmte van een verbinding afneemt bij een toenemend halogeengehalte, kan het nodig zijn bij de verbranding van hooggehalogeneerde afvalstromen extra brandstof toe te voegen. Dit laatste geldt overigens ook voor afvalstromen met een hoog vochtgehalte; soms is een ontwateringsstap vóór verbranden dan ook vereist. In de praktijk komt het erop neer dat afvalstromen met een lage calorische waarde opgemengd worden met afvalstromen met een hoge calorische waarde.

Naast de warmte-inhoud van een HKW (halogeengehalte) en het vochtgehalte van de afvalstroom zijn andere belangrijke karakteristieke eigenschappen, die bepalen of een afvalstroom al dan niet geschikt is om te verbranden:

- aggregatietoestand;
- ontstekings temperatuur;
- asgehalte;
- viscositeit.

In de richtlijn "Verbranden 1989" van het DGM/A (augustus 1989) [11] zijn voor nieuwe en bestaande afvalverbrandingsinstallaties (AVI's) nieuwe maximale (lucht)emissiewaarden aangegeven. Voor nieuw te bouwen installaties is deze richtlijn direct van toepassing. Voor bestaande AVI's is de streefdatum voor het bereiken van deze waarden 31 december 1992; in ieder geval zal per 30 november 1993 aan de nieuwe grenswaarden moeten zijn voldaan. De nieuwe richtlijn is als volgt:

Component	Maximale emissiewaarde (mg/m ³)
totaal stof	5
zoutzuur	10
fluoriden	1
CO	50
organische verbindingen (als C)	10
SO _x	40
NO _x	70 (bestaande AVI's uiterlijk 31 december 1997)
zware metalen:	
Sb+Pb+Cr+Cu+Mn+Sn+As+Co+Ni+Se+Te+V	1,0
Cd	0,05
Hg	0,05
PCDD's en PCDF's	0,1 nanogram T.E.Q./m ³

PCDD's en PCDF's worden uitgedrukt in toxische equivalenten 2,3,7,8-TCDD.

4.3 Vloeistof-injectie verbranding

4.3.1 Algemene procesbeschrijving

Vloeistof-injectie verbranding is zowel technisch als economisch gezien het meest efficiënte systeem voor de verbranding van te verpompen en te verstuiwen afval. Vaak worden voorbehandelingen uitgevoerd, zoals het vermengen van verschillende afvallen, het toevoeren van brandstof, het verwijderen van water en vaste stof en het verlagen van de viscositeit door verwarmen.

Bij deze vorm van verbranden speelt de injectie van de vloeistof in de oven een cruciale rol. De verbrandingsefficiëncy van dit systeem is afhankelijk van de mate waarin het voedingsmechanisme het vloeibare afval in de verbrandingskamer kan dispergeren [6].

Verbrandingstemperaturen van deze systemen kunnen in het algemeen variëren van 650-1650 °C, met rookgasverblijftijden van 0,1-2 s. Voor een zo volledig mogelijke verbranding wordt minimaal een overmaat van 20% lucht gebruikt.

De toepasbaarheid van vloeistof-injectie ovens voor de verbranding van gevaarlijke afvallen is over het algemeen gelimiteerd door de mate waarin de stroom kan worden verstoven en het effect dat deze stroom heeft op de installatie. De voornaamste afvalkarakteristieken zijn wat dit betreft de viscositeit van de vloeistof, het gehalte aan vaste stoffen (max. 20%) en de corrosiviteit.

4.3.2 Vloeistof-injectie verbranding AKZO Rotterdam

4.3.2.1 Procesbeschrijving

In Nederland beschikt AKZO in de Botlek (Rotterdam) sinds 1974 over een procesgeïntegreerde vloeistof-injectie verbrandingsinstallatie voor de verbranding van gechloreerde afvalstoffen (met 60-70% chloor). Het afval is onder andere afkomstig van de productie van vinylchloride en herbiciden. Figuur 9 toont een weergave van de verwerkingsinstallatie. De verwerkingscapaciteit van de installatie bedraagt ongeveer 30.000 ton/jaar [20].

Voor binnenkomst in de oven wordt de afvalstroom eerst enige malen door een zogenaamde maalpomp vergruisd, zodat aanwezige vaste deeltjes een maximale grootte van 100 µm bezitten. Het vloeibare afval wordt verstoven met perslucht. Het ovenfront is voorzien van een tangentielle luchtinlaat waardoor een korte turbulente vlam ontstaat waarin de reactiecomponenten intensief dooreengewerveld worden, zodat de oxidatie in de oven gelijkmatig kan plaatsvinden.

Om de vorming van vrij chloor (Deaconreactie) te onderdrukken wordt stoom geïnjecteerd. De ovens worden bedreven bij een temperatuur van circa 1500 °C en een optimale luchtvermaat. Hiervoor zijn een aantal redenen:

- een volledige omzetting van de afvalstoffen bij een korte verblijftijd (0,3 s);
- een gering zuurstofgehalte van de verbrandingsgassen waardoor de vorming van chloorgas gering is;
- een zo hoog mogelijke HCl-concentratie in de verbrandingsgassen resulterend in minimale energiekosten bij de opwerking van HCl.

Bij het ontwerpen van de installatie is besloten alleen zoutzuur terug te winnen. Binnen 1 s wordt het temperatuurtraject van 1500 °C naar 100 °C door de rookgassen doorlopen, door ze in een zogenaamde quench in direct contact te brengen met verdampend zoutzuur. In de quenchtank hopen zich op deze wijze alle niet-vluchtige verontreinigingen op die afkomstig zijn uit de afvalstoffen: onder andere sulfaten, fosfaten en metaalchloriden (waaronder kleine hoeveelheden zware metalen). Om het gehalte verontreinigingen niet onbeperkt te laten toenemen wordt uit de quenchtank gespuid. Na neutralisatie, waarvoor het effluent van de alkalische rookgaswater wordt gebruikt, wordt dit mengsel op het oppervlaktewater geloosd. Door absorptie in water wordt vrijwel al het HCl uit de verbrandingsgassen omgezet in zoutzuur met een gehalte van 20-30% [21].

Dit zoutzuur wordt vervolgens gedestilleerd. Om tot een zo laag mogelijke HCl-concentratie in de bodem van de kolom te komen wordt de destillatie onder verhoogde druk en temperatuur uitgevoerd, aangezien de samenstelling van de hoogkokende azeotroop drukafhankelijk is. Door afkoelen van het dampmengsel uit de kolom tot ca. -15 °C condenseert de waterdamp vrijwel kwantitatief, samen met een deel van het HCl. Het aldus gevormde zoutzuur wordt als reflux aan de kolom teruggevoerd. Uit de laatste condensor wordt watervrij HCl-gas via compressoren naar de vinylchloride fabriek gevoerd.

De rookgassen, waarin zich naast O₂, N₂, CO₂ en al het te spuien H₂O, nog sporen CO, NO_x, Cl₂, Br₂ en HCl bevinden, worden via een alkalische scrubber, waar Cl₂, Br₂ en HCl worden verwijderd, geëmitteerd naar de atmosfeer.

Voorwaarden voor een economische produktie van 100% HCl zijn dat de capaciteit van de installatie voldoende groot is en dat het afval een hoog chloorgehalte heeft (60-70%). Daarnaast moet de vloeibare afvalstroom van constante kwaliteit zijn. Indien in de oven afval van derden wordt verbrand zijn de algemene acceptatie-criteria [22]:

Br < 500 mg/kg
S < 20 mg/kg
F < 1 mg/kg
P < 500 mg/kg
Fe < 100 mg/kg
Na,K < 100 mg/kg
Ca,Mg < 100 mg/kg
H₂O < 500 mg/kg
Vaste stof < 10 g/kg.

4.3.2.2 Status en prestaties

Zoals duidelijk is, is vloeistof-injectie verbranding een techniek die reeds vele jaren in de praktijk wordt toegepast. Verbrandingsinstallaties als deze behalen vernietigingsrendementen van meer dan 99,99% (op Cl-basis).

4.3.2.3 Emissies

Volgens de aan AKZO afgegeven Hinderwetvergunning moeten de afgassen op dit moment voldoen aan de volgende eisen:

HCl en Cl ₂	: < 50 mg/m ³ (in de praktijk 5 mg/m ³)
NO _x	: < 500 mg/m ³
CO	: < 100 mg/m ³ (in de praktijk 50 mg/m ³)
(gechloreerde) koolwaterstoffen	: < 20 mg/m ³ .

De stofvrije rookgassen behoeven niet meer met stoffilters te worden gereinigd [21]. In de Hinderwetvergunning is de stofemissie overigens niet omschreven. Bij de verbranding worden geen slakken gevormd [21].

Uit het verbrandingsproces van AKZO komen twee waterige afvalstromen, te weten een zure stroom uit de quench en een alkalische uit de scrubber. De stromen worden samengevoegd en vervolgens behandeld. In deze gecombineerde stroom zijn geringe hoeveelheden (zware) metalen aanwezig. Momenteel is de overheid in samenwerking met AKZO bezig een vergunning op te stellen waarin de maximale dagelijkse metaalemissies via het effluent worden vastgesteld.

De emissienormen, zoals die nu voorgesteld worden, zijn [21]:

	Gemiddeld	Maximaal
Fe(OH) ₃	24 kg/dag	50 kg/dag
Cu(OH) ₂	140 g/dag	200 g/dag
Cr(OH) ₃	207 g/dag	300 g/dag
Ni(OH) ₂	348 g/dag	700 g/dag
Al(OH) ₃	208 g/dag	1100 g/dag
Zn(OH) ₂	36 g/dag	200 g/dag

Daarnaast geldt voor de totale emissie van NaCl en NaBr samen een gemiddelde van 6700 kg/dag met een maximum van 9000 kg/dag. Voor de maximale emissie van extraheerbaar organisch chloor geldt 120 g/dag.

Gegevens van emissiewaarden van de verbrandingsinstallatie zijn gebaseerd op niet-openbare rapporten. Emissies naar de lucht, zoals die door DCMR zijn bepaald, tonen een totale PCB-concentratie aan die lager is dan 10E-3 mg/m³, hetgeen de detectiegrens is van de uitgevoerde analyse. Er zijn nog geen analyses uitgevoerd naar de eventuele emissie van dioxines en benzofuranen via de rookgassen (AKZO verwacht dat deze beneden de aantoonbaarheidsgrens zullen liggen). Emissies naar water blijken voor het totaal aan PCB's beneden 1 gram per jaar te liggen, terwijl dit voor 2,3,7,8-TCDD-equivalenten beneden 0,1 gram per jaar bedraagt.

4.3.2.4 Verwerkingskosten

Met betrekking tot de kost- of verwerkingsprijzen voor het verbranden met hergebruik van HCl van hooggechloreerde afvalstromen gelden verwerkings-tarieven van f 800,- tot f 1200,- per ton. Bekend is dat AKZO voor de verbranding van 'intern' afval dezelfde verwerkingsprijs hanteert als voor de verbranding van afval van derden [21].

4.3.2.5 Evaluatie

In de hier beschreven verbrandingsinstallatie wordt HCl teruggewonnen; energierugwinning vindt echter niet plaats. In de vergunning zoals die aan AKZO is afgegeven zijn geen minimaal verbrandingsrendement en maximaal toelaatbare concentraties aan stof in de rookgassen genoemd. Wel is in de Hinderwetvergunning het maximale gehalte aan gechloreerde koolwaterstoffen in de rookgassen gekwantificeerd.

Voor wat betreft preventieve maatregelen tegen de potentiële vorming van dioxines kan worden gesteld dat:

- de verbranding bij hoge temperaturen plaatsvindt (echter geen naverbranding);
- de rookgassen door toepassen van een quench-stap snel tot relatief lage temperaturen worden afgekoeld;

- AKZO alleen afvallen met een bekende samenstelling met lage gehalten aan metalen en, uit veiligheidsoverwegingen, geen PCB's verwerkt.

Zoals in 4.3.2.3 werd vermeld zijn er in het verleden geen analyses uitgevoerd op het vóórkomen van dioxines en benzofuranen in de rookgassen, maar is wel het waterig effluent geanalyseerd met het bovenvermelde resultaat. Ten aanzien van dit laatste kan worden gemeld dat momenteel over de dioxinevangst door natte wassers zeer weinig gegevens beschikbaar zijn, maar twijfels over het vangstrendement gerechtvaardigd lijken.

4.3.3 Voorbeelden vloeistof-injectie verbranding

4.3.3.1 Inleiding

Eén der onderzochte bedrijven heeft een drietal afvalverbrandingsinstallaties voor de verwerking van halogeenhoudende koolwaterstoffen:

- één verbrandingsinstallatie voor vloeibaar afval van de landbouwchemicaliën-fabriek. Deze installatie wordt verder aangeduid als fabriek 1;
- twee, min of meer identieke, verbrandingsinstallaties van de epichloorhydrinefabriek. Deze installaties worden verder onder de noemer fabriek 2 geplaatst.

4.3.3.2 Procesbeschrijving

Fabriek 1

Deze vloeistof-injectie oven wordt gevoed met residuen, bijprodukten en oplosmiddelen, die vrijkomen bij de productie van landbouw- en fijnchemicaliën. Daarnaast worden het surplus van het vloeibare afval, met uitzondering van hetgeen vrijkomt bij de epichloorhydrine synthese, en diverse kleine afvalstromen van de lokatie in deze installatie verbrand. Voordat de afvalstroom, die zowel vloeibaar als gasvormig kan zijn, in de oven wordt gevoerd, wordt deze door filtratie ontdaan van vaste stof.

De temperatuur waarbij de verbranding plaatsvindt bedraagt circa 1200 °C, terwijl de verblijftijd van de geïnjecteerde voeding circa 2 s is. De verbrandingsinstallatie bestaat uit alleen een primaire verbrandingskamer.

Om de vorming van vrij chloor te onderdrukken wordt, voor zover de temperatuur het toelaat, water in de oven geïnjecteerd. Voor wat betreft de overmaat zuurstof, die ook van invloed is op de ligging van het Deacon evenwicht, kan worden gemeld dat het gehalte in de rookgassen wordt gemeten. De luchttoevoer is zodanig dat 5% zuurstof in de rookgassen aanwezig is.

Aangezien de rookgassen vóór zuivering een quench-stap ondergaan kan er van energierugwinning geen sprake zijn. Geproduceerd zoutzuur wordt uit de rookgassen verwijderd door absorptie in (brak) water, waarna de ontstane verdunde

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

zoutzuur oplossing geloosd wordt op het oppervlaktewater. Tegelijkertijd wordt met deze wasstap stof, zo al aanwezig, uit het afgas verwijderd.

De aard en samenstelling van de voeding van de oven wordt bepaald door de volgende factoren:

- de installatie is ontworpen op viscositeiten, die variëren tussen 1,2 - 30 cSt. Afvalstromen met een hogere viscositeit kunnen niet rechtstreeks aan de verbrander worden toegevoerd, aangezien de verstuiwing hierdoor verstoord wordt;
- de temperatuur in de oven is bepalend voor de maximale hoeveelheid water, die aan een afvalstroom mag worden toegevoegd;
- de installatie is ontworpen op de volgende gehalten aan halogenen in de voeding:
 - . 73 w/w% F
 - . 84 w/w% Cl
 - . 92 w/w% Br
 - . 95 w/w% I

Op dit moment worden dagelijks afvalstromen verbrand met een totale hoeveelheid van 20 ton chloor en 40 kg fluor;

- in de te verwerken afvalstromen zijn slechts sporen aan metalen, afkomstig van corrosieproducten (bijvoorbeeld van opslagtanks) aanwezig.

Tot 1 mei 1989 werd in deze verbrandingsinstallatie ook afval van derden verwerkt. Afvalstromen, die PCB's en/of gechloreerde fenolen bevatten, werden echter geweigerd in verband met een verhoogde kans op de vorming van dioxines en benzofuranen in de rookgassen.

Fabriek 2

Deze vloeistof-injectie ovens worden gevoed met vloeibare en gasvormige bijproducten van de productie van epichloorhydrine. Voor binnenkomst in de oven wordt de afvalstroom door filtratie ontdaan van vaste stof.

De temperatuur, waarbij de verbranding plaatsvindt bedraagt 1200 °C, terwijl de verblijftijd van de afvalstroom in de oven ruim 1 s is. In deze ovens ondergaan de afvalstromen alleen een primaire verbranding.

In deze ovens wordt geen stoom toegevoerd ter voorkoming van het ontstaan van chloorgas. De luchttoevoer aan de oven wordt gestuurd op het behalen van een volledige destructie van de voeding.

In deze ovens wordt de warmte in de rookgassen teruggewonnen in een stoomboiler. Vóór emissie naar de atmosfeer worden de rookgassen na te zijn afgekoeld eerst nog met (brak) water gewassen. Daarnaast wordt de, door de gaswassing ontstane, zoutzuur oplossing gebruikt als processtroom voor de neutralisatie van afvalwater dat vervolgens naar een biologische waterzuiveringsinstallatie gaat.

De aard en samenstelling van de voeding van de ovens wordt bepaald door de volgende factoren:

- de installaties zijn ontworpen om afvalstromen met viscositeiten van ca. 1 cSt te kunnen verstuiwen en verbranden;
- stromen die water bevatten (lage(re) warmte-inhoud), worden vóór verbranden opgemengd met stromen met voldoende warmte-inhoud;

- in de installaties worden afvalstromen met een maximale hoeveelheid organochloor van 60 w/w% verbrand;
- in de te verwerken afvalstromen zijn slechts sporen aan metalen, afkomstig van corrosieprodukten (apparatuur), aanwezig.

In deze ovens wordt uitsluitend eigen afval verbrand.

4.3.3.3 Status en prestaties

Vloeistof-injectie verbranding is een techniek die reeds vele jaren in de praktijk wordt toegepast. Het verwijderingsrendement (op Cl-basis) van deze installaties is niet bekend, maar verwacht mag worden dat dit boven 99% zal liggen.

4.3.3.4 Emissies

Fabriek 1

In de afgassen van deze verbrandingsinstallatie zijn HKW's niet aantoonbaar. Op het oppervlaktewater wordt een HCl-oplossing (20 ton HCl per dag) met een pH van 1 geloosd. De eventueel aanwezige stofdeeltjes worden uit de rookgassen afgevangen in de natte gaswasser, waarmee het HCl uit de rookgassen wordt verwijderd.

Fabriek 2

In de afgassen van deze verbrandingsinstallaties zijn geen HKW's aantoonbaar. In tegenstelling tot hierboven beschreven, wordt de gegenereerde zoutzuur oplossing niet geloosd, maar hergebruikt ten behoeve van neutralisatie van afvalwater. De eventueel aanwezige stofdeeltjes worden uit de rookgassen afgevangen in een natte gaswasser.

4.3.3.5 Verwerkingskosten

Met betrekking tot de kost- of verwerkingsprijzen voor het verbranden van HKW's, in de boven beschreven ovens, zijn geen kwantitatieve gegevens beschikbaar gesteld.

4.3.3.6 Evaluatie

Bij fabriek 1 vindt noch terugwinning van energie noch van HCl uit de rookgassen plaats.

Bij fabriek 2 daarentegen wordt de energie wel teruggewonnen en wordt de ontstane HCl-oplossing nuttig toegepast.

Voor wat betreft preventieve maatregelen tegen de potentiële vorming van dioxines kan worden gesteld dat:

- *fabriek 1*
de rookgassen door toepassen van een quench-stap snel tot relatief lage temperaturen worden afgekoeld;
- *fabriek 2*
PCB's en chloorfenolen bevattende afvalstromen (potentiële dioxine-veroorzakers) worden geweigerd.

Of de aangehouden verbrandingstemperaturen en verblijftijden in fabriek 1 voldoende zijn om met alleen een primaire verbranding voldoende destructie te bereiken zou door metingen aan de installatie duidelijk kunnen worden. In de ovens van fabriek 2 wordt wel energie teruggewonnen uit de rookgassen. Hierbij worden de afgassen in een zogenaamde waste heat boiler gekoeld van 1200 °C naar 350 °C en vervolgens in een zogenaamde quench stap zeer snel afgekoeld van 350 °C naar 60 °C.

4.4 Draaitrommeloven verbranding

4.4.1 Procesbeschrijving

Bij de verbranding van halogeenhoudende koolwaterstof afvalstromen op het land wordt meestal gebruik gemaakt van een draaitrommeloven voor de primaire verbranding, gevolgd door een secundaire verbranding van de gasvormige (bij)produkten in een naverbrandingskamer. In een dergelijke verbrandingsinstallatie worden naast HKW-afvalstromen ook andere chemische afvalstoffen verbrand. In figuur 10 is een schematische voorstelling van een dergelijke installatie gegeven. Een draaitrommeloven bestaat uit een cilindrische, hitte- en corrosiebestendige buis, die met een hoek van maximaal 5°, is opgesteld. De oven roteert over het algemeen tussen 5 en 25 maal per uur [6]. Het roteren van de bemetselde oven zorgt ervoor dat het afval en de verbrandingslucht goed kunnen worden gemengd, terwijl er continu hernieuwd contact optreedt tussen het afval en de warme wanden van de oven.

In het algemeen varieert de oventemperatuur van 800 °C tot 1300 °C, terwijl de temperatuur van de naverbrandingskamer 900-1200 °C bedraagt. De overmaat verbrandingslucht, die aan de afvalstroom wordt toegevoegd kan variëren van 60-200%.

Voor gassen geldt dat zij in het algemeen een verblijftijd hebben van 0,4-4 s, terwijl vaste stoffen van een paar seconden (voor hele fijne deeltjes) tot soms enige uren (voor grote objecten) in de oven kunnen verblijven.

Via een vultrechter worden vaste stoffen (incl. vaten) en pasteuze afvalstoffen gedoseerd in de draaitrommeloven. De meest toegepaste voorbehandelingsmethoden zijn grootte-reductie en het verwijderen van vloeistoffen uit vaten. Grootte-reductie van vaste afvalstoffen kan worden uitgevoerd om onder andere de verbrandingsefficiëntie van het systeem te verhogen. Vloeistoffen en verpompbare sludges kunnen over branders en lansen in het trommelfront worden gedoseerd. De branders voor hoogcalorische vloeistoffen worden daarbij tevens gebruikt

voor de temperatuurregeling van de trommel. Sterk corrosieve stoffen worden vaak geneutraliseerd voordat zij aan de oven worden toegevoerd.

In de draaitrommeloven wordt het vaste en pasteuze afval langzaam getransporteerd en tegelijkertijd verbrand. De temperatuur die hiervoor vereist is, is afhankelijk van de aard van het te verbranden materiaal. Indien de temperatuur te laag is om een voldoende hoge omzettingsgraad te behalen wordt in de trommeloven extra verwarmd. De, tijdens de verbranding, resterende slakken blijven achter op de bodem van de oven en worden via een transportsysteem afgevoerd naar een centrale opslag.

In de achter de oven geplaatste naverbrandingskamer kunnen nog niet volledig geoxideerde verbindingen verder worden omgezet.

Zoals ook in figuur 10 te zien is, kunnen vloeibare afvalstoffen ook vaak direct in de naverbrandingskamer worden gebracht met behulp van verstuiwer/brander combinaties.

De installaties zijn in de meeste gevallen uitgerust met een systeem om de warmte uit de rookgassen terug te winnen. De warmte van de rookgassen kan onder meer worden gebruikt voor het opwekken van energie, bijvoorbeeld door middel van de produktie van stoom. Vervolgens worden de rookgassen vóór uitstoot naar de atmosfeer eerst nog gereinigd door middel van een elektrostatisch filter (vaste stof verwijdering) en waskolommen met water en loog, om respectievelijk zure verbrandingsprodukten en zwaveldioxide uit de afgasstroom te verwijderen. De afgevangen vliegassen worden evenals de slakken naar een centrale opslag afgevoerd.

4.4.2 Draaitrommelovens bij AVR-Chemie (procesbeschrijving)

De verbranding van chemisch afval, waaronder HKW's, in draaitrommelovens vindt in Nederland plaats bij AVR-Chemie te Rozenburg. Het bedrijf heeft voor de verwerking van chemisch afval twee draaitrommelovens, waarvan de laatste in 1987 in bedrijf is genomen. De ovens zijn beide geschikt voor de verbranding van vloeibare, pasteuze en vaste chemische afvalstoffen.

De oude oven heeft een verwerkingscapaciteit van 38.000 ton/jaar en kan afval met een gemiddelde ingangskoncentratie van ca. 1% (organo)chloor, bij een maximum van 4%, en 0,01% (organo)fluor verbranden. De installatie is uitgerust met een elektrostatisch filter voor de verwijdering van vliegassen uit de rookgassen. Een droog reinigingssysteem, voor de verwijdering van zure componenten uit de rookgassen, is momenteel in aanbouw. De nieuwe oven heeft een verwerkingscapaciteit van 50.000 ton/ jaar. De gemiddelde ingangskoncentraties aan (organo)chloor en -fluor bedragen respectievelijk 5% en 0,5%. In vergelijking met de in 4.3 beschreven installaties zijn de met deze ovens te verwerken (gemiddelde) halogeengehalten laag. De te verwerken chloor- en fluorgehalten worden gedictieerd door de dimensionering van de gaswasser. Het niet verbranden van broom- en joodhoudend afval, heeft te maken met het feit dat het tijdens de verbranding ontstane Br_2 en I_2 niet met de te gebruiken gaswasser uit de rookgassen kan worden verwijderd, terwijl zij corrosief zijn voor de stoomketel.

De nieuwe draaitrommeloven is uitgerust met een elektrostatisch filter en een gaswasinstallatie met neutralisatie. In deze wasinstallatie worden de rookgassen met

water gewassen (HCl verwijderingsrendement 97-99% [24]), waarna de zure stroom wordt geneutraliseerd. Naast een neutralisatie van de zure gasen worden hierbij tevens de (zware) metalen geprecipiteerd. De, bij deze bewerking ontstane, filterkoek wordt, na te zijn ontwaterd, in een deponie voor chemisch afval gestort.

Voor de aan te houden minimale verbrandingstemperaturen en gasverblijftijden gelden voor de nieuwe oven dezelfde waarden als voor de oude oven. In de praktijk worden in de oven temperaturen rond 1200 °C en in de naverbrandingskamer rond 1100 °C aangehouden, met een minimale gasverblijftijd van 3 s.

In de nieuwe draaitrommeloven mogen in tegenstelling tot de oude oven wel chloor- en/of fluorbevattende polycyclische koolwaterstoffen verbrand worden; de temperatuur van de naverbrandingskamer dient in dergelijke gevallen tot 1200 °C te worden verhoogd. Aangezien PCB's bij onvolledige verbranding tot kwalijke emissies kunnen leiden dient deze installatie een gegarandeerd verbrandingsrendement van 99,999% te hebben. Dat dit rendement zelfs voor deze moeilijk te behandelen groep stoffen kan worden behaald moest vóór de vergunningverlening experimenteel worden aangetoond [22].

Bij de verbranding van HKW's bij AVR-Chemie wordt geen zoutzuur teruggewonnen; een belangrijke reden hiervoor is de heterogeniteit van de te verwerken afvalstromen. In de nieuwe oven wordt wél de verbrandingswarmte teruggewonnen; de oven is gekoppeld aan een stoomketel voor het opwekken van stoom (ca. 20-25 ton per uur) die wordt gebruikt voor de productie van elektriciteit en gedestilleerd water. Door de terugwinning van warmte uit de rookgassen en voor het verwijderen van vaste stof (elektrostatisch filter), wordt de temperatuur van de gasen gereduceerd. Uiteindelijk worden de temperaturen vóór het elektrostatisch filter tot een niveau van 250 °C teruggebracht.

De draaitrommelovens en naverbrandingskamers zijn voorzien van een procesregeling, waarbij de volgende parameters automatisch worden gemeten en/of geregeld:

- de temperatuur in de vuurhaard, de naverbrandingskamer en het rookgaska-naal gemeten;
- het debiet van de verbrandingslucht gemeten en geregeld;
- de hoeveelheid vloeibaar afval gemeten en geregeld.

In de afgassen wordt continu het HCl-, HF-, SO₂-, O₂-, CO- en totaal koolwaterstofgehalte gemeten.

4.4.3 Status en prestaties

Draaitrommeloven verbranding van afvalstromen, die onder andere HKW's bevatten, is een techniek die reeds een groot aantal jaren in de praktijk wordt toegepast. Installaties, zoals hier beschreven, hebben een vernietigingsrendement van 99,999%.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

4.4.4 Emissies

Voor de nieuwe, DTO 8, en met ingang van 1 januari 1990 tevens voor de oude oven, DTO 7, gelden de volgende emissienormen voor de rookgassen:

a. stof	:	50	mg/m ³ resp. 4,50 kg/uur als 24-uursgemiddelde
		75	mg/m ³ resp. 6,75 kg/uur als 1-uursgemiddelde
b. zoutzuur	:	100	mg/m ³ resp. 9,00 kg/uur als 1- en 24-uursgemiddelde
c. fluorwater- stofzuur	:	2	mg/m ³ resp. 0,18 kg/uur als 24-uursgemiddelde
		5	mg/m ³ resp. 0,45 kg/uur als 1-uursgemiddelde
d. zwaveldioxide	:	400	mg/m ³ resp. 36,0 kg/uur als 24-uursgemiddelde
		500	mg/m ³ resp. 45,0 kg/uur als 1-uursgemiddelde.

Vanaf 1 januari 1990 zal de oude draaitrommeloven, naast het elektrostatisch filter, uitgerust zijn met een droge kalkreiniging waarmee de zoutzuur-, fluorwaterstofzuur- en zwaveldioxide-emissies beneden genoemde normen moeten worden gehouden. Voor de nieuwe oven zijn door de leverancier van de verbrandingsinstallatie de garantiewaarden gelijk gesteld aan bovenstaande vergunningswaarden.

Verder gelden, zowel voor de oude als voor de nieuwe oven voor de gemiddelde uursamenstellingen van de rookgassen over een periode van een jaar nog de volgende maximale concentraties (tussen haakjes zijn de garantiewaarden gegeven, zoals die door de leverancier voor de nieuwe oven zijn gesteld):

Pb:	1,5	mg/m ³ (1,5 mg/m ³)
Zn:	50,0	mg/m ³ (10 mg/m ³)
Cu:	2,0	mg/m ³ (0,05 mg/m ³)
Cd:	0,05	mg/m ³ (0,05 mg/m ³)
Cr:	5,0	mg/m ³
Ni:	1,0	mg/m ³
Sn:	20,0	mg/m ³
Co:	1,0	mg/m ³
Ag:	0,1	mg/m ³
As:	0,5	mg/m ³
Hg:	0,05	mg/m ³

Bovenstaande emissies staan omschreven in de Afvalstoffenwetvergunning zoals die aan AVR-Chemie is afgegeven. Ook voor deze bestaande verbrandingsinstallaties van AVR-Chemie geldt dat deze per 31 december 1992 of uiterlijk 30 november 1993 aan de nieuwe maximale emissiewaarden, zoals omschreven in de richtlijn "Verbranden 1989" (augustus 1989) moeten voldoen (paragraaf 4.2). Voor de nog nieuw te bouwen installatie zijn deze maximale emissiewaarden direct van toepassing.

Voor de oude oven geldt momenteel verder dat:

- het verboden is om chloor- of fluorhoudende polycyclische koolwaterstoffen (CFPK's), zoals PCB's, te verbranden. In de vergunning zijn deze CFPK's als volgt gedefinieerd:
 - a) vaste stoffen verontreinigd of bestaand uit CFPK's (geen concentratieniveau's gegeven);
 - b) vloeistoffen die meer dan 50 ppm CFPK's bevatten.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Het waswater afkomstig van de rookgasreinigingsinstallatie van de draaitrommel-oven dient vóór lozing eerst door een flocculatie-sedimentatie installatie te worden geleid. In deze installatie worden zware metalen en zwevende stof zo veel mogelijk verwijderd. De ontstane filterkoek wordt, na te zijn ontwaterd, gestort (per 1 januari 1990 C2-deponie van AVR-Chemie). De verbrandingslakken en vliegassen worden op een speciale mono-deponie opgeslagen.

Per uur mag maximaal 30 m³ afvalwater uit de flocculatie-sedimentatie installatie worden geloosd. Daarnaast gelden voor het te spuien waswater de onderstaande maximale gehalten; tussen haakjes staan de garantiewaarden vermeld, zoals die door de leverancier voor de nieuwe installatie zijn gesteld:

CZV	:	200,0 mg/l
Extraheerbaar organisch chloor	:	0,1 mg/l
Zwevend stof	:	50,0 mg/l (25 mg/l)
Cadmium	:	0,1 mg/l (0,1 mg/l)
Chroom	:	2,0 mg/l (2,0 mg/l)
Koper	:	1,0 mg/l (1,0 mg/l)
Nikkel	:	3,0 mg/l (3,0 mg/l)
Kwik	:	0,01 mg/l (0,01 mg/l)
Zink	:	3,0 mg/l (3,0 mg/l)
Antimoon	:	3,0 mg/l (3,0 mg/l)
Lood	:	3,0 mg/l (3,0 mg/l)
Molybdeen	:	3,0 mg/l (3,0 mg/l)
Zilver	:	1,0 mg/l (1,0 mg/l)
Cobalt	:	1,0 mg/l (1,0 mg/l).

In 1987 is door AVR-Chemie aan het ingenieursbureau TAUW Infra Consult B.V. de opdracht gegeven tot het uitvoeren van een omvangrijk meetprogramma aan de nieuwe draaitrommeloven voor het verbranden van chemisch afval [25]. Het meetprogramma beoogde twee doelen:

- het toetsen van de garantiewaarden van de installatieleverancier en het onderzoeken of voldaan werd aan de milieuhygiënische vergunningsvoorwaarden;
- het verkrijgen van inzicht in de verdeling van de metaalverbindingen over de verschillende procesuitgangen en in de vorming c.q. afbraak van dioxines en benzofuranen.

Bij de toetsing van het vernietigingsrendement van specifieke PCB's (minimaal 99,999%, zoals in de Afvalstoffenwet is omschreven) kon niet met zekerheid worden vastgesteld dat het rendement hieraan voldeed.

Echter, het rendement voor de som van 7 verschillende PCB's voldeed wel aan de voorwaarden. In het rapport wordt benadrukt dat het vaststellen van de vernietigingsrendementen heeft plaatsgevonden onder de minst gunstige verbrandingsomstandigheden (maximale belasting, batchgewijze dosering) [25].

Bij de toetsing van de overige milieuhygiënische vergunningsvoorwaarden zijn enkele malen overschrijdingen geconstateerd voor het gehalte aan SO₂ in de rookgassen en voor kwik en zwevend stof in het effluent. De resultaten van de bepaling van de metaalverdeling over de procesuitgangen tonen aan dat voor ieder van de 13 beschouwde metalen geldt dat meer dan 90% wordt afgescheiden via slak of vliegass. Voor kwik geldt dat slechts ca. 1% op deze manier wordt afgescheiden. Van de resterende 99% wordt ca. 92% afgescheiden in de gaswasser. Ongeveer 7% verlaat de installatie via de schoorsteen. De gehalten aan metalen (met uitzondering van kwik) in het rookgas vóór de water zijn zodanig dat het rookgas vóór

de wasser reeds voldoet aan de vergunningsvoorwaarden. In de praktijk betekent dit dat de gehalten aan metalen (met uitzondering van kwik) in de rookgassen na de wasser ruimschoots lager zijn dan de via de vergunningsvoorwaarden gestelde maxima [25].

Uit het onderzoek, dat tijdens de verbranding van PCB's en chloorbenzenen en -fenolen werd verricht, kon worden geconcludeerd dat er een aanzienlijke 'overall' afbraak van dioxines en benzofuranen plaatsvindt. De emissies van TEQ (toxiciteitsequivalenten van 2,3,7,8-TCDD) bleken vrijwel onafhankelijk te zijn van de gehalten aan PCB's, chloorbenzenen, -fenolen, dioxines en benzofuranen in het te verbranden afval.

4.4.5 Verwerkingskosten

AVR-Chemie hanteert verwerkingskosten voor de afvalstoffen onder andere op basis van hun samenstelling en calorische waarde. Uitgaande van een minimale verwerkingsprijs voor de verbranding van vloeibare afvalstoffen worden toeslagen betaald voor toenemende gehalten aan chloor, fluor, zwavel, vluchtige metalen etc. De minimale verwerkingsprijs bedraagt f 100,- per ton, terwijl de hoogste tarieven (voor afvalstromen waarin PCB's voorkomen) f 2.000,- tot f 3.000,- per ton kunnen bedragen.

4.4.6 Evaluatie

Bij de hier beschreven draaitrommeloveninstallaties wordt de energie uit de rookgassen gewonnen en nuttig toegepast.

De installaties en de in de vergunning opgenomen condities, waaronder ze dienen te worden bedreven, waarborgen een volledige verbranding van de te verwerken afvalstoffen.

In de vergunning van AVR-Chemie, zoals die na behandeling van beroepen bij de Raad van State is vastgesteld, wordt een minimumtemperatuur van 1000 °C genoemd voor de oven en de naverbrandingskamer. In de praktijk echter houdt AVR-Chemie temperaturen van respectievelijk 1200 °C en 1100 °C aan, terwijl in geval van de verbranding van PCB's in de nieuwe installatie de temperatuur van de naverbrandingskamer 1200 °C bedraagt. Voor wat betreft preventieve maatregelen ten aanzien van het voorkómen van de vorming van dioxines kan worden gesteld dat de verbranding bij relatief hoge temperaturen en lange verblijftijden plaatsvindt.

Daarentegen wordt energie teruggewonnen uit de rookgassen hetgeen betekent dat de rookgassen relatief langzaam door het temperatuurtraject 400 °C tot 200 °C worden gevoerd. Doordat de temperatuur van de rookgassen tot 260 °C moet worden gereduceerd vóórdat deze door het elektrostatisch filter kunnen worden geleid, bestaat er een potentiële kans op de vorming van dioxines onder andere op de vliegafdeeltjes. Het uitgevoerde onderzoek toonde echter aan dat er een aanzienlijke 'overall' afbraak van dioxines en benzofuranen plaatsvindt en stelde een bijzonder laag emissieniveau aan dioxines vast.

4.5 Wervelbed verbranding

4.5.1 Procesbeschrijving

Wervelbed verbranding is een nog vrij nieuwe verbrandingstechniek, die nog niet zijn intrede heeft gedaan in de bestaande markt van commerciële verbrandingsinstallaties [3].

In principe kunnen wervelbed verbrandingsovens worden toegepast voor de destructie van gehalogeneerde organische afvalstromen.

In figuur 11 is schematisch een dergelijke installatie weergegeven. Wervelbed installaties zijn altijd verticaal geplaatst, terwijl de voeding en de luchtstroom altijd zo uitgebalanceerd zijn dat de beddeeltjes in een gefluidiseerde toestand komen en blijven. Het wervelbed zorgt voor een goede turbulentie in de installatie en voor een uitstekende warmte-overdracht. In principe kan het bedmateriaal zo gekozen worden dat het direct met verbrandingsprodukten, zoals HCl, kan reageren; dolomiet (calciummagnesiumcarbonaat) en kalksteen kunnen voor dit doel worden gebruikt.

De verbrandingstemperatuur is lager dan in andere typen chemische afvalverbrandingsovens en varieert van 870-1010 °C. Echter door de lange gasverblijftijden van 5-10 s en door de uitstekende verdeling van thermische energie in het bed kunnen toch hoge verbrandingsrendementen worden behaald. De overmaat zuurstof tijdens dit verbrandingsproces bedraagt 30-50%.

Het gebruik van een wervelbed oven levert wel enige restricties op ten aanzien van de te behandelen afvalstromen. Belangrijk is natuurlijk dat het bed zijn fluide eigenschappen behoudt en zo bepaalde vloeistofachtige eigenschappen. Belangrijke afvalkarakteristieken zijn wat dit betreft de corrosiviteit, het vochtgehalte en het asgehalte.

4.5.2 Status en prestaties

Naast zuiveringsslibben en verschillende chemische afvalstoffen worden ook gechloreerde oplosmiddelen in wervelbed ovens verbrand. Voor de destructie van gechloreerde verbindingen, zoals 1,1,1-trichloorethaan, trichlooretheen en perchlooretheen worden rendementen van 99,9% in de literatuur gemeld [6].

4.5.3 Emissies

Van tijd tot tijd dient het bedmateriaal in de oven te worden vervangen (storten). De emissies van vaste deeltjes uit deze ovens zullen in het algemeen dus hoger zijn dan die uit andere typen, daarnaast geldt echter dat de emissies van NO_x gewoonlijk lager zullen zijn vanwege de lagere verbrandingstemperaturen.

De overige emissies zullen bij de verwerking van vergelijkbare afvalstromen niet veel verschillen met die, bij andere typen verbrandingsinstallaties, genoemd. Kwantitatieve gegevens ten aanzien van de emissies van wervelbed ovens bij verbranding van HKW's zijn niet beschikbaar.

4.5.4 Verwerkingskosten

Een belangrijk deel van de operatiekosten, voor deze vorm van verbranden, komt voor rekening van de toe te voeren hoeveelheid extra brandstoffen. Eén van de redenen hiervoor is dat de hoeveelheid brandstof die vereist is voor het opstarten hoger is dan voor andere typen verbrandingsinstallaties. Kwantitatieve gegevens ten aanzien van de verwerkingskosten van HKW's in wervelbed ovens zijn niet beschikbaar.

4.5.5 Evaluatie

Vanwege het ontbreken van voldoende informatie is het moeilijk een goed oordeel over deze techniek te geven. De operatietemperaturen zijn relatief laag; de gasverblijftijden daarentegen relatief hoog. Door de fluidiserende werking van het bed wordt de thermische energie echter goed verdeeld, zodat toch hoge destructierendementen kunnen worden of worden behaald. Metingen aan full scale installaties (met rookgasreiniging) zullen moeten uitwijzen hoe de emissies van stof, zware metalen, zure gassen en eventueel dioxines (afhankelijk van energierterugwinning) liggen.

4.6 Verbranding in cementovens

4.6.1 Procesbeschrijving

Verbranden van gevaarlijke afvalstoffen, waaronder HKW's, in cementovens lijkt een aantrekkelijk alternatief voor afvalbehandeling. Dit geldt vooral omdat in dergelijke ovens de brandstofkosten ongeveer 50% van de totale operatiekosten bedragen en dus het gebruik van een afvalstof als toegevoegde brandstof gunstig is voor een economische procesvoering.

Verbranden van gehalogeneerde afvalstoffen in cementovens wordt als mogelijkheid gezien omdat in de oven tijdens het proces een slak gevormd wordt, die sterk alkalisch is en derhalve als een soort scrubber, die de gevormde zure gassen uit de gasstroom verwijderd, gebruikt zou kunnen worden. Volgens Turner [6] zouden de meeste vloeibare gehalogeneerde afvalstromen met een hoog vernietigingsrendement behandeld kunnen worden. De meest wenselijke afvalstromen zijn uiteraard die met een grote verbrandingswarmte (en dus een laag halogeengehalte). Over het algemeen zou het chloorgehalte van de totale brandstof (dat wil zeggen conventionele brandstof plus toegevoegde afval) maximaal 3% moeten zijn.

In de literatuur wordt gemeld dat in het verleden in cementovens een succesvolle destructie heeft plaatsgevonden van onder andere PCB's, tetra, chloorbenzeen, en chloroform [6].

4.6.2 Status en prestaties

Verbranden van ongemengde HKW-afvalstromen in cementovens wordt niet in de praktijk toegepast. Uit literatuur [6] blijkt dat in het verleden experimenten zijn uitgevoerd om de destructie van HKW's (PCB's, tetra, chloorbenzeen en chloroform) in cementovens te testen. Gemeld wordt dat de experimenten succesvol verliepen.

4.6.3 Emissies

Ten aanzien van de bij verbranding van HKW's in cementovens vrijkomende emissies zijn noch kwalitatieve noch kwantitatieve gegevens beschikbaar.

4.6.4 Verwerkingskosten

Geen kwantitatieve gegevens beschikbaar.

4.6.5 Evaluatie

Vanwege het ontbreken van voldoende informatie is het moeilijk een goed oordeel over deze techniek te geven. Enige kanttekeningen kunnen in ieder geval wel bij deze technologie worden geplaatst, met name is onduidelijk:

- hoe volledig de verbranding van HKW's plaatsvindt;
- welke HKW's (aard, samenstelling) in cementovens zouden kunnen worden verbrand;
- in hoeverre een optimale menging van verbrandingslucht en afvalstroom plaatsvindt, zeker gezien het feit dat een dergelijke oven niet ontworpen en gebouwd is voor de verbranding van afval;
- in hoeverre de procesomstandigheden (temperatuur, verblijftijd) zo te sturen zijn dat een goede destructie (blijvend) wordt bereikt;
- in hoeverre de zure gassen uit de rookgassen door de alkalische slakken kunnen worden verwijderd (emissies);
- hoe en met welk rendement de rookgassen verder ontdaan worden van zwaveldioxide, stof, vluchtige metalen en in hoeverre de potentiële vorming van dioxines wordt tegengegaan (emissies).

Opgemerkt dient te worden dat dit soort ovens (ook hoogovens, zie 4.7) ontworpen zijn om een produkt te maken en dat de kwaliteit van de produkten altijd voorop zal blijven staan.

4.7 Verbranden in hoogovens

4.7.1 Inleiding

Door de firma John Brown Engineers & Constructors B.V. is in 1989 bij NOVEM in het kader van de haalbaarheidsstudies een voorstel ingediend voor het onderzoeken van de vernietiging van gechloreerde organische vloeibare afvalstoffen door verbranden in hoogovens.

Deze techniek heeft betrekking op het vernietigen van organische afvalmaterialen door verbranding in een met een vast koolstofhoudend materiaal en eventueel slakvormers gevulde schachtoven, onder vorming van een stookgas en eventueel vloeibare slakken. Twee van dergelijke technieken zijn volgens de literatuur [26] bekend uit de octrooischriften AT-B-379 618 en EP-A-257 019.

De in deze octrooien beschreven processen zijn erop gericht om uit organische afvalmaterialen een waardevol stookgas, overwegend bestaande uit CO en H₂ te verkrijgen.

4.7.2 Procesbeschrijving

Bij de productie van ijzer uit ijzererts, zoals die in hoogovens wordt uitgevoerd, worden bij hoge temperatuur de oxiden van ijzer tot metaal gereduceerd. Door onvolledig verbranden van de koolstof ontstaat CO, waardoor de reductie van het erts plaatsvindt:



Het ijzer zakt naar beneden in de oven en komt bij hoge temperatuur in contact met koolstof. Door de opname van koolstof wordt het smeltpunt aanzienlijk verlaagd [12]; met de gesmolten slakken vloeit het ijzer onder uit de hoogoven en wordt door de opdrijvende slakken tegen oxidatie door de lucht beschermd.

De gassen, die uit de hoogoven ontwijken bevatten nog aanzienlijke hoeveelheden CO. De gemiddelde samenstelling van hoogovengas is: 55-61% N₂, 25-30% CO, 11-17% CO₂ en 1% H₂.

In figuur 12 wordt schematisch een doorsnede van een hoogoven en in figuur 13 (op vergrote schaal) de wijze van verstuiven van het afvalmateriaal weergegeven. De gehalogeneerde organische afvalmaterialen worden ter hoogte van de verstuivers met het blaasgas in fijnverdeelde vorm in de hoogoven gebracht met behulp van een zuurstofrijke stroom. Vaste halogeene bevattende organische afvalstoffen, zoals polyvinylchloride afval, worden eerst fijngemalen en vervolgens met behulp van het zuurstofrijke gas in het blaasgas verstoven.

In de werkhaardzone treden, rondom het uit de verstuivers komende zuurstof bevattende gas en de verstoven afvalmaterialen, verbrandingszones op, waarin een temperatuur heerst van meer dan 1400 °C. Dit zijn een centrale zone waarin O₂, N₂, H₂O, Cl₂ en HCl (in geval van verbranden van gechloreerde koolwaterstoffen), H₂, CO₂ en CO voorkomen en een buitenste zone waarin alle zuurstof is ver-

bruikt en tot CO₂, CO en H₂O is omgezet. Naar wordt aangenomen komen buiten deze verbrandingszones in de werkhoud uitsluitend CO₂ en CO verdund met stikstof, zoutzuur en een kleine hoeveelheid waterstof voor. In deze zones zal dus een reducerend milieu heersen.

De gehalogeneerde organische afvalmaterialen, die in dit gebied in de hoogoven worden ingevoerd, worden bij de heersende hoge temperaturen en ondermaat zuurstof ontleed onder vorming van CO, C en CO₂, waarbij koolstof en kooldioxide reageren tot CO. Gezien de ondermaat zuurstof lijkt het aannemelijk te veronderstellen dat zich geen verbindingen zoals dioxines kunnen vormen.

Het bij de reactie met koolstof uit het afvalmateriaal en/of met de cokes gevormde hoogovengas, dat naast stikstof afkomstig uit de blaaslucht, in hoofdzaak CO, H₂ en HCl afkomstig van de afvalmaterialen bevat, wordt afgevoerd en behandeld in een stofvanger om de meekomende vaste stofdeeltjes te verwijderen en in een natte wasser (water) om onder andere HCl te verwijderen.

De installatie, zoals die door John Brown wordt voorgesteld te testen op de vernietiging van HKW's, is een hoogoven met een dagelijkse capaciteit van 4.500 ton aan ruw ijzer. De installatie is uitgerust met 28 brandstoftoevoerpunten, terwijl er maximaal 2 gebruikt zullen worden voor het doseren van vloeibare HKW's. Door deze vervanging van de normale brandstof zegt John Brown Engineers & Constructors B.V. jaarlijks 4.400 ton afval in een dergelijke installatie te kunnen vernietigen [28].

4.7.3 Status en prestaties

De hier te bespreken verbrandingstechniek bevindt zich, zoals duidelijk blijkt uit 4.7.2, nog in een voorbereidings-/testfase.

4.7.4 Emissies

Experimenten op commerciële schaal zouden moeten uitwijzen in hoeveel stof en zure gassen uit de rookgassen kunnen worden verwijderd en of de verbrandingsrendementen zo hoog zijn dat de hoeveelheid niet-omgezette HKW's minimaal is. Tevens zouden analyses moeten uitwijzen of er zich inderdaad geen verbindingen, zoals dioxines vormen.

4.7.5 Verwerkingskosten

John Brown Engineers & Constructors B.V. heeft in het bij NOVEM ingediende projectvoorstel [26] een kostenschätzung gemaakt voor de verwerking van HKW's in hoogovens. De verwerkingsprijzen hebben betrekking op destructie in één hoogoven met een capaciteit (voor HKW's) van 4.400 ton/jaar, waarin olie als toegevoegde brandstof wordt gebruikt.

Voor de verwerking van afvalstromen met gemiddeld 30 w/w% organochloor wordt de verwerkingsprijs op ca. f 450,-/ton geschat. Voor gemiddeld 20 en 10 w/w% organochloor zijn de kosten respectievelijk f 380,- en f 310,- per ton.

4.7.6 Evaluatie

Experimenten in een full scale installatie zullen de kwaliteit van de techniek nog moeten bewijzen.

Op het eerste gezicht lijkt een technologie als deze, waarbij een afvalstroom ingezet wordt in een bestaand proces, een attractieve manier om afval te vernietigen. Opgemerkt dient te worden dat het hoofddoel van het proces toch het produceren van ruw ijzer is.

Zoals eerder vermeld lijken buiten de zones, waar het afval tegelijk met zuurstof verstoven wordt, reducerende omstandigheden te heersen, hetgeen in overeenstemming is met de eerder gegeven gemiddelde samenstelling van hoogovengas (zonder dosering van HKW's). De afwezigheid van zuurstof is één van de mogelijkheden om de vorming van dioxines in het temperatuurtraject 200-400 °C te voorkomen. De hoogovengas stroom, die rijk is aan CO, wordt vervolgens downstream nog gebruikt als brandstof (naverbranding). Eventueel niet tijdens de primaire verbranding omgezette HKW's kunnen dan alsnog worden verbrand.

Knelpunten/ontbrekende kennis

- continuïteit van het rendement van de vernietiging van de HKW's.
De temperatuur en de verblijftijd in de oven lijken echter voldoende om een rendement te bereiken dat dat van een afvalverbrandingsinstallatie benaderd;
- besturing van het vernietigingsproces ten aanzien van verbrandingstemperatuur en verblijftijden.
Ten aanzien hiervan wordt door John Brown Engineers & Constructors B.V. vermeld [28] dat de condities in de hoogoven bepaald en gestuurd worden door het ijzerwinningsproces. De verblijftijd van de te doseren afvalstroom in de oven kan worden gecontroleerd en geregeld door eventuele aanpassingen van de stroomsnelheid;
- de noodzaak van de aanpassing van bestaande hoogoveninstallaties voor de verwerking van HKW-afvalstromen.
- De wijzigingen aan de hoogovens bestaan uit:
 - afval aanleverings- en injectiesysteem
 - extra controle-apparatuur
 - analyse-apparatuur voor de topgasstroom
 - soda injectiesysteem (pH gecontroleerd)
 - soda opslag.John Brown Engineering & Constructors B.V. schat dat de extra installatiekosten maximaal f 1.000.000,- zullen bedragen [26];
- kwaliteit van het geproduceerde ijzer.
Aangezien de produktie van ruw ijzer de hoofdactiviteit is, dient onderzoek te worden uitgevoerd naar de kwaliteit van het geproduceerde ijzer. Het is namelijk niet ondenkbeeldig dat in de afvalstroom voorkomende metalen in het ijzer terechtkomen. Uit contacten van John Brown met een hoogovens bedrijvende firma is gebleken dat een afvalstroom met 1 ppm zware metalen en 50 ppm Se, Th en Ag (gemiddelde samenstelling van een op zee verbrande afvalstroom) geen problemen veroorzaakt ten aanzien van de kwaliteit van het ijzer [26];

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- aan rookgassen te stellen eisen.
Naast een (mogelijke) aanwezigheid in de slakken en het ijzer, zullen de zware metalen ook voor een deel in de rookgassen voorkomen, hetgeen betekent dat aan de stofvanger en de natte rookgasreiniging strenge eisen dienen te worden gesteld. Hierbij moet worden opgemerkt dat de meeste hoogovens reeds uitgerust zijn met zowel een stofvanger (elektrofilter) als een rookgasreiniging [26].

5 Thermische technieken

5.1 Inleiding

In dit hoofdstuk wordt een drietal technieken behandeld, die alle gemeen hebben dat de verwerking van halogeenkoolwaterstoffen bij hoge (600 °C) tot zeer hoge (1500 °C) temperaturen plaatsvindt:

- pyrolyse;
- vergassen;
- thermisch dehalogenen.

Van deze technieken is alleen pyrolyse op commerciële schaal gebruikt. De ontwikkeling van de vergassingstechnologie van HKW's is op dit moment nog in voorbereidingsfase. Thermisch dehalogenen is een techniek die zich momenteel in de ontwikkelingsfase bevindt.

Van het in ontwikkeling zijnde thermisch dehalogenen zullen twee procesontwerpen worden beschreven. Een nadere beschouwing van één van deze opties en de ideeën, zoals die bestaan voor het vergassen van HKW's volgens het, hierna te bespreken, Shell (olie)vergassingsproces blijken in grote lijnen hetzelfde werkingsprincipe te hebben.

Naast deze drie hier te behandelen thermische technieken, kan ook een techniek zoals gesmolten zout vernietiging worden genoemd, een techniek waarbij organische afvalstoffen worden verbrand, terwijl tegelijkertijd in de reactor gasvormige producten door het gesmolten zout (Na_2CO_3 of K_2CO_3) uit de afgasstroom worden verwijderd.

5.2 Pyrolyse

5.2.1 Inleiding

Met pyrolyse worden organische afvalstromen vernietigd bij hoge temperaturen en onder uitsluiting van zuurstof. Ten gevolge van de afwezigheid van zuurstof vinden er geen oxidatie reacties plaats.

Met de reactie zijn zeer hoge destructierendementen te behalen, zelfs voor de moeilijk te verwerken dioxines.

Er zijn verscheidene pyrolysesystemen in ontwikkeling of reeds op commerciële schaal verkrijgbaar. Eén van deze systemen wordt hier beschreven. Voor zover althans bekend, wordt deze technologie in Nederland niet voor de vernietiging van HKW's toegepast.

5.2.2 Procesbeschrijving

Eén van de pyrolysesystemen bestaat uit de volgende onderdelen:

- continu roterende oven;
- naverbrandingskamer;
- warmteterugwinningseenheid.

Afval wordt door middel van een lopende band continu door een indirect verhitte, zuurstof-vrije pyrolyse reactor gevoerd. Het afval wordt verwarmd tot temperaturen tussen 540 °C en 870 °C. Vluchtige componenten in het afval of pyrolyseproducten worden verwijderd, terwijl inerte materialen, zoals metalen en andere anorganische bestanddelen achterblijven; deze worden continu van de lopende band verwijderd.

De gasvormige componenten worden vervolgens in een naverbrandingskamer behandeld om de eventueel resterende organische bestanddelen alsnog te vernietigen. Hierna worden deze gassen door een warmteterugwinningseenheid geleid. Hoewel een deel van het tijdens de pyrolyse gevormde HCl (pyrolyse van gechlorreerde koolwaterstoffen) uit de gasfase wordt verwijderd door contact met alkalische componenten, die hetzij afkomstig zijn uit het afval hetzij juist voor dit doel aan de afvalstroom zijn toegevoegd, is toch een rookgasreiniging nodig. Andere potentiële emissies naar de atmosfeer, zoals stof en NO_x, zullen gering zijn door respectievelijk de geringe turbulentie van het afval in de reactor en het reducerende milieu in combinatie met de relatief lage temperatuur.

Pyrolysesystemen zijn het meest geschikt voor de verwerking van de volgende categorieën afval, die:

- te visceus zijn om te verstuiven in vloeistof-injectie ovens;
- laag smeltende materialen bevatten, waardoor de warmtewisselaars kunnen worden vervuild en de verwijdering van residu wordt bemoeilijkt;
- een hoog asgehalte hebben, zodat een rookgasreiniging moet worden uitgevoerd;
- toxische bestanddelen bevatten, die bij de verbrandingstemperaturen een hoge dampdruk hebben.

De verblijftijd in dit type pyrolyse reactor bedraagt 15-30 minuten voor de continue systemen en 4-6 uur voor batch systemen. De temperatuur van de naverbrandingskamer is 900-1200 °C bij een verblijftijd van de gassen van 1-2 seconden.

5.2.3 Status en prestaties

Het batch-gewijs opererende pyrolysesysteem van Midland-Ross [3], Verenigde Staten, zoals dat momenteel op commerciële schaal wordt gebruikt, blijkt gemiddelde destructierendementen van 99,9999% te kunnen behalen. De verwijderingsefficiëntie van HCl uit de rookgassen bedraagt daarbij 99,9%.

De pyrolysesystemen lijken vooral geschikt voor de verwerking van slibben en vaste afvallen vanwege de lange verblijftijden die in het systeem worden aangehouden.

5.2.4 Emissies

Met uitzondering van de in 5.2.3 gegeven verwijderingsefficiëntie van HCl uit de rookgassen zijn er geen kwantitatieve gegevens bekend.

5.2.5 Verwerkingskosten

Geen kwantitatieve gegevens beschikbaar.

5.2.6 Evaluatie

Voordelen (van dit type) pyrolysesysteem:

- zouten en metalen (inerte materialen) smelten niet aangezien de operatietemperatuur van de reactor beneden hun smeltpunt is gekozen;
- aangezien in de reactoren nauwelijks turbulentie is, zullen er weinig vaste stof deeltjes in de rookgassen terechtkomen, waardoor er weinig of geen eisen worden gesteld aan de rookgasreiniging ten aanzien van stofdeeltjes;
- NO_x wordt in het reducerende milieu omgezet in stikstof en water;
- zure gassen, zoals HCl en SO_x , kunnen worden geabsorbeerd door alkalische bestanddelen in het afval, hetgeen vaak kan leiden tot de reductie van 50-90% van de emissies [3];
- metalen en zouten in het pyrolyse-residu zijn moeilijk uit te logen omdat zij hierin fysisch en chemisch zijn geïmmobiliseerd;
- door het reducerende milieu en het feit dat er mogelijk slechts weinig stofdeeltjes in de rookgassen terechtkomen, lijkt de kans op dioxinevorming klein.

Nadelen (van dit type) pyrolysesysteem:

- systeem gebaseerd op destructie;
- teervorming;
- systeem lijkt minder geschikt voor de verwerking van vloeibaar afval;
- bij pyrolyse ontstaan uit halogeenkoolwaterstoffen in principe halogeenzuren en een scala aan koolwaterstof brokstukken. Door een gebrek aan waterstof ontstaan echter niet alleen veel teerachtige produkten, maar ook onverzadigde verbindingen, zoals alkenen en alkynen. Het nadeel hierbij is dat het gevormde halogeenzuur opnieuw kan adderen aan de gevormde onverzadigde verbindingen, waardoor het halogeenaatoom slechts 'verhuist'. Een naverbranding zoals hierboven geschetst is, is dan ook van groot belang;
- in de naverbrandingskamer kan in principe alsnog dioxine-vorming optreden.

5.3 Vergassen

5.3.1 Inleiding

Het Shell olievergassingsprocédé [29] wordt sinds vele jaren toegepast voor de vergassing van oliën, variërend van lichte olie tot asfalt. Hoewel de productie van synthesesgas door stoomreforming van aardgas daar, waar aardgas goedkoop is, zal worden geprefereerd, heeft de productie via olievergassing een niet onbelangrijk deel van de markt veroverd. De laatste jaren is er een ontwikkeling op gang gekomen waarbij het vergassingsproces met steeds moeilijker en sterker verontreinigde stromen gevoed wordt. De gedachte om (hoog)gehalogeneerde koolwaterstoffen als voeding voor het vergassingsproces te gebruiken is nieuw, maar lijkt gezien deze ontwikkeling een logische stap. Naast Shell heeft ook Texaco een eigen vergelijkbaar vergassingsproces op de markt gebracht.

5.3.2 Procesbeschrijving (olievergassingsproces)

Met het Shell olievergassingsproces worden koolwaterstoffen met behulp van zuurstof en stoom bij een hoge temperatuur (1300-1500 °C) en druk (10-100 bar) omgezet in een ruw synthesesgas, een mengsel van CO en H₂. Het verkregen synthesesgas kan na zuivering worden gebruikt om methanol, hogere alcoholen, zuivere CO, H₂ en ammoniak te produceren.

De te vergassen voeding wordt gemengd met het tijdens het proces geproduceerde roet en vervolgens voorverwarmd, in de reactor geperst en verneveld. Zuurstof wordt gemengd met stoom toegevoerd. De stoom dient onder meer om de reactor-temperatuur in de hand te houden. In de reactor worden de toegevoerde koolwaterstoffen, onder vlamvorming, bij bovengenoemde zeer hoge temperaturen en drukken afgebroken.

Het tijdens dit proces verkregen produktgas bestaat voornamelijk uit CO en H₂ met daarnaast kleine hoeveelheden CO₂, methaan, gasvormige verontreinigingen (NH₃, H₂S, HCN), alsmede niet omgezette stoom. Het bevat verder fijne vaste stofdeeltjes, die vrijwel geheel uit koolstof (roet) en as bestaan. In geval van zware voedingen wordt ca. 0,5 - 2 w/w% van de voeding omgezet in roet. In de praktijk blijkt dat de zuurstof- en voedingmassastromen vrijwel aan elkaar gelijk zijn, terwijl die van stoom ongeveer de helft hiervan bedraagt.

Het hete, met roet beladen gas wordt vervolgens afgekoeld, waarbij de warmte van het gas wordt benut om hoge druk stoom op te wekken. Een gedeelte hiervan kan weer worden gebruikt, maar het overgrote deel is netto produktie. Na een, hierna geplaatste, warmtewisselaar, waar het restant van de warmte in het produktgas wordt gebruikt om het ketelvoedingswater voor te verwarmen, wordt het gas verder gekoeld door een waterinjectie. Door de gekozen procesomstandigheden wordt hierdoor tevens het roet voor het overgrote deel in de waterfase geabsorbeerd.

Het restant aan roet wordt uit de gasstroom gewassen in een wastoren, waarvan het gebruikte waswater het water voor de injectiekoeler levert. Behalve de vaste stof, worden ook het ammoniak, het merendeel van het HCN en een deel van het H₂S uitgewassen.

Het gekoelde en van stof en roet gereinigde produktgas is op dit punt beschikbaar voor verdere opwerking.

De roet-waterslurry wordt opgewerkt in een roetterugwininstallatie, waar het wordt afgevangen en eventueel opgemengd met de reactorvoeding. Het van roet gezuiverde water wordt deels teruggevoerd naar de wastoren. Aangezien uit het ruwe synthesegas in de injectiekoeler en in de wastoren stoom condenseert, dient een deelstroom te worden gespuid. Deze afvalwaterstroom moet dan nog verder worden gereinigd, omdat ze naast asbestanddelen ook nog onder andere H₂S, HCN en NH₃ bevat. Er bestaan twee methoden voor de terugwinning van roet, die uitgebreid worden besproken in [29].

Zoals eerder opgemerkt, wordt in de wastoren slechts een deel van het H₂S uit de gasstroom gewassen, hetgeen kan gebeuren met behulp van het standaard Shell ADIP proces. Het proces kan zonder verdere modificatie aan het vergassingsproces worden gekoppeld. Opgemerkt dient te worden dat dit absorptieproces een aanzienlijke kapitaalsinvestering vergt (ca. 40% van de kosten van een standaard vergassingsproces).

Aangezien de kapitaalsinvestering in een zuurstoffabriek groot is in vergelijking met de vergassingssectie, lijkt het een aantrekkelijke optie om lucht in plaats van zuurstof als vergassingsmedium te gebruiken, waardoor de produktie van stookgas in aanmerking komt, hetgeen echter, door het hoge stikstofgehalte, een lage calorische waarde heeft. Het gebruik van lucht heeft echter ook een aantal nadelen; naast de energieverblindende luchtcompressor, zijn er bezwaren verbonden aan de stikstofballast (op volume basis bestaat het geproduceerde gas voor ongeveer 50% uit stikstof). De hele vergassingsinstallatie, inclusief de wasinstallatie voor de verwijdering van H₂S, moet groter worden dan in het geval van vergassing met zuurstof en stoom. Daarnaast is het produkt, laag calorisch gas, in de meeste gevallen belangrijk minder waard dan synthesegas, terwijl het alsnog verwijderen van stikstof uit dit laag calorische gas vooralsnog geen economisch haalbare optie is [29].

Teneinde halogeenhoudende voedingen te kunnen verwerken dient het proces op een aantal punten te worden aangepast. Veel aandacht dient te worden geschonken aan de aanwezigheid van chloor, omdat juist dit halogeen in hoge concentraties voorkomt. Broom en fluor komen weliswaar in veel kleinere hoeveelheden in de HKW-afvalstromen voor, maar vereisen toch de nodige attentie in verband met de hoge corrosiviteit. In principe kan met deze techniek elk verpompbaar vloeibaar of gasvormig afval worden verwerkt. Voor de toe te passen verstuiwing van de afvalstroom in de reactor dient de aanwezige vaste stof vooraf voldoende verkleind te zijn.

Het (organo)chloor zal tijdens het proces kwantitatief als HCl in het ruwe synthesegas vrijkomen. Zonder uitgebreide maatregelen zal het HCl belangrijke corrosieproblemen opleveren, vooral bij lagere temperaturen. Er zal onder de sterk reducerende condities in het produktgas (45-60% waterstof) geen vrij chloor aanwezig zijn, hetgeen betekent dat een aantal voorzorgsmaatregelen dienen te worden getroffen om te zorgen voor een adequate beveiliging tegen corrosie.

Genoemd worden [29]:

- het vermijden van temperaturen beneden het gasdauwpunt vóór de quench-stap;
- het toevoegen van een goed gedoseerde hoeveelheid loog in de quench-stap voor de neutralisatie van het zoutzuur;
- een juiste selectie van constructiematerialen.

Het bovenstaande maakt duidelijk dat er sprake zal zijn van een toename van de investeringskosten.

Anders dan bij het in 5.4 nog te beschrijven thermisch dehalogeneren, wordt in [29] de terugwinning van HCl uit het ruwe synthesegas niet vermeld.

Bij de selectie van de roetterugwineenheid dient men zich te realiseren dat het roetwater eventueel restanten van het loog kan bevatten en zeker een hoge concentratie zouten, zoals bijvoorbeeld NaCl.

Voor wat de opwerking van het spuiwater betreft, moet in elk geval met een veel hoger zoutgehalte dan normaal rekening worden gehouden (tot 20% [29]).

De bestaande verwerkingsroute dient, met uitzondering van het filter, te worden vervangen door een zuiveringsstap, waarbij de in de afvalstroom aanwezige zware metalen, zoals zink, lood en nikkel, worden neergeslagen en afgefilterd; opgelost HCN, NH₃ en H₂S kunnen met een natte oxidatie worden afgebroken.

5.3.3 Emissies

De enige emissie van dit proces is de waterstroom die gespuid wordt uit het roetvrije recirculatiewater. In deze afvalwaterstroom zijn hoge concentraties zout (tot 20 w/w%) aanwezig [29]. In deze stroom bevinden zich de, indien in de voeding aanwezig, zware metalen.

In het water zijn de gassen NH₃, H₂S en HCN opgelost; via een natte oxidatie stap zouden deze echter kunnen worden geoxideerd.

De gasproductstroom kan geen emissie worden genoemd, maar gezien de onduidelijkheid ten aanzien van de exacte gassamenstelling, met name de aanwezigheid van kleine hoeveelheden halogeenhoudende nevenproducten, dient deze stroom goed te worden gecontroleerd. Door een serie testexperimenten, met gechlorideerde voedingen, dient met name de vorming van nevenproducten zoals dioxines te worden nagegaan.

5.3.4 Verwerkingskosten

In de geraadpleegde literatuur [29] is het economische aspect van het vergassingsproces nagegaan indien dit zou worden toegepast voor de verwerking van afgewerkte olie, afvalolie en gehalogeneerde koolwaterstoffen.

Hierin worden een hoge en een lage verwerkingsprijs voor HKW-afvalstromen van respectievelijk f 750,- en f 500,-/ton genoemd. Deze prijzen gelden voor een installatie met een verwerkingscapaciteit van 135.000 ton afgewerkte olie, afvalolie en gehalogeneerde koolwaterstoffen per jaar; het gemiddelde chloorgehalte zou 9 w/w% bedragen.

5.3.5 Evaluatie

Het proces voor de vergassing van organische stromen is al een aantal jaar in gebruik. De ontwikkeling om steeds moeilijker organische (afval)stromen te vergassen is gaande. Op dit moment is de vergassing van HKW-houdende afvalstromen nog in een fase van voorbereiding/ontwikkeling.

Kanttekeningen

- Zoals uit het voorgaande blijkt, richt de techniek zich op de behandeling van (halogeenhoudende) organische afvalstromen. Indien een te behandelen HKW-houdende afvalstroom grote hoeveelheden water bevat, zal dit ofwel in een voorbehandeling moeten worden afgescheiden ofwel de stroom zal met andere (organische) stromen moeten worden opgemengd. De hoeveelheid stoom die aan het proces wordt toegevoerd, dient nauwgezet te worden geregeld om de temperatuur te sturen. Of de verwerking van andere typen HKW-houdende afvalstromen met deze techniek, economisch gezien, toekomst heeft is nog onduidelijk.
- Met betrekking tot de energiehuishouding van het proces wordt gemeld [29] dat circa 80% van de toegevoerde energie in de voeding beschikbaar komt als energie in het synthesegas. De warmte-inhoud van de geproduceerde stoom is circa 13% van de in de voeding aanwezige energie; dit betekent dat het energetisch rendement van de vergassingsinstallatie op circa 93% kan worden gesteld. Hierbij dient te worden opgemerkt dat deze berekening betrekking heeft op de verwerking van een massastroom van afvalolie, afgewerkte olie en HKW's, met een gemiddeld chloorgehalte van 9 w/w%. Bij hoger chloorgehalte van de voeding zal het energetisch rendement afnemen.
- Door de grote hoeveelheid water, die met loog (ten behoeve van neutralisatie van zoutzuur en/of precipitatie van zware metalen) in het proces wordt geïntroduceerd, ontstaat er een relatief grote afvalwaterstroom, die beladen met zout (NaCl) moet worden afgevoerd.
- Het proces lijkt flexibel voor wat betreft de mogelijke variatie in samenstelling van de voeding.
- Een voordeel van deze technologie is dat de kans dat er bij het ontledingsproces van de HKW's gevaarlijke stoffen zoals dioxines ontstaan klein is. Uit onderzoek van Louw [31] aan de R.U. Leiden blijkt namelijk dat de vorming van dioxines bij temperaturen van 600-900 °C en sterk reducerende omstandigheden onwaarschijnlijk is. Om zekerheid hieromtrent te verkrijgen zouden er toch zeker proefoperaties met een bestaande vergassingsinstallatie, voorzien van alle aanpassingen, moeten plaatsvinden. Hierbij zouden geselecteerde voedingen met oplopend chloorgehalte (tot minimaal 40 w/w%) dienen te worden getest.

Risicofactoren

- het maximaal toelaatbare percentage chloor in de voeding;
- de rol van andere halogenen in het proces;
- de samenstelling van het afvalwater, met name de hoge zoutconcentratie, die hoger wordt naarmate het halogeengehalte van de voeding stijgt, en de hoeveelheid niet-geprecipiteerde, dus resterende, zware metalen;
- de exacte samenstelling van het produktgas, met name ten aanzien van de aanwezigheid van kleine hoeveelheden halogeenhoudende nevenprodukten;

- ten gevolge van de grote hoeveelheid HCl in het ruwe produktgas en de toevoer van loog in de quench, zal de roet-water slurry een hoog zoutgehalte hebben. Op dit moment zijn er nog geen praktijkgegevens over het functioneren van de roetterugwinningseenheid met onderhavige typen voedingen.

5.4 Thermisch dehalogeneren

5.4.1 Inleiding

Thermisch dehalogeneren, ook wel thermische hydrogenolyse genaamd, is een techniek die momenteel nog in ontwikkelingsfase verkeert. Een samenwerkingsverband tussen R.U. Leiden (prof. Louw), T.U. Delft en Koninklijke Maatschappij De Schelde is opgezet met als doel te komen tot een verdere implementatie van de techniek.

5.4.2 Procesbeschrijving

Thermisch dehalogeneren is een proces waarbij de afvalstroom wordt verhit in een milieu van overmaat waterstof. Anders dan bij het katalytisch dehalogeneren, wordt deze technologie bedreven bij hogere temperaturen (tot 1200 °C) en zonder gebruik van een katalysator. De hoge temperatuur is nodig om een voldoende hoge omzettingssnelheid van het HKW-houdende afval te verkrijgen.

Het werkingsprincipe van de techniek berust op het verwijderen van (ook hoge) gehalten aan chloor en eventueel ook andere heteroatomen, zoals F, Br, S, N en O door thermische hydrogenolyse in de gasfase [30].

Het reagens is waterstof, bijvoorbeeld in de vorm van synthesesgas. De aanwezigheid van CO, H₂O en CO₂ in de gasfase vormt geen probleem daar deze zich inert gedragen.

Bij hoge temperaturen bestaat er een evenwicht tussen moleculaire en atomaire waterstof. Deze laatste zorgt ervoor dat het halogeenaatoom van de HKW wordt afgesplitst, waarbij halogeenzuur ontstaat. De organische moleculen worden omgezet in kleine koolwaterstoffen en bestaan in hoofdzaak uit methaan, ethaan, etheen (afkomstig van alifatische verbindingen) en benzeen (afkomstig van aromatische verbindingen). Daarnaast ontstaat meestal enig roet, afhankelijk van de aard van de voeding. Het voordeel van de dehalogenering van HKW's in een reducerend milieu is dat gevaarlijke verbindingen zoals dioxines niet kunnen worden gevormd.

Naast bovenbeschreven thermische hydrogenolyse in de gasfase kan ook gebruik worden gemaakt van een bed van actieve kool. Hierover worden alle typen organische chloorverbindingen bij lagere temperaturen (600 °C) omgezet. Het bed heeft hier een katalyserende werking. Deze variant leent zich in het bijzonder voor nabehandelingen en voor het dehalogeneren van gasstromen met lage gehalten aan HKW's. De toepasbaarheid van deze methode is onder meer afhankelijk van de levensduur van het bedmateriaal en de bruikbaarheid van gebruikte adsorptiekool.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Elk verpompbaar afval kan met dit proces worden verwerkt. Naar de dehalogenering van vaste afvalstoffen is nog geen onderzoek uitgevoerd, maar in principe is de behandeling hiervan volgens hetzelfde procédé ook mogelijk [31].

In principe kan de hydrogenolyse reactor op diverse wijzen worden uitgevoerd. De, op dit moment, meest kansrijke procesontwerpen zijn:

- wervelbed- en lege buis reactor in serie;
- ongepakte propstroom reactor in combinatie met een vergasser (van het gevormde roet).

De belangrijkste componenten van deze laatste optie zijn:

- ongepakte buis reactor (druk ca. 30 bar) voor de dehalogenering;
- quench-tank voor het snel afkoelen van het produktgas uit de reactor;
- koeler/partiële condensor voor een verdere afkoeling van het produktgas;
- adiabatische absorber voor de scheiding van de lichte koolwaterstoffen/synthesegas enerzijds en zoutzuur anderzijds;
- flash verdamper voor de scheiding van de in de zoutzuuroplossing meegekomen roetdeeltjes (roetwater) en zoutzuur;
- pelletizer voor het pelletiseren van roet met toe te voegen olie;
- vergassingsreactor, die vóór de dehalogeneringsreactor is geplaatst.

Aan deze vergasser, die de benodigde waterstof in situ produceert, worden de volgende stoffstromen toegevoerd:

- olie met roetpellets
- zuurstof
- stoom.

De olie en roetdeeltjes worden vergast, waarna het geproduceerde synthegas, met daarin de benodigde waterstof naar de reactor kan worden gevoerd.

Eventueel aanwezige (vluchtige) zware metalen zoals kwik kunnen via een spui in de zoutzuur quench worden afgevoerd.

Behalve bovengenoemde uitvoeringsvorm van de thermische dehalogenering is het mogelijk dat vergassing van kolen of olie als hoofdactiviteit wordt bedreven, gekoppeld aan de dehalogenering van HKW's als nevenactiviteit.

Zoals ook in 5.1 werd vermeld, ligt het werkingsprincipe van deze optie ook ten grondslag aan het idee om het vergassingsproces te gebruiken voor de omzetting van HKW's. Verschillen zijn:

- in het hier beschreven proces zijn de vergassingsreactor en de dehalogeneringsreactor twee afzonderlijke reactoren, terwijl beide reactoren in het Shell proces één zijn;
- de operatietemperatuur voor de dehalogeneringsreactor is in het hier beschreven proces beduidend lager; doordat in het Shell vergassingsproces in dezelfde reactor zowel het synthegas moet worden geproduceerd (bij hoge temperatuur) als de HKW's dienen te worden verwerkt zal deze hogere operatietemperatuur dienen te worden aangehouden. Het nadeel hiervan zou zijn dat de maximaal te bereiken dechloreringsgraad lager is [31].

5.4.3 Status en prestaties

De technologie verkeert momenteel in ontwikkelingsfase. Zoals ook in de inleiding werd vermeld werken de R.U. Leiden, T.U. Delft en Koninklijke Maatschappij De Schelde samen in het onderzoek. De R.U. Leiden onderzoekt de chemie van de thermische hydrogenolyse en die onder invloed van actieve kool. Bij dit onderzoek behoren onder andere hydrobromering, conversie van freonen en het gedrag van alifatische koolwaterstoffen over actieve kool.

De T.U. Delft is verantwoordelijk voor de technologische ontwikkeling. Een test-installatie is gebouwd, die in september 1989 operationeel is geworden.

De Schelde draagt zorg voor het fabrieksvoorontwerp en de commercialisering van de techniek. In september 1989 is een basisrichtontwerp afgerond voor een installatie met een capaciteit van 22.000 ton/jaar.

Op laboratoriumschaal wordt met deze technologie reeds een aantal jaren geëxperimenteerd. Het rendement van de dehalogenering (veelal dechlorering) kan worden uitgedrukt als de mate waarin het organisch gebonden chloor wordt omgezet tot zoutzuur. Behaalde rendementen in geval van homogene reacties zijn >99,95% voor monochloor respectievelijk broomderivaten.

Voor (poly)halogeenverbindingen zijn, bij temperaturen en verblijftijden van maximaal respectievelijk 930 °C en 10 s, rendementen behaald van 100-(0,05)ⁿ%; "n" is het aantal halogenen aan het organische molecuul.

In geval van reacties over actieve kool zijn rendementen van 100% behaald voor alle uitgeteste chloorverbindingen bij temperaturen van maximaal 600 °C.

Op laboratoriumschaal heeft men de dehalogenering aangetoond van verbindingen zoals hexachloorbenzeen en PCB's.

De verwachting is dat met dit in ontwikkeling zijnde proces in principe elk verpomptbaar vloeibaar of ook gasvormig afval kan worden verwerkt. Omdat de techniek in elke (redelijke) verhouding van afvalstroom ten opzichte van reducerend gas kan worden toegepast is er volgens de onderzoekers [31] in principe geen boven- of ondergrens aan het halogeengehalte. Voor een efficiënte bedrijfsvoering lijkt het gewenst om de te behandelen afvalstromen redelijk constant van samenstelling te houden, of slechts geleidelijk hiervan te laten veranderen.

Door de afwezigheid van een katalysator is de aanwezigheid van metalen in de te behandelen afvalstroom geen probleem.

Voorbeelden van de te behandelen afvalstromen:

- PCB's (transformator-oliën);
- bijprodukten (residuen van chemische processen, zoals vinylchloride monomeren, epichloorhydrine, allylchloride);
- idem bij (organo)broomderivaten: halonen, vlamdovers e.d.;
- idem voor diverse (organo)fluorderivaten (teflon, freonen, landbouwchemicaliën);
- resten van halogeenhoudende oplos-, koel- en ontvettingsmiddelen.

5.4.4 Emissies

De procesprodukten zijn: zoutzuuroplossing (33 w/w%), koolwaterstoffen met een laag moleculair gewicht, de overmaat synthesegas, benzeen en roet. Doordat interne recycling en adequate quench-technieken in het procesontwerp worden opgenomen, kan het proces zo worden gestuurd dat emissies van bijvoorbeeld HCl minimaal zijn. Mogelijk zullen in de praktijk de afgassen van deze installatie vóór uitstoot nog door een verbrandingsinstallatie en een rookgasreiniging worden gevoerd.

Waarschijnlijk zullen de, in de afvalstroom aanwezige, metalen in de roetwaterstroom terechtkomen. In geval van terugvoeren naar een vergassingsreactor betekent dit dat de metalen zich daar kunnen ophopen. Mogelijk zal dit inhouden dat in het definitieve proces een deel van deze stroom gespuid wordt. Door precipitatie kunnen de aanwezige metalen in dat geval uit de stroom worden verwijderd. Een groot voordeel van een techniek als deze, waarbij de HKW's worden verwerkt in een reducerend (waterstof)milieu, is dat zich geen toxische verbindingen, zoals dioxines, kunnen vormen.

5.4.5 Verwerkingskosten

De hier te vermelden verwerkingskosten van thermische dehalogenering van HKW's hebben betrekking op de behandeling in een installatie met een capaciteit van 22.000 ton per jaar. Hierin wordt een afvalstroom bestaande uit dichloorpropeen, chloorbenzeen, dichloorpropan en trichloorpropan (karakteristieke afvalstroom van Shell) verwerkt. Het gemiddelde percentage (organo)chloor van deze stroom bedraagt 58 w/w%. De opbrengsten van de gegenereerde produkten komen van de HCl-oplossing (33 w/w%) en het synthesegas. Op dit moment worden de verwerkingskosten geschat op f 150,- tot f 500,- per ton afvalstroom. Indien de techniek zodanig ontwikkeld zou worden dat ook afvaloliën verontreinigd met HKW's kunnen worden behandeld, zouden deze kosten lager kunnen liggen. Het dan gevormde produkt (koolwaterstoffen en roet) zou direct kunnen worden ingezet voor de aanmaak van waterstof.

5.4.6 Evaluatie

Vooraf kan worden gesteld dat de techniek nog in een ontwikkelingsfase verkeert en dat de commercialisering waarschijnlijk nog enige jaren op zich laat wachten.

Voordelen van thermisch dehalogeneren zijn:

- de techniek is in principe gericht op de nuttige toepassing van zoutzuur, lichte koolwaterstoffen en benzeen. Indien organische afvalstromen, verontreinigd met HKW's, worden behandeld kunnen ook andere organische componenten worden gewonnen;
- in de procesvoering lijken weinig milieubelastende emissies naar lucht, water en bodem op te treden;
- doordat de reacties zich in een reducerend milieu afspelen lijkt de kans op vorming van dioxines en benzofuranen uitgesloten;

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- de techniek kan afvalstromen met hoge gehalten aan (organo)halogenen (in eerste instantie chloor) verwerken en is juist daarvoor ontworpen;
- het proces lijkt redelijk flexibel ten aanzien van de samenstelling en de fysische vorm van de te behandelen afvalstromen;
- de techniek is procesgeïntegreerd toepasbaar.

Knelpunten/technische risico's:

- technische risico's omdat nog niet op commerciële schaal is gewerkt;
- het proces kan alle verpompbare afvalstromen aan. Naar de verwerking van vaste materialen, zoals PVC, is echter nog geen onderzoek uitgevoerd.

6 Evaluatie verwerkingstechnieken

6.1 Samenvatting informatie van de diverse technieken

In tabel 6.1 worden de in de voorgaande hoofdstukken beschreven karakteristieken van de diverse technieken in samengevatte vorm (zo volledig mogelijk) weergegeven. Naast algemene gegevens zoals de stand der techniek worden de per techniek geldende afvalkarakteristieken (aard en samenstelling van de te verwerken afvalstromen en dergelijke) vermeld.

Opgemerkt dient te worden dat de technieken niet zondermeer met elkaar kunnen worden vergeleken daar zij vaak verschillende typen HKW-houdende afvalstromen verwerken.

6.2 Selectie verwerkingstechnieken

Zoals reeds in de inleiding (hoofdstuk 1) werd vermeld, richt het project zich op de verwerkingsmogelijkheden van afvalstoffen met een dermate hoog gehalte aan HKW's, dat verbranden momenteel de belangrijkste verwerkingsoptie is.

Ten behoeve van de in hoofdstuk 7 uit te voeren toetsing van HKW-houdende afvalstromen aan verwerkingstechnieken heeft dan ook een selectie plaatsgevonden.

Zoals in tabel 6.1 weergegeven en in de voorgaande hoofdstukken beschreven, worden met name de technieken natte lucht oxidatie en ozonisatie met behulp van ultraviolet licht vooral gebruikt voor de behandeling van waterige, met HKW's verontreinigde, afvalstromen. Tabel 6.1 geeft aan, dat het maximaal te verwerken halogeen(chloor)gehalte voor natte lucht oxidatie (4%) van dezelfde grootte-orde is als de samenstelling van de door AVR-Chemie te verbranden afvalstromen. In de meeste gevallen echter worden met natte lucht oxidatie lager geconcentreerde stromen verwerkt. De techniek zal in hoofdstuk 7 dan ook niet worden meegenomen.

Voor wat betreft de techniek ozonisatie geldt dat deze qua maximaal te verwerken halogeen(chloor)gehalte geen alternatief lijkt voor verbranden. Op dit moment echter vindt er onderzoek plaats naar de toepasbaarheid van deze techniek voor de verwerking van broomhoudende (organische) afvalstromen, afvalstromen waarvoor op dit moment in Nederland geen verwerkingstechnieken operationeel zijn. Om deze reden zal de techniek wel in hoofdstuk 7 worden meegenomen.

Tabel 6.1 Samenvatting informatie van de technieken

techniek	stand der techniek	categorie te verwerken HKW-stromen	hergebruik/ nuttig gebruik/ destructie	max. halo- geen (Cl) gehalte (%)	max. vaste stof gehalte (%)	max. metaal- gehalte (%)	verwijderings- c.q. afbraak- rendement (%)	polymerisatie probleem?	residu (%)	potentiële emissies (kwalitatief) *	verwerkings- kosten (gulden/ton)
destillatie	full scale	1,1a	hergebruik van (veelal) oplosmiddelen	geen limiet	drum: 70 dunne-film: 20-30 rekt/frak: 0	geen limita- ties	99-100	ja	drum: 5-70 dunne film: 20-50 gemiddeld rekt/frak: variabel	destillatie-residuen water uit destillaat afgassen	450-550 (loondest.) excl. afvoer residu naar AVR)
stoomstrip- pen	full scale	1a	idem	10	onbekend (op zich geen probleem)	idem	> 99	nee	variabel	idem	200 (onduidelijk of dit met/zonder nabehande- ling is)
vloeistof- vloeistof extractie	weinig of geen praktijk- toepassing voor HKW's	1,1a	idem	geen limiet	nihil	onbekend	99,9	ja (zal bij lage T niet optreden)	geen	weinig (org. verontrei- niging in behandelde waterfase)	20 (cap. installatie 50.000 ton/jaar) excl. nabehandeling (destillatie!!)
natte lucht oxidatie	geen praktijk toepassing voor HKW's	2	destructie (verbran- dingswarmte wordt in het proces gebruikt)	4	weinig of niets	onbekend	onbekend	ja	geen	zure gassen en kw's in afgassen, org. ver- ontreinigingen in be- handelde stroom	50-250
UV/ozoni- satie	nog geen prak- tijk toepassing voor HKW's	3	destructie	1	nihil	onbekend	95-99	ja (zal bij lage T niet optreden)	geen	idem, overmaat ozon in afgassen en/of behandelde stroom	200
katalytisch dehalogene- ren (K.T.I.)	full scale (met Cl-gehalte 0.2%)	1,1a,2,3,4	nuttige toepassing; waterstofhalogenen en koolwaterstoffen zijn te hergebruiken	5-10	nihil (na des- tillatieve voor- scheiding geen vaste stof in stroom	nihil (na destillatieve voorscheiding	> 99	nee (mits in reactor)	5-10 (afhankelijk van voeding	residuen, afgassen, zoutoplossingen (i.g. HCl niet wordt teruggewonnen)	300-400 (afhankelijk van verkoop te genereren produkten)
katalytisch dehalogene- ren (U.O.P.)	pilot-plant schaal (4 l/dag)	1,1a,2,3,4,5	idem	60	idem	idem	> 99	nee (mits in reactor)	idem	idem	idem
vloeistof- injectie oven	full scale	1,1a,2,3,4,5	destructie; in principe is terugwinning van energie en zoutzuur mogelijk	60-80	20	laag (gedicteerd door max. emis- sies)	99,999	nee	onbekend (afhankelijk van voeding)	rookgassen, afvalwater	onbekend
draaitrom- mel oven	full scale	1,1a,2,3,4,6	idem	4-5	geen limita- ties	idem	99,999	nee	idem	idem	> 150 (max. 2000-3000)
wervelbed oven	(nog) niet in praktijk	1,1a,2,3,4,5?	idem	onbekend	onbekend	onbekend	99,9	nee	idem	idem	onbekend
cementoven idee		1,1a,2,3,4	destructie; brandstof	3-5	onbekend	onbekend	onbekend	nee	idem	onbekend	onbekend
hoogoven idee		1,1a,2,3,4,5?	destructie	30	4 (mogelijk tot 20)	laag	onbekend	nee	idem	onbekend	300-450 (afhankelijk van percentage chloor in voeding)

Tabel 6.1 Samenvatting informatie van de technieken (vervolg)

techniek	stand der techniek	categorie te verwerken HKW-stromen	hergebruik/ nuttig gebruik/ destructie	max. halo- geen (Cl) gehalte (%)	max. vaste stof gehalte (%)	max. metaal- gehalte (%)	verwijderings- c.q. afbraak- rendement (%)	polymerisatie probleem?	residu (%)	potentiële emissies (kwalitatief) *	verwerkings- kosten (gulden/ton)
pyrolyse	full scale	1,1a,2,3,4,5,6	destructie (terug- winning energie in principe mogelijk)	70	geen limita- ties	onbekend	> 99,9	nee	idem	rookgassen, slakken, vliegassen, afvalwater	onbekend
vergassen (Shell-pro- ces)	idee (voor wat betreft HKW's)	1,1a,2,3,4,5	nuttige toepassing (synthesegas)	10-40	30 (afhankelijk van verpomp- baarheid)	onbekend	onbekend	nee	idem	afvalwater, afgassen	500-750 (gebaseerd op de verwerking van afval- olie met gem. 9% chloor)
thermisch dehaloge- neren (Louw)	lab/pilot plant schaal	1,1a,2,3,4,5	nuttige toepassing; waterstofhalogenen en koolwaterstoffen zijn te hergebruiken	70	idem	onbekend	> 99,9	nee	idem	idem	150-700 (schatting geba- seerd op de verwerking van een karakteristieke afvalstroom met een HCl-oplossing en syn- thesegas als te genereren produkten)

* Potentiële emissies betekent niet dat de emissies bij de verschillende installaties er daadwerkelijk zijn.
Door nabehandelingstechnieken worden de emissies vaak tot een minimum beperkt.

Categorie 1 : Oplosmiddelen (v.b. 1,1,1-trichloorethaan, methyleenchloride, trichlooretheen (tri), tetrachlooretheen (per))

Categorie 1a: Idem als cat. 1, echter maximale Cl-gehalte 10 w/w%

Categorie 2 : Opgeloste en/of gesuspendeerde organische componenten in waterige afvalstromen (voornamelijke niet-aromaten)

Categorie 3 : Als categorie 2; tevens aromatische componenten

Categorie 4 : Alle typen vloeibare HKW-houdende afvalstromen (voorwaarde dat de aan de reactor toe te voeren afvalstroom gemiddeld een maximaal Cl-gehalte van 5-10 w/w% heeft)

Categorie 5 : Idem als cat. 4 (max. Cl-gehalte ca. 60 w/w%)

Categorie 6 : Vaste HKW-houdende afvalstromen

7 Toetsing HKW-houdende afvalstoffen aan verwerkingstechnieken

7.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de verwerkingstechnieken voor HKW's beoordeeld op het technisch, economisch en milieuhygiënsch kunnen behandelen van de in Nederland vrijkomende HKW-houdende afvalstoffen. Ten einde deze vergelijking te kunnen uitvoeren zijn de HKW's in diverse groepen van gelijksoortig afval ingedeeld (paragraaf 7.2).

De volgende verwerkingstechnieken zijn bij deze toetsing betrokken:

- verbranden zonder hergebruik van HCl;
- verbranden met hergebruik van HCl;
- katalytisch dehalogeneren;
- thermisch dehalogeneren;
- vergassen;
- ozoniseren (UV-straling);
- destilleren.

De resultaten van de toetsing "afvalstromen aan verwerkingstechnieken" worden in paragraaf 7.3 gepresenteerd.

7.2 Enquetering ontdoeners en clustering HKW-houdende afvalstoffen

Gegevens van de in Nederland vrijkomende individuele HKW-houdende afvalstoffen zijn met name verkregen uit de beschikbare informatie in de rapportage van de door het RIVM en TNO uitgevoerde studie "Inventarisatie van halogeenkoolwaterstoffen in Nederland" [4] en het Meldingenbestand van Chemische Afvalstoffen van 1988 [32].

Beide bronnen [4,32] gaven slechts in zeer beperkte mate informatie over de aard en samenstelling van de HKW-houdende afvalstromen, gegevens die van belang zijn om de technische, economische en milieuhygiënische aspecten van het verwerken van HKW's te kunnen beoordelen.

Ten einde de benodigde gegevens alsnog te verkrijgen, is een enquête onder de ontdoeners van deze afvalstoffen verspreid, waarin informatie gevraagd werd over de aard en samenstelling van de door hen afgevoerde HKW's. In deze enquête zijn alleen afvalstromen groter dan 100 ton meegenomen, aangezien deze stromen ongeveer 80% van het totale HKW-aanbod uit het Meldingenbestand vertegenwoordigen.

In totaal zijn 49 bedrijven benaderd. Na een eerste sluitingsdatum hadden 25 ontdoeners (51%) het enquêteformulier ingevuld en geretourneerd. Na een 'reminder' bleken na een tweede sluitingsdatum uiteindelijk 39 ontdoeners (80%) het vragenformulier te hebben beantwoord.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

In vervolg op deze enquête onder de ontdoeners van HKW-houdende afvalstromen heeft een tweede enquête plaatsgevonden, in dit geval onder verwerkers en potentiële verwerkers. Hiertoe zijn de afvalstromen, waarvan door middel van de eerste enquête gegevens beschikbaar zijn gekomen, geclusterd in groepen stromen afkomstig van bepaalde toepassingsgebieden. De belangrijkste toepassingsgebieden, die ook zijn terug te vinden in de diverse clusters, zijn in het onderstaande geschetst. Binnen deze clusters is zoveel mogelijk geprobeerd de afvalstromen te combineren op basis van gelijkwaardigheid; daar waar dit onmogelijk bleek te zijn, zijn de individuele afvalstromen beschreven.

Middels deze tweede enquête is onderzocht in hoeverre de diverse verwerkingstechnieken in staat zijn deze groepen van gelijksoortig afval te verwerken. De technieken zijn vergeleken op technische, economische en milieuhygiënische aspecten.

De belangrijkste toepassingsgebieden, waarbij HKW's gebruikt worden en vrijkomen in afval, zijn:

- De productie van:
 - halogeenkoolwaterstoffen;
 - kunststoffen;
 - andere chemicaliën/produkten.
- Verbruikstoepassingen:
 - (metaal)ontvetting;
 - afbijtmiddelen;
 - overige oplosmiddelen;
 - chemische wasserijen (dry cleaning);
 - overige verbruikstoepassingen, incl. de farmaceutische en de bestrijdingsmiddelen industrie.

In het onderstaande zijn de HKW-houdende afvalstromen in 9 clusters onderverdeeld, waarbij het uitgangspunt was de verschillende toepassingsgebieden van HKW's zoveel mogelijk onder te brengen in één van de clusters:

1. Vloeibare HKW's - oplosmiddelen
2. Vloeibare HKW's - (metaal)ontvettingsmiddelen
3. Vloeibare HKW's - afvaloliën, HKW-houdend
4. Vloeibare HKW's - waterige afvalstromen, HKW-houdend
5. Vloeibare HKW's - destillatie residuen
6. Vloeibare HKW's - overigen
7. Vaste/pasteuze HKW's - per-slibben
8. Vaste/pasteuze HKW's - afbijtmiddelenslibben
9. Vaste/pasteuze HKW's - overigen.

Binnen deze 9 clusters zijn in totaal 15 afvalstromen gedefinieerd die in het vervolg zijn beschreven.

*Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen**Cluster 1: Vloeibare HKW's - oplosmiddelen*

In dit cluster worden HKW-houdende afvalstromen, waarin één of meer HKW's (oplosmiddelen) voorkomen, weergegeven. Afvalstromen van oplosmiddelen, die zijn toegepast als ontvettingsmiddel, zijn in cluster 2 vermeld.

De in dit cluster opgenomen afvalstromen hebben vergelijkbare eigenschappen voor wat betreft het vaste stof gehalte, metaalgehalte en in de afvalstromen voorkomende nevenbestanddelen. De gehalten en specifieke HKW's variëren per afvalstroom zodanig, dat niet met één gemiddelde samenstelling voor al deze afvalstromen kan worden volstaan. In het onderstaande wordt dan ook een drietal samenstellingen gegeven, waarbij de stromen 1 en 2 het resultaat van combineren zijn en stroom 3 een individuele afvalstroom is.

De vooral als oplosmiddel gebruikte HKW's zijn:

- methyleenchloride (= dichloormethaan)
- 1,1,1-trichloorethaan
- trichloorethyleen
- Freon 113
- perchloorethyleen (= per, tetrachloorethyleen)
- ethyleendichloride (= dichloorethaan).

Stroom 1: 20 - 40 w/w% van één of meerdere bovenstaande HKW's (>2.600 ton).

Stroom 2: 60 - 80 w/w% van één of meerdere bovenstaande HKW's (>340 ton).

Stroom 3: 15 - 20 w/w% ethyleendichloride (100 ton).

Over het algemeen bevatten alle afvalstromen weinig of geen vaste stoffen maximaal 10 w/w%, in de meeste gevallen < 1 w/w%.

De meeste afvalstromen bevatten weinig of geen (zware) metalen: ppm-niveau. Meest voorkomende nevenbestanddelen in de afvalstromen zijn water, overige (gechloreerde) koolwaterstoffen en oliën.

Cluster 2: Vloeibare HKW's - (metaal)ontvettingsmiddelen

In dit cluster worden HKW-houdende afvalstromen, waarin één of meer HKW's (ontvettingsmiddelen) aanwezig zijn, weergegeven. Op basis van gegevens uit onder andere het meldingenbestand wordt geschat dat er jaarlijks een hoeveelheid van circa 1600 ton HKW's als ontvettingsmiddel, voorkomend in grotere hoeveelheden afval, vrijkomt. Een tweetal gemiddelde samenstellingen van deze afvalstromen wordt in het onderstaande geschetst:

Stroom 4 (>100 ton):

- 30-70 w/w% van één of meerdere HKW's:
 - 1,1,1-trichloorethaan;
 - perchloorethyleen;
 - methyleenchloride;
 - trichloorethyleen.
- (zware) metalen : ppm-niveau
- water : < 10 w/w%
- overige niet-gehalogeneerde koolwaterstoffen : 30-60 w/w%

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Stroom 5 (>600 ton):

- HKW's (zie HKW-samenstelling stroom 4) : 5-10 w/w%
- (zware) metalen : ppm-niveau
- water : < 20 w/w%
- niet-gehalogeneerde koolwaterstoffen (bv. olie) : 75-90 w/w%

Cluster 3: Vloeibare HKW's - afvaloliën, HKW-houdend

In dit cluster worden afvaloliën - HKW-houdend weergegeven. Uit het meldingenbestand is een totale jaarlijkse hoeveelheid van dit afval van 1.500 - 2.000 ton bekend; de totale hoeveelheid afvaloliën HKW-houdend zal vele malen groter zijn, echter de WCA-grens is gesteld op 0.5 w/w%.

De meeste individuele afvalstromen hebben een grootte <50 ton. In de enquête is een aantal stromen >100 ton meegenomen. Op basis van deze stromen wordt de volgende gemiddelde samenstelling van halogeenhoudende afvaloliën gedefinieerd:

Stroom 6 (>650 ton):

- olie : > 90 w/w%
 - HKW's : < 10 w/w%
- voorkomende HKW's:
oplosmiddelen, zoals:
- methyleenchloride
 - 1,1,1-trichloorethaan
 - trichloorethyleen
- Deze HKW's kunnen alleen of in combinatie met andere HKW's in de olie voorkomen.
- water : < 5 w/w%
 - vaste stof : < 5 w/w%
 - (zware) metalen : ppm-niveau

Cluster 4: Vloeibare HKW's - waterige afvalstromen, HKW-houdend

In dit cluster wordt een gemiddelde samenstelling gegeven van een aantal waterige afvalstromen verontreinigd met HKW's. Al de individuele afvalstromen hebben een watergehalte van minimaal 70-90 w/w%. De afvalstromen bestaan of uit productieafvalfen of zijn ontstaan ten gevolge van speel- en schoonmaakwerkzaamheden van procesinstallaties.

De gemiddelde samenstelling kan als volgt worden weergegeven:

Stroom 7 (>3.800 ton):

- HKW's : < 5 w/w% (o.a. methyleenchloride, dichloorpropeen, ethyleendichloride, pesticiden); elk van de in de gemiddelde samenstelling meegenomen stromen bevat één van de genoemde HKW's.
- water : 70-90 w/w%
- metalen : ppm-niveau
- vaste stof : <25 w/w% (o.a. vuil, grond, zout)
- overige organische componenten : <10 w/w%

*Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen**Cluster 5: Vloeibare HKW's - destillatie residuen*

In dit cluster zijn een aantal afvalstromen gerangschikt die onder de noemer 'destillatie residuen' horen. Deze over het algemeen vloeibare afvalstromen zijn afkomstig uit destillatie processen (zowel intern als extern) en blijken niet verder economisch langs die weg te behandelen.

HKW's voorkomend in deze afvalstromen zijn voornamelijk:

- methyleenchloride;
- 1,1,1-trichloorethaan;
- trichloorethyleen;
- Freon 113;
- perchloorethyleen.

Als gemiddelde samenstelling kan worden gegeven:

Stroom 8 (>1.000 ton):

- één of meerdere van
bovenstaande HKW's : 10-40 w/w%
- water : < 10 w/w%
- vaste stof : 5-10 w/w%
- oliën : 30-70 w/w%
- niet-gehalogeneerde alifatische
koolwaterstoffen : 10-60 w/w%
- (zware) metalen : ppm-niveau

Cluster 6: Vloeibare HKW's - overigen

In dit cluster wordt een aantal afvalstromen gegeven, die niet in één van de overige clusters met vloeibare afvalstromen passen. De afvalstromen zijn voornamelijk afkomstig uit productie processen van HKW's, kunststoffen en andere produkten. De afvalstromen in dit cluster bestaan uit een verscheidenheid van HKW's, zodat een goede clustering moeilijk is. Er wordt dan ook een drietal samenstellingen gepresenteerd, waarbij de stromen 9 en 10 individuele afvalstromen zijn, terwijl stroom 11 een combinatie van meerdere afvalstromen is.

Stroom 9 (122 ton):

- ethyldibroom, ethyleendichloride,
broomchloorethaan, methyleenchloride : > 80 w/w%
- vaste stof : < 2 w/w%

Stroom 10 (752 ton):

- methyleenchloride : 2-5 w/w%
- water : 20-50 w/w%
- diverse niet-gehalogeneerde organische
oplosmiddelen : > 50 w/w%

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Stroom 11 (>>10.000 ton):

- diverse chloorhoudende koolwaterstoffen met hoge chloorgehalten (60-70 w/w% Cl) afkomstig van vinylchloride productie, landbouw- en fijnchemicaliën productie enz.
- vaste stof gehalte : laag
- metaal gehalte : ppm-niveau

Cluster 7: Vaste/pasteuze HKW's - per-slibben

In dit cluster worden van de vaste/pasteuze afvalstoffen de per-slibben van de chemische wasserijen weergegeven. Uit het meldingenbestand en andere bronnen wordt duidelijk dat er bij de chemische wasserijen, ondanks interne terugwinning jaarlijks circa 1.200 ton van deze afvalstof vrijkomt.

Een gemiddelde samenstelling van deze verpompbare afvalstroom is:

Stroom 12 (1.200 ton):

- perchloorethyleen : 25-35 w/w%
- vaste stof (vuil, vet, filterpoeder enz.) : 65-75 w/w%

Cluster 8: Vaste/pasteuze HKW's - afbijtmiddelenslibben

In dit cluster worden (verf)afbijtmiddelenslibben weergegeven. Het verbruik in Nederland wordt geschat op ca. 2.000 ton/jaar. Vanwege de hoge vluchtigheid komt circa 1.800 ton in de lucht terecht. De overige 200 ton komt of vrij in de vorm van afval (in grotere hoeveelheden) of wordt via diffuse processen naar de bodem geëmitteerd.

Een gemiddelde samenstelling van een dergelijke verpompbare afvalstroom zou als volgt kunnen zijn:

Stroom 13 (max. 200 ton):

- methyleenchloride : 35-60 w/w%
- vaste stof : 20 w/w%
- bindmiddelen en verdikkers (org. componenten) : 20 w/w%
- fenol : kleine hoeveelheden
- zure/alkalische afbijtmiddelen (mierzuur/ammonia) : kleine hoeveelheden

Cluster 9: Vaste/pasteuze HKW's: overigen

In dit cluster wordt een aantal vaste/pasteuze afvalstoffen gegeven, die niet in de clusters 7 en 8 passen. De afvalstoffen zijn voornamelijk afkomstig uit productie processen van HKW's, kunststoffen en andere produkten. De enige overeenkomst van deze afvalstromen is hun fysische verschijningsvorm. Elk van de afvalstromen in dit cluster heeft een dermate complexe (halogeen)koolwaterstoffen samenstelling dat terugwinning van componenten uit één van de stromen moeilijk lijkt. Vijf stromen uit dit cluster zijn gegroepeerd tot de volgende gemiddelde samenstelling:

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Stroom 14 (>1.100 ton):

– polyvinylchloride	:	2 w/w%
– weekmakers	:	2 w/w%
– gechloreerde aromaten vloeibaar	:	24 w/w%
– vaste stof (diversen)	:	30 w/w%
– vaste stof (gechloreerde aromaten)	:	26 w/w%
– water	:	6 w/w%
– gechloreerde alkanen	:	10 w/w%

Onderstaande stroom 15 is een individuele afvalstroom:

Stroom 15 (400 ton):

– HKW's (tetrabroombisfenol A, tribroomfenol, verschillende alkylbromides)	:	60-80 w/w%
– vaste stof	:	20-30 w/w% (ondermeer HKW's)
– kalk	:	5-10 w/w%

7.3 Enquetering verwerkers

7.3.1 Inleiding

In paragraaf 7.1 zijn de bij de enquetering betrokken verwerkingstechnieken vermeld; in het onderstaande zijn deze technieken aan bedrijven en instellingen gekoppeld:

– verbranden zonder hergebruik van HCl	:	AVR-Chemie, INDAVER
– verbranden met hergebruik van HCl	:	AKZO Salt and Basic Chemicals, Lurgi GmbH
– katalytisch dehalogeneren	:	K.T.I., U.O.P./Depot Milieubeheer
– thermisch dehalogeneren	:	R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde
– vergassen	:	Shell Internationale Petroleummaatschappij
– ozoniseren/UV-straling	:	Eco Purification Systems
– destilleren	:	Leto Recycling, Biesterfeld & Co., Chemproha/Chemrec, Chemconserve/Speichim

De verwerkingstechnieken worden in het navolgende beoordeeld op hun technische, economische en milieuhygiënische mogelijkheden de gegeven (clusters van) afvalstromen te behandelen.

De verwerkingstechnieken verschillen voor wat betreft de stand der techniek. Aangezien dit een belangrijk aspect is bij de beoordeling van de uit de enquête

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

verkregen informatie, worden de ontwikkelingsfasen van de diverse technieken hier samengevat weergegeven:

Verwerkingstechniek	Stand der techniek
verbranden zonder hergebruik HCl	praktijkschaal
verbranden met hergebruik HCl	praktijkschaal
katalytisch dehalogeneren	K.T.I.: praktijkschaal (max. Cl-gehalte 0.2 w/w%) U.O.P.: pilot plant schaal
thermisch dehalogeneren	laboratorium/pilot plant schaal
vergassen	idee (voor wat betreft verwerking van HKW's)
ozoniseren/UV-straling	pilot plant schaal
destilleren ¹⁾	praktijkschaal
(drum-, dunne-film, rectificerende en gefractioneerde destillatie)	

¹⁾ In Nederland is, afgezien van interne destillatie inrichtingen bij diverse bedrijven, voor het destilleren van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen geen gefractioneerde destillatiekolom voorhanden. De firma Biesterfeld & Co. heeft de intentie een dergelijke installatie in de nabije toekomst te gaan bedrijven. Chemproha/Chemrec bedrijf een rectificerende destillatiekolom (zie paragraaf 3.3.2), een unit die qua uitvoering lijkt op een fractionatiekolom. Ten einde praktijkinformatie over fractioneren te verkrijgen is het Nederlandse bedrijf Chemconserve, dat de Franse destillateur Speichim vertegenwoordigt, benaderd.

7.3.2 Technische haalbaarheid

7.3.2.1 Inleiding

De, in paragraaf 7.2 gegeven, 15 (groepen van) afvalstromen zijn aan de diverse verwerkingstechnieken getoetst. De resultaten van de toetsing aan de op praktijkschaal operationele verwerkingstechnieken zijn weergegeven in tabel 7.1, terwijl de resultaten van de vergelijking met de nog in ontwikkeling zijnde technieken in tabel 7.2 zijn gepresenteerd. In deze tabellen is 'technisch haalbaar' met "+" aangegeven en 'technisch onhaalbaar' met "-".

In paragraaf 7.3.2.2 wordt de informatie van de tabellen 7.1 en 7.2 per verwerkingstechniek van commentaar voorzien.

7.3.2.2 Resultaten enquête - technische haalbaarheid

Verbranden zonder hergebruik van HCl (draaitrommeloven) - AVR-Chemie

Verbranden zonder hergebruik van HCl, zoals bij AVR-Chemie plaatsvindt, is een techniek die een groot scala van HKW-houdend afval kan verwerken, varie-

Tabel 7.1: Technische haalbaarheid van het verwerken van HKW-houdende afvalstromen met diverse reeds op praktijkschaal operationele technieken

afvalstroom	verwerkingstechniek	verbranden zonder hergebruik HCl (AVR-Chemie)	verbranden zonder hergebruik HCl (INDAVER)	verbranden met hergebruik HCl (AKZO)	verbranden met hergebruik HCl (Lurgi)	destilleren dunne film/drum (Leto Rec.)	destilleren dunne film (Blesterfeld)	destilleren rectificeren (Chemproha/Chemrec)	destilleren fractioneren (Chemconserve)
1 - oplosmiddelen 20-40 w/w% HKW's		+	+ (22)	- (2)	+	+	+	+	+
2 - oplosmiddelen 60-80 w/w% HKW's		+	+ (23)	- (2)	+	+	+	+	+
3 - ethyleendichloride 15-20 w/w%		+	+ (24)	- (3)	+	+	+	+	+
4 - ontvettingsmiddelen 30-70 w/w% HKW's		+	+ (24)	+ (4)	+	+	+	+	+
5 - ontvettingsmiddelen 5-10 w/w% HKW's		+	+ (24)	- (3)	+	+	+/- (12)	+	+
6 - olie HKW-houdend		+	+ (25)	- (3)	+	+	-	+	+
7 - waterige afvalstromen HKW-houdend		+	+ (25)	- (5)	- (14)	+	-	-/+ (20)	+ (8)
8 - destillatie residuen 10-40 w/w% HKW's		+	+ (26)	-	+	+ (9)	+ (13)	+	+
9 - vloeibare HKW's overigen		+ (1)	+ (26)	- (6)	- (15)	+ (10)	-	-	+
10 - vloeibare HKW's overigen		+	+ (26)	- (3)	+	+ (10)	-	-/+ (20)	+ (8)
11 - vloeibare HKW's overigen		-	+	+	+	+ (10)	-	-	-
12 - per-slibben 25-35 w/w% perchloorethyleen		+	+ (27)	- (7)	- (16)	-	-	- (21)	-
13 - afbijtmiddelenslibben 35-60 w/w% methyleenchloride		+	+ (27)	- (7)	- (17)	+	-	+	-
14 - vaste/pasteuze HKW's overigen		+	+ (27)	- (7)	- (18)	+ (11)	-	-	-
15 - vaste/pasteuze HKW's overigen 60-80 w/w% broomkoolwaterstoffen		+	+ (27)	- (7)	- (19)	+ (11)	-	-	-

- 1: Bij het ontwerp van de door AVR-Chemie nieuw te bouwen DTO 9 is rekening gehouden met de verwerking van broomhoudend afval. Een doorzet van circa 25 kg broom per uur is mogelijk. Dit betekent dat circa 200 ton organisch gebonden broom per jaar verwerkt kan worden.
- 2: Tenzij er of geen Freon 113 in de afvalstroom voorkomt of er aanvullende voorzieningen zijn om water te verwerken.
- 3: Niet te verwerken vanwege een te laag chloorgehalte.
- 4: Mits er additionele voorzieningen zijn voor het verwerken van water.
- 5: Eventueel wel te verwerken na voorbehandeling (water, vaste stof).
- 6: Tenzij het broomgehalte voldoende laag is.
- 7: Te hoog vaste stof gehalte.
- 8: Filtratie, extractie HKW's gevolgd door destillatie.
- 9: Freon 113 en 1,1,1-trichloorethaan.
- 10: Scheiding van hoogkokers mogelijk; de onderlinge scheiding van HKW's niet.
- 11: Hoog- en laagkokers kunnen worden gescheiden; geen verdere scheiding mogelijk.
- 12: Indien dit type afval regelmatig ter destillatie wordt aangeboden zal het terugwinbaar zijn.
- 13: Gedeeltelijk (indien fractioneren mogelijk is).
- 14: Hoog vaste stof en zout gehalte.
- 15: Te hoog broom gehalte.
- 16: Te hoog vaste stof gehalte.
- 17: Te hoog vaste stof gehalte.
- 18: Pasteuze afvalstroom.
- 19: Hoog vaste stof gehalte; hoog calcium gehalte.
- 20: Moeilijk te destilleren.
- 21: Vaste stof gehalte te hoog.
- 22: Asrest maximaal 1 % en Na + K maximaal 1 %.
- 23: Viscositeit <100 cP; deeltjesgrootte maximaal 2 mm.
- 24: Verbranding in vloeistofinjectie oven.
- 25: Vaste stof moet affiltreerbaar zijn; verbranding in draaitrommeloven.
- 26: Draaitrommel- of vloeistofinjectieoven.
- 27: Draaitrommeloven.

Tabel 7.2: Technische haalbaarheid van het verwerken van HKW-houdende afvalstromen met in ontwikkeling zijnde technieken

afvalstroom	verwerkingstechniek	katalytisch dehalogeneren (K.T.I.)	katalytisch dehalogeneren (U.O.P.)	thermisch dehalogeneren (RUL/de Schelde)	vergassen (Shell)	ozoniseren (E.P.S.)
1 - oplosmiddelen 20-40 w/w% HKW's		+	+	+	+ (5)	+
2 - oplosmiddelen 60-80 w/w% HKW's		+	+	+	+ (5)	+
3 - ethyleendichloride 15-20 w/w%		+	+	+	+ (5)	+
4 - ontvettingsmiddelen 30-70 w/w% HKW's		+	+	+	+ (5)	+
5 - ontvettingsmiddelen 5-10 w/w% HKW's		+	+	+	+ (5)	+
6 - olie HKW-houdend		+	+	+	+ (5)	+
7 - waterige afvalstroom HKW-houdend		-	- (2)	+	+ (5)	+
8 - destillatie residuen 10-40 w/w% HKW's		+	+	+	+ (5)	+
9 - vloeibare HKW's overigen		+	+	+	+ (5)	+
10 - vloeibare HKW's overigen		+	+	+	+ (5)	+
11 - vloeibare HKW's overigen		? (1)	+	+	+ (5)	+
12 - perslibben 25-35 w/w% perchloorethyleen		-	- (3)	+ (4)	-	-
13 - afbijtmiddelenslibben 35-60 w/w% methyleenchloride		-	- (3)	+ (4)	-	-
14 - vaste/pasteuze HKW's overigen		-	- (3)	+ (4)	-	-
15 - vaste/pasteuze HKW's overigen 60-80 w/w% broomkoolwaterstoffen		-	- (3)	+ (4)	-	-

1: Nadere studie vereist.

2: Afvalstroom 7 bestaat voornamelijk uit water en kan beter met een andere techniek worden verwerkt.

3: Afvalstromen 12-15 zijn pasteus/vast en kunnen beter met een andere techniek worden verwerkt.

4: Nadere studie vereist.

5: Uitgaande van een gemiddeld chloorgehalte van 9 w/w% in de voeding.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

rend van vloeibare, pasteuze tot vaste afvalstoffen, ongeacht het percentage aan chloor en fluor (zie ook paragraaf 4.4). Voor de verbrandingsinstallaties gelden maximale gemiddelde invoergehalten voor beide halogenen (voor chloor en fluor respektievelijk 6 en 0.6 w/w%); voor de individuele afvalstoffen gelden geen maxima.

Zoals in tabel 7.1 is aangegeven zal in de nieuw te bouwen DTO 9 tevens jaarlijks 200 ton organisch gebonden broom kunnen worden verwerkt (afvalstromen 9 en 15). Afvalstroom 11, een zeer grote afvalstroom (>>10.000 ton) met een hoog chloorgehalte (60-70 w/w%) is niet te verwerken (overschrijding van het gemiddelde chloorgehalte van de voeding). Kleinere hoeveelheden van dergelijk afval zijn wel te verbranden bij AVR-Chemie.

Verbranden zonder hergebruik van HCl - INDAVER

De Belgische firma INDAVER beschikt over een tweetal verbrandingsinstallaties waarin chloorhoudende afvalstoffen kunnen worden verwerkt:

Een draaitrommeloven met naverbrandingskamer en rookgaszuivering. Deze oven, waarin verbrandingstemperaturen tot 1400 °C kunnen worden gerealiseerd, heeft een capaciteit van 45.000 ton/jaar.

Het maximale gemiddelde chloorgehalte van de voeding bedraagt 6 w/w% en voor perioden van 7 opeenvolgende dagen 12 w/w%. Individuele afvalstromen mogen veel hogere chloorgehalten bevatten, voorzover de globale voeding van de oven (7 ton/uur) niet wordt overschreden. De afvalstoffen kunnen vast, pasteus, vloeibaar, in bulk of in vaten zijn of via een directe koppeling van de vrachtwagen aan de branders worden gedoseerd.

De installatie is, volgens INDAVER, in principe geschikt voor het verbranden van alle chloorhoudende afvalstromen, inclusief PCB's.

INDAVER zal op 1 april 1991 een vloeistofinjectie oven in gebruik nemen die speciaal bestemd is voor de verbranding van chloorhoudende vloeibare afvalstoffen. De operatie temperatuur van deze oven bedraagt 1200-1600 °C, terwijl de capaciteit 7.000-8.000 ton/jaar bedraagt.

De maximale gemiddelde chloorbelasting van de te verbranden voeding bedraagt 30 w/w% en voor perioden tot 7 dagen 45 w/w%. Individuele afvalstromen mogen een veel hoger chloorgehalte bevatten, voorzover de limieten niet worden overschreden.

De installatie is, volgens INDAVER, in principe geschikt voor het verbranden van alle chloorhoudende afvalstromen, inclusief PCB's.

INDAVER meldt in antwoord op de enquête dan ook dat alle 15 afvalstromen te verbranden zijn in hetzij de draaitrommeloven hetzij de vloeistofinjectie oven.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - AKZO Salt & Basic Chemicals

De vloeistofinjectie oven van AKZO is ontworpen om zeer specifiek vloeibaar chloorkoolwaterstofhoudend afval met gemiddeld circa 70 w/w% chloor te verbranden, waarbij het chloor grotendeels als HCl wordt teruggewonnen. In beginsel is de installatie ook geschikt om ander organochloor afval te verwerken, waarvoor echter grenzen zijn gesteld. Er is enige flexibiliteit, afhankelijk van de te verwerken hoeveelheid.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Kritisch zijn bijvoorbeeld:

- chloorgehalte: dit is direct gekoppeld aan de afvalverwerkingscapaciteit, waarbij een praktische ondergrens van 50 w/w% Cl geldt. Kleine hoeveelheden mogen minder bevatten (duur).
- watergehalte: de installatie kan voedingen met 20 w/w% water verwerken; het is echter aan te bevelen het water eerst door decanteren af te scheiden en dit bijvoorbeeld separaat in een stripping-installatie van de organochloorverbindingen te ontdoen.

In paragraaf 4.3.2.1 zijn de algemene acceptatie-criteria weergegeven, indien in de oven afval van derden dient te worden verbrand.

Zoals in tabel 7.1 is aangegeven komen alleen de afvalstromen 4 en 11 in aanmerking om in deze vloeistofinjectie oven met terugwinning van HCl te worden verbrand.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - Lurgi GmbH

In antwoord op de enquête stelt de Duitse apparatenbouwer Lurgi GmbH dat verbranding met terugwinning van warmte en HCl een goede optie is, omdat:

- de afvalstromen in de enquête over het algemeen een acceptabele calorische waarde bezitten;
- de capaciteit van een voor de 15 afvalstromen te bouwen installatie (minimaal 16.000 ton/jaar) zich leent voor de terugwinning van energie en zoutzuur uit de rookgassen.

HCl kan met een concentratie van 20-25 w/w% door middel van absorptie worden teruggewonnen of met een concentratie >30 w/w% door destillatie.

Op basis van bovenstaande capaciteit kan de hoeveelheid geproduceerd stoom ongeveer 21.000-24.000 ton/jaar bedragen, terwijl de hoeveelheid zoutzuur circa 6.000 ton/jaar (op basis van 100 % HCl) kan zijn.

Voor dit verbrandingsconcept gelden de volgende criteria voor de te verwerken afvalstromen:

- lage viscositeit;
- laag vaste stof gehalte;
- laag zoutgehalte (met het oog op de terugwinning van HCl);
- lage Br- en F-gehalten.

Op basis van deze criteria geeft Lurgi GmbH aan de volgende afvalstromen in de voorgestelde oven te kunnen verwerken: 1-6, 8, 10 en 11.

Katalytisch dehalogenen - K.T.I.

De techniek katalytisch dehalogenen, zoals die door K.T.I. is ontwikkeld, is een techniek die in principe in staat is alle vloeibare/verpompbare HKW's (chloor, fluor en broom) te verwerken. Zoals in paragraaf 3.4 reeds is uiteengezet, heeft het bedrijf uitgebreide praktijkervaring met laag gechloreerde voedingen (tot 0.2 w/w%).

Momenteel worden procesgaranties gegeven voor het behandelen van voedingen met 5 w/w% chloor. Afvalstromen met een hoger chloorgehalte, waarvan er in

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

deze enquête meerdere worden genoemd, kunnen worden behandeld, maar zullen door opmenging een chloorgehalte beneden deze waarde moeten krijgen.

Opmengen, met als doel een reductie van het chloorgehalte, zal in ieder geval moeten plaatsvinden bij het verwerken van de afvalstromen 1-4, 8 en 9. Ten einde te kunnen beslissen of afvalstroom 11 in een dergelijke installatie kan worden verwerkt, vereist nadere studie.

De afvalstromen 12-15 kunnen volgens K.T.I. technisch gezien niet worden verwerkt; het hoge vaste stof gehalte van de afvalstromen zal hier waarschijnlijk parten spelen.

Katalytisch dehalogeneren - U.O.P./Depot Milieubeheer

Het U.O.P.-proces is gebaseerd op ervaringen op een kleine pilot plant schaal; het bedrijf garandeert het proces momenteel voor het dehalogeneren van verpompbare afvalstromen met hoge halogeen(chloor)gehalten van 60 w/w%.

U.O.P. meldt in de enquête dat de afvalstromen 1-6 en 8-11 in het U.O.P.-proces kunnen worden gedehalogeneerd. Afvalstroom 7 bestaat voornamelijk uit water en kan beter met een andere techniek worden verwerkt, hetgeen ook geldt voor de pasteuze en vaste afvalstromen 12-15.

Thermisch dehalogeneren - R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde

Met de techniek thermisch dehalogeneren, zoals die op dit moment door R.U. Leiden, T.U. Delft en de Schelde wordt ontwikkeld, lijken in ieder geval alle vloeibare/verpompbare HKW's te kunnen worden verwerkt. Zoals het zich laat aanzien vormt het halogeengehalte hierbij nauwelijks een beperkende factor.

Wanneer het gaat om pasteuze of vaste HKW's zal het proces - met name de voorbehandeling(en) - moeten worden aangepast. Ook in dat geval zal het, volgens de betrokkenen, in principe technisch mogelijk moeten zijn ook dergelijke afvalstromen te verwerken.

Op basis van de huidige stand van de ontwikkeling van het proces stelt men met vrij grote zekerheid dat alle 15 beschreven afvalstromen kunnen worden verwerkt. Wanneer de stromen 7 en 12-15 zonder bijmenging van andere stromen 1-6 of 8-11 verwerkt zouden moeten worden, zou het proces op een aantal punten aanpassing behoeven. Deze aanpassingen zullen vooral betrekking hebben op de dehalogeneringsreactor en de nabehandeling.

Zoals duidelijk is verkeert het proces in een ontwikkelingsfase en is nog niet tot in details uitgewerkt, hetgeen betekent dat de 15 verschillende stromen nog niet praktisch zijn beproefd. Niettemin worden alle eventueel benodigde modificaties van het proces technisch haalbaar geacht.

Vergassen - Shell Internationale Petroleummaatschappij

Het behandelen van de 15 gespecificeerde afvalstromen met het zogenaamde Shell-vergassingsproces is door het bedrijf bekeken tegen de achtergrond van een eerdere voor het Ministerie van VROM uitgevoerde studie [29]. In deze studie zijn de mogelijkheden onderzocht voor een vergassingsinstallatie voor de verwerking van afgewerkte olie, afvalolie en gehalogeneerde koolwaterstoffen, met een gemiddeld chloorgehalte van de voeding van 9 w/w%.

Op basis van de ervaringen op het gebied van olievergassing verwacht Shell dat,

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

hoewel de kennis van het vergassen van HKW's gelimiteerd is, de technologie geschikt zou kunnen zijn voor het behandelen van de vloeibare afvalstromen 1-11.

Ozoniseren (UV-straling) - Eco Purification Systems

Ozonisatie in combinatie met UV-straling, zoals door Eco Purification Systems is/wordt ontwikkeld, is een destructie techniek die technisch gezien geschikt is om vloeibare halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen, ongeacht het HKW-gehalte, te verwerken.

De verwerking van vaste/pasteuze afvalstromen is onmogelijk vanwege te onder vinden stofoverdrachtslimitaties, hetgeen betekent dat alleen de afvalstromen 1-11 met deze techniek kunnen worden behandeld.

Destilleren (dunne-film, drumdestillatie) - Leto Recycling, Biesterfeld & Co.

Destillatie door middel van dunne-film verdamping, zoals ondermeer door de bedrijven Leto Recycling en Biesterfeld & Co. wordt bedreven, is een hergebruikstechniek waarmee technisch gezien vloeibare afvalstromen met een maximum vaste stof gehalte van 20-30 w/w% kunnen worden verwerkt (paragraaf 2.2). Afvalstromen, waarin bestanddelen voorkomen die bij de operatietemperaturen uitsluitend polymeriseren kunnen met deze techniek niet worden verwerkt. Dit alles duidt erop dat technisch gezien met dunne-film verdamping de afvalstromen 1-11 kunnen worden behandeld.

Met behulp van de door Leto Recycling bedreven drumdestillatie (paragraaf 2.2.1) kunnen afvalstromen met een vaste stof gehalte tot 70 w/w% worden behandeld, terwijl door de uitvoeringsvorm van de installatie het optreden van polymerisatie geen probleem vormt. Met deze vorm van destilleren kunnen alleen componenten met een kookpunt van maximaal 80 °C worden verwerkt (perchloorethyleen in afvalstroom 12 heeft een kookpunt ruim boven 100 °C en kan dus niet worden teruggewonnen).

Bij zowel drumdestillatie als dunne-film verdamping kunnen HKW's met dicht opeenvolgende kookpunten weliswaar tezamen uit een afvalstroom worden verwijderd, maar niet onderling worden gescheiden in enkelvoudige HKW's, los van het feit dat eventuele azeotropvorming de scheiding onmogelijk kan maken. Volgens Leto Recycling en Biesterfeld & Co. heeft 'de markt' in veel gevallen alleen belangstelling voor enkelvoudige HKW's, waardoor destillatie van onderling moeilijk te scheiden HKW's commercieel vaak onverantwoord is (zie verder paragraaf 7.3.3.2); het gebruik van een rectificerende of gefractioneerde destillatiekolom kan hier wellicht uitkomst bieden.

Destilleren (rectificeren, fractioneren) - Chemproha/Chemrec, Chemconserve/Speichim

De door de firma Chemproha/Chemrec bedreven zogenaamde rectificerende kolom bestaat uit een reactor uitgerust met een speciale schraap-schroef roerder, waarmee de wand kan worden schoongeschrapt en transport van het residu naar de bodem van de reactor plaats kan vinden.

De reactor is uitgerust met een rectificerende kolom, waarop een reflux kan worden ingesteld. Direct op de kolom is een horizontale condensor gemonteerd.

De unit wordt semi-continu bedreven, dat wil zeggen dat de voedingsstroom continu wordt ingenomen en het residu batch-gewijs uit de reactor wordt afgelaten.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Chemproha/Chemrec meldt in antwoord op de enquête dat technisch gezien de afvalstromen 1-6, 7 (moeilijk), 8, 10 (moeilijk) en 13 door middel van rectificerende destillatie kunnen worden verwerkt. Chemproha/Chemconserve geeft aan dat het rectificeren van dit type afvalstromen alleen commercieel succesvol kan verlopen, indien de afvalstromen uit enkelvoudige HKW's (met maximaal 5% verontreiniging) bestaan.

Chemconserve plaatst in antwoord op de enquête de volgende kanttekeningen:

- combinaties van HKW's die onderlinge azeetroopvorming geven moeten worden vermeden, zoals methyleenchloride/Freon 113 en trichloorethyleen/ethyleendichloride;
- de aanwezigheid van aluminium in de afvalstromen moet worden vermeden met het oog op de katalytische werking (ontleding van HKW's);
- indien water in redelijke hoeveelheden in het afval voorkomt dient op het voorkomen van emulsies te worden gelet.

Voor wat betreft de technische haalbaarheid meldt Chemconserve dat fractionatie van de stromen 1-5, 8 en 9 mogelijk lijkt. Ten aanzien van afvalstroom 6 meldt men dat wellicht de olie kan worden teruggewonnen.

De HKW's in de afvalstromen 7 en 10 kunnen wellicht voor hergebruik in aanmerking komen door middel van filtratie, extractie van HKW's gevolgd door destillatie.

In paragraaf 2.2.3 is reeds naar voren gebracht dat het vaste stof gehalte van de voeding limiterend kan zijn voor het gebruik van rectificatie/fractionatie, aangezien de aanwezigheid van teveel vaste stof ondermeer kan leiden tot verstoppingen in de kolom. Vaak zal dan ook eerst door middel van dunne-film verdamping de vaste stof worden verwijderd.

7.3.3 Verwerkingskosten

7.3.3.1 Inleiding

Na de toetsing voor wat betreft de technische haalbaarheid, worden in 7.3.3 de economische aspecten van het verwerken beoordeeld; de resultaten zijn weergegeven in de tabellen 7.3 en 7.4 (respectievelijk de op praktijkschaal operationele technieken en de nog in ontwikkeling zijnde technieken).

Indien de verwerking van een afvalstroom technisch niet haalbaar bleek te zijn, is dit in de tabellen 7.3 en 7.4 met "n.v.t." aangegeven en zijn uiteraard geen verwerkingskosten vermeld.

Tabel 7.3: Verwerkingskosten van HKW-houdende afvalstromen met diverse op praktijkschaal operationele technieken

afvalstroom	verwerkingstechniek	verbranden zonder hergebruik HCl (AVR-Chemie) (fl/ton)	verbranden met hergebruik HCl (AKZO) (fl/ton)	destilleren dunne film verdamping (Leto Rec./Biesterfeld) (fl/ton)	destilleren rectificeren (Chemproha/Chemrec)
		praktijkkosten	praktijkkosten	praktijkkosten	praktijkkosten
1 - oplosmiddelen 20-40 w/w% HKW's		395-495	n.v.t.	0-1000: (methyleenchloride 600-800) (1,1,1-trichloorethaan 400-700) (trichloorethyleen 800-1000) (perchloorethyleen 800-1000) (Freon 113 300-500)	504 (1)
2 - oplosmiddelen 60-80 w/w% HKW's		1050-1350	n.v.t.	0-1000: (methyleenchloride 300-600) (1,1,1-trichloorethaan 0-200) (trichloorethyleen 400-500) (perchloorethyleen 400-500) (Freon 113 0-100)	365 (2)
3 - ethyleendichloride 15-20 w/w%		295-395	n.v.t.	geen commerciële informatie aanwezig	550 (3)
4 - ontvettingsmiddelen 30-70 w/w% HKW's		495-1150	1215	0-1000: (methyleenchloride 400-750) (1,1,1-trichloorethaan 50-350) (trichloorethyleen 450-650) (perchloorethyleen 450-650) (Freon 113 50-150)	395 (4)
5 - ontvettingsmiddelen 5-10 w/w% HKW's		220	n.v.t.	1000: (enkelvoudige HKW's)	verbrandingsstarieven (7)
6 - olie HKW-houdend		140-170	n.v.t.	1000: (enkelvoudige HKW's)	verbrandingsstarieven (7)
7 - waterige afvalstromen HKW-houdend		320	n.v.t.	1000: (enkelvoudige HKW's)	verbrandingsstarieven (7)
8 - destillatie residuen 10-40 w/w% HKW's		295-950	n.v.t.	1000: (Freon 113 of 1,1,1-trichloorethaan)	504 (5)
9 - vloeibare HKW's overigen		?	n.v.t.	geen commerciële informatie aanwezig	n.v.t.
10 - vloeibare HKW's overigen		215-245	n.v.t.	1000-1500	verbrandingsstarieven (7)
11 - vloeibare HKW's overigen		n.v.t.	850	n.v.t.	n.v.t.
12 - per-slibben 25-35 w/w% perchloorethyleen		540-700	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
13 - afbijtmiddelenslibben 35-60 w/w% methyleenchloride		640-800	n.v.t.	500-700	465 (6)
14 - vaste/pasteuze HKW's overigen		900	n.v.t.	geen markt voor regeneraat	n.v.t.
15 - vaste/pasteuze HKW's overigen 60-80 w/w% broomkoolwaterstoffen		?	n.v.t.	geen commerciële informatie aanwezig	n.v.t.

- 1: Bij een opbrengst van 30 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
2: Bij een opbrengst van 70 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
3: Bij een opbrengst van 20 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
4: Bij een opbrengst van 60 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
5: Bij een opbrengst van 30 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
6: Bij een opbrengst van 40 % en uitgaande van enkelvoudige HKW's (max. 5 % verontreiniging) in de afvalstromen.
7: Destillatiekosten dermate hoog dat verbranden in aanmerking komt.

Tabel 7.4: Verwerkingskosten van HKW-houdende afvalstromen met diverse in ontwikkeling zijnde technieken

afvalstroom	verwerkingstechniek	katalytisch dehalogeneren (K.T.I.) (fl/ton)	thermisch dehalogeneren (RUL/Schelde) (fl/ton)	vergassen (Shell) (fl/ton)	ozonisatie (EPS) (fl/ton)
		geschatte kosten	geschatte kosten	geschatte kosten	geschatte kosten
1 - oplosmiddelen 20-40 w/w% HKW's		200-400	475-525	500-750	3500
2 - oplosmiddelen 60-80 w/w% HKW's		200-400	475-525	500-750	8250
3 - ethyleendichloride 15-20 w/w%		200-400	<475	500-750	2059
4 - ontvettingsmiddelen 30-70 w/w% HKW's		200-400	475-525	500-750	5552
5 - ontvettingsmiddelen 5-10 w/w% HKW's		200-400	<475	500-750	830
6 - olie HKW-houdend		200-400	<475	500-750	1130
7 - waterige afvalstromen HKW-houdend		n.v.t.	<475	500-750	588
8 - destillatie residuen 10-40 w/w% HKW's		200-400	475-525	500-750	3330
9 - vloeibare HKW's overigen		200-400	475-525	500-750	8760
10 - vloeibare HKW's overigen		200-400	<475	500-750	610
11 - vloeibare HKW's overigen		n.v.t.	525	500-750	7025
12 - per-slibben 25-35 w/w% perchloorethyleen		n.v.t.	>525	n.v.t.	n.v.t.
13 - afbijtmiddelenslibben 35-60 w/w% methyleenchloride		n.v.t.	>525	n.v.t.	n.v.t.
14 - vaste/pasteuze HKW's overigen		n.v.t.	>525	n.v.t.	n.v.t.
15 - vaste/pasteuze HKW's overigen 60-80 w/w% broomkoolwaterstoffen		n.v.t.	>525	n.v.t.	n.v.t.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Verwerkingskosten variëren sterk met de schaalgrootte van een installatie. In het onderstaande overzicht zijn van de diverse verwerkingstechnieken de huidige of beoogde capaciteiten gegeven samen met het maximaal te verwerken HKW(chloor)-gehalte:

			Gemiddeld (maximum) Cl-gehalte voeding
• verbranden zonder hergebruik van HCl (AVR-Chemie):			
DTO-7	38.000 ton/jaar		4 w/w%
DTO-8	50.000 ton/jaar		6 w/w%
DTO-9	50.000 ton/jaar (gereed medio 1992)		7.5 w/w%
• verbranden zonder hergebruik van HCl (INDAVER):			
45.000 ton/jaar (draaitrommeloven)			6 w/w%
7.000-8.000 ton/jaar (vloeistofinjectie oven, april 1991)			30 w/w%
• verbranden met hergebruik van HCl (AKZO Salt and Basic Chemicals):			
30.000 ton/jaar			50-85 w/w%
• verbranden met hergebruik van HCl (Lurgi GmbH):			
beoogd: 16.000 ton/jaar			60-70 w/w%
• katalytisch dehalogeneren (K.T.I.):			
beoogd: 30.000 ton/jaar gasolie dehalogeneringseenheid			5 w/w%
beoogd: 120.000 ton/jaar gecombineerde verwerkingseenheid voor afvalolie (100.000 ton/jaar) en HKW-afval (20.000 ton/jaar)			
• katalytisch dehalogeneren (U.O.P./Depot Milieubeheer):			
?			60 w/w%
• thermisch dehalogeneren (R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde):			
beoogd: 22.000 ton/jaar			70 w/w%
• vergassen (Shell Internationale Petroleummaatschappij):			
beoogd: 130.000-150.000 ton/jaar olie plus HKW-afval			9 w/w%
• ozoniseren/UV-straling (Eco Purification Systems):			
beoogd: 1.000 en 5.000 ton/jaar			geen limitaties
• destilleren (drumdestillatie, dunne-film verdamping, Leto Recycling):			
1.000 en 5.000 ton/jaar			geen limitaties
• destilleren (dunne-film verdamping, Biesterfeld & Co.):			
4.000 ton/jaar			geen limitaties
• destilleren (fractioneren, Biesterfeld & Co.):			
beoogd: 1.300 ton/jaar			geen limitaties
• destilleren (rectificeren, Chemproha/Chemrec):			
4.000 ton/jaar			geen limitaties
• destilleren (fractioneren, Chemconserve):			
?			geen limitaties

In paragraaf 7.3.3.2 wordt de informatie van de tabellen 7.3 en 7.4 per verwerkingstechniek van commentaar voorzien.

7.3.3.2 Resultaten enquête - verwerkingskosten

Verbranden zonder hergebruik van HCl (draaitrommeloven) - AVR-Chemie

AVR-Chemie hanteert een tarievenstelsel gebaseerd op basistarieven, onder andere afhankelijk van het soort afval en de calorische waarde, vermeerderd met toeslagen voor de aanwezige gehalten van ondermeer chloor, fluor en zwavel. Ten einde de verwerkingstarieven van de hier te beoordelen afvalstromen te kunnen vaststellen, zijn door AVR-Chemie aannamen gedaan met betrekking tot calorische waarden van de stromen. AVR-Chemie hanteert in verband met de chemische samenstelling van een afvalstroom een toeslagensysteem boven op de verwerkingskosten. Voor de aanwezigheid van chloor wordt boven een gehalte van 10 w/w% voor elke 5 w/w% extra een toeslag van f 100,- per ton aan de ontdoener doorberekend.

Voor de verwerkingskosten, zoals die in tabel 7.3 zijn vermeld, geldt dat in een aantal gevallen ruime marges zijn opgegeven, die corresponderen met de minimale en maximale HKW(chloor)-gehalten van elk van de 15 afvalstromen.

De verwerkingskosten voor de afvalstromen 9 en 15 zijn niet vermeld, daar op dit moment voor broomhoudend afval nog geen tarieven zijn vastgesteld.

In de tabel is te zien dat naarmate de afvalstromen een hoger HKW-gehalte bevatten de verwerkingskosten flink kunnen stijgen tot ruim boven f 1000,- per ton.

Uitgaande van een gemiddeld verwerkingstarief van f 400,- per ton afval in 1989 geldt globaal de volgende tariefsopbouw:

- | | |
|---|--------|
| - kapitaalslasten | : 50 % |
| - personele kosten | : 25 % |
| - variabele kosten (onderhoud, utilities, etc.) | : 25 % |

Verbranden zonder hergebruik van HCl - INDAVER

INDAVER heeft in de enquête deze vraag niet beantwoord.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - AKZO Salt & Basic Chemicals

In tabel 7.3 zijn alleen van de afvalstromen 4 en 11 de verwerkingskosten vermeld, waarbij dient te worden opgemerkt dat beide bedragen exclusief de opbrengsten aan HCl zijn. Ten einde de verwerkingstarieven van deze afvalstromen te kunnen vaststellen, zijn door AKZO aannamen gedaan met betrekking tot calorische waarden van de verschillende afvalstromen.

De waarde van het terug te winnen HCl is moeilijk aan te geven en varieert van negatief tot positief, afhankelijk van de marktsituatie en de toe te rekenen extra vaste kosten (kapitaalslasten e.d.).

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

De verwerkingskosten, zoals voor stroom 11 gegeven, zijn als volgt opgebouwd:

Investeringskosten (i.g.v. van nieuwbouw in 1990) : ca. f 60.000.000,-.

Uitgaande van een economische afschrijving van 4 jaar en een doorzet van 30.000 ton/jaar is de kostenopbouw als volgt:

- vaste kosten
 - kapitaalsinvestering : f 500,- per ton (59 %)
 - bediening, onderhoud,
locatie-ondersteuning e.d. : f 230,- per ton (27 %)
- variabele kosten (incl. afvalwaterzuivering) : ca. f 120,- per ton (14 %)
- totale vaste en variabele kosten : ca. f 850,- per ton (100 %)

In deze verwerkingskosten is de waarde van het teruggewonnen HCl niet opgenomen.

Voor het verbranden van afvalstroom 4 zullen additionele voorzieningen nodig zijn voor het verwerken van het aanwezige water en zal tevens een capaciteitsverlies van circa 30% worden geleden doordat het HKW-gehalte van de afvalstroom beneden de praktische ondergrens van circa 50 w/w% chloor kan uitkomen. De consequentie hiervan is dat met name de vaste kosten zullen stijgen.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - Lurgi GmbH

Aangezien Lurgi GmbH geen verwerker maar een apparatenbouwer is, heeft het bedrijf in de enquête geen verwerkingskosten per afvalstroom vermeld, maar wel schattingen gegeven van te maken investerings- en bedrijfskosten voor een vloeistofinjectie oven met een capaciteit van 16.000 ton/jaar:

- totale kapitaalsinvestering : f 25.000.000,-
 - bouw
 - montage
 - inbedrijfname
- variabele kosten
 - onderhoud : f 900.000,-/jaar
 - loon : f 1.100.000,-/jaar
 - energie, chemicaliën : f 1.650.000,-/jaar
 - deponie, afvalwater : f 165.000,-/jaar
- totaal variabele kosten : f 3.815.000,-/jaar

Indien, net als voor de AKZO-installatie een economische levensduur van 4 jaar wordt aangehouden, bij een rente van 8% en een doorzet van 16.000 ton/jaar, dan kan worden berekend:

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

– vaste kosten			
– kapitaalsinvestering	: f	390,-	per ton
– rente	: f	125,-	per ton
– variabele kosten			
– onderhoud	: f	56,-	per ton
– loon	: f	69,-	per ton
– energie, chemicaliën	: f	103,-	per ton
– deponie, afvalwater	: f	10,-	per ton
totale gemiddelde verwerkingskosten	: f	753,-	per ton

Deze verwerkingskosten konden worden berekend door een aantal aannamen van IMET-TNO; aangezien het onduidelijk is of deze kosten ook in de praktijk zullen gelden en in hoeverre deze kosten anders zullen liggen voor elk van de 15 afvalstromen, zijn deze verwerkingskosten niet opgenomen in tabel 7.3.

In dit kostenoverzicht is de waarde van de terug te winnen warmte en HCl niet opgenomen. Duidelijk is dat de vaste kosten beduidend hoger zijn dan de variabele kosten, waarbij de duur van de economische afschrijving van invloed is.

Lurgi merkt nog op dat met de hier geschetste installatie het mogelijk is zoutzuur met een concentratie van 20-35 w/w% te winnen. Zo nodig kan ook gasvormig HCl worden verkregen, maar dan moet een potentiële gebruiker, zoals voor de vinylchloride-synthese, in de buurt van de verbrandingsinstallatie gevestigd zijn.

Katalytisch dehalogeneren - K.T.I.

In tabel 7.4 zijn door K.T.I. met uitzondering van de niet te verwerken afvalstromen 7 en 11-15 voor de overige stromen verwerkingskosten opgegeven die variëren van f 200,- tot f 400,- per ton. Zoals ondermeer in paragraaf 7.3.1 is uiteengezet heeft K.T.I. momenteel op praktijkschaal een installatie, die maximaal 0.2 w/w% chloor kan verwerken. Hoewel K.T.I. procesgaranties geeft voor het behandelen van een voeding met 5 w/w% chloor, heeft het bedrijf nog geen (praktijk)ervaring met de in deze enquête te beoordelen afvalstromen; hiervoor is een gedetailleerde studie noodzakelijk. Desondanks is duidelijk dat voor dehalogeneren van afvalstromen met chloorgehalten boven 5 w/w% een verdunning door opmenging dient plaats te vinden, hetgeen naar alle waarschijnlijkheid hogere verwerkingskosten met zich mee zal brengen.

Desondanks heeft K.T.I. getracht om op basis van meer gedetailleerde ontwerpen, die het bedrijf momenteel voorhanden heeft, zo goed mogelijk de verwerkingskosten in te schatten. Hiervoor hebben model gestaan:

- een 30.000 ton/jaar gasolie dehalogeneringseenheid;
- een gecombineerde verwerkingseenheid voor afvalolie (100.000 ton/jaar) en HKW-houdend afval (20.000 ton/jaar).

Voor beide ontwerpen schat K.T.I. op dit moment in dat de kosten van te verwerken HKW-houdende afvalstromen op circa f 200,- tot f 400,- per ton zullen uitkomen.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

De investeringskosten voor beide ontwerpen zullen variëren van 20-30 miljoen gulden tot 60-70 miljoen gulden.

De bovenstaande geschatte verwerkingstarieven zijn door K.T.I. als volgt opgebouwd:

- utilities : 4-33%
- personeel : 7-27%
- algemene kosten : 3-7%
- onderhoud : 4-8%
- kapitaalslasten : 48-65% (120.000 ton/jaar resp. 30.000 ton/jaar)

Naarmate de installatie een kleinere capaciteit zal hebben, zullen de verwerkingskosten en het aandeel van de kapitaalslasten daarin stijgen.

Katalytisch dehalogeneren - U.O.P./Depot Milieubeheer

De operatiekosten van het katalytisch dehalogeneringsproces van U.O.P. zijn in het onderstaande uitgewerkt.

Uitgaande van:

- capaciteit installatie : 16.000 ton/jaar;
- gemiddeld organisch chloorgehalte voeding : 63 w/w%;
- geschatte investeringskosten : 16,8 miljoen gulden;
- afschrijving investering : 10 jaar;
- waarde HCl : f 168,- per ton.

Opbrengsten:

- HCl : f 41,- per ton
- fuels : f 194,- per ton
- totaal : f 235,- per ton

Uitgaven:

- waterstof : f 62,- per ton
- loon- en onderhoudskosten : f 164,- per ton
- afschrijving investering : f 105,- per ton
- totaal : f 331,- per ton

Netto operatiekosten (uitgaven-opbrengsten) : f 96,- per ton

Belasting aftrek afschrijving : f 105,- per ton

Netto winst : f 9,- per ton

*Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen**Thermisch dehalogeneren - R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde*

Het thermisch dehalogeneringsproces is op dit moment nog niet volledig tot in details uitgewerkt, hetgeen betekent dat de onderstaande raming van de verwerkingskosten nog onder het nodige voorbehoud dient te worden beschouwd. De verwerkingskosten zijn gebaseerd op de volgende uitgangspunten:

- capaciteit installatie: 22.000 ton/jaar;
- dehalogenering van vloeibare HKW's (CKW's) op een industriële locatie of in de directe nabijheid van een chemische fabriek die de betreffende afvalstoffen produceert;
- chloorgehalte richtontwerp: 60 w/w%;
- waterstof wordt in een stoomreformer, behorend tot de dehalogeneringsinstallatie, geproduceerd;
- roetproductie (te verwerken): 1%;
- waarde geproduceerd synthesesgas: f 0.26 per m³;
- waarde geproduceerd HCl: f 30,- per ton;
- economische levensduur installatie: 10 jaar;
- rentepercentage: 8%.

De totale investeringskosten, inclusief engineering, bouwrente, montage-toezicht en inbedrijfstelling zullen naar verwachting 44-50 miljoen gulden bedragen.

Uitgaande van een investeringsbedrag van 45 miljoen gulden betekent dit:

- | | |
|---|-------------------|
| — vaste kosten, inclusief verzekering | : f 350,- per ton |
| — semi-variabele kosten, inclusief loon en onderhoud | : f 125,- per ton |
| — kosten grondstoffen minus opbrengst aan synthese, gas, HCl etc. | : f 50,- per ton |
| — totale verwerkingskosten | : f 525,- per ton |

Uit de opbouw van de verwerkingskosten blijkt dat het aandeel van de vaste kosten het grootste deel, namelijk ongeveer 65%, voor zijn rekening neemt.

Bij een chloorgehalte van de voeding van 30% (de helft van de richtwaarde) wordt slechts de helft aan aardgas verbruikt ten behoeve van de warmte- en H₂-productie voor de dechloreringsreactor. De kosten van grondstoffen en de opbrengsten heffen elkaar dan op, zodat de verwerkingskosten van vloeibare HKW's met 30 w/w% chloor op circa f 475,- per ton uitkomen.

Eventueel benodigde extra aanpassingen (zoals voor de verwerking van vaste of zeer pasteuze afvalstromen) zullen leiden tot hogere kosten; dit geldt bijvoorbeeld voor de stromen 12-15. In principe zal schaalgrootte-verkleining van een installatie in hogere verwerkingskosten resulteren.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen
Vergassen - Shell Internationale Petroleummaatschappij

In het kader van de, voor het Ministerie van VROM, uitgevoerde studie [29] naar het olievergassingsprocédé voor de verwerking van gechlloreerde koolwaterstoffen, afgewerkte olie en afvalolie zijn de kosten voor het verwerken van HKW's bepaald op basis van een vergassingssysteem met een capaciteit van 135.000 ton/jaar. De investeringskosten voor een dergelijke installatie zullen naar schatting 75 miljoen gulden (+/- 20%) bedragen. Deze kostenraming betreft het ontwerp, de constructie en inbedrijfname van het vergassingsproces met zuurstof als vergassingsmedium, inclusief koel- en wassectie, de nafta/roet terugwinsectie, H₂S-verwijderingssectie en overige projectgebonden kosten.

De kosten, zoals die aan de ontdoeners van de 15 HKW-houdende afvalstromen zullen worden doorberekend, zullen naar verwachting variëren van f 500,- tot f 750,- per ton. Bij deze kostenraming wordt aangenomen dat de inkoopkosten voor de voeding van de vergassingsreactor (afgewerkte olie en afvalolie) gemiddeld f 150,- per ton bedragen.

De opbouw van de verwerkingskosten om tot de productie van synthese gas te komen, zal als volgt zijn:

Vaste kosten (personele kosten, onderhoud, investering etc., overhead)	: f 120,- /ton voeding
Variabele kosten (voeding, energie, zuurstof etc.)	: f 210,- /ton voeding
 Totale kosten	 : f 330,- /ton voeding

Aangezien uit 1 ton voeding 2 ton synthese gas (plus 2 ton stoom) wordt geproduceerd, betekent dit dat de produktie kosten voor synthese gas f 165,- per ton bedragen. De verkoopwaarde van het synthese gas bedraagt ongeveer 1/3 deel van de waarde van aardgas (f 240,- per ton), hetgeen betekent dat het geproduceerde gas een waarde van circa f 80,- per ton vertegenwoordigt.

Ozoniseren (UV-straling) - Eco Purification Systems

Bij de in tabel 7.4 gepresenteerde verwerkingskosten voor het ozoniseren dient te worden opgemerkt dat Eco Purification Systems voor alle 15 afvalstromen een indicatieve schatting heeft gemaakt van de theoretische ozon- en UV-behoefte en dito kosten per ton afvalstroom.

Bij deze schatting van de verwerkingskosten zijn alleen de variabele energie- en lampvervangingskosten meegenomen; E.P.S. schat in dat deze kosten (de voorname voor een ozonisatie/UV-installatie) ongeveer 80% van de verwerkingsprijs bepalen. De resterende 20% wordt bepaald door de kapitaalslasten (investering afhankelijk van grootte variërend van 10-100 miljoen gulden), bediening, onderhoud e.d.

Zoals ondermeer uit hoofdstuk 7.3.2 duidelijk is geworden zijn met deze techniek in principe HKW's uit iedere vloeibare afvalstroom te destrueren.

Uit de verwerkingskosten van de diverse afvalstromen blijkt overduidelijk dat naarmate de HKW-gehalten van de afvalstromen stijgen, de verwerkingskosten dezelfde trend vertonen, waarbij voor de meest geconcentreerde afvalstromen 2,

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

9 en 11 prijzen van circa f 7.000-8.000,- per ton worden genoemd. Ozonisatie kan qua verwerkingskosten pas met de andere technieken concurreren bij HKW-gehalten beneden 5 w/w%.

Destilleren (dunne-film verdamping en drumdestillatie) - Leto Recycling

Uit tabel 7.1 is gebleken dat Leto Recycling technisch gezien in staat is alle afvalstromen, met uitzondering van afvalstroom 12, te destilleren.

Voor de, ten behoeve van de enquête gedefinieerde, afvalstromen geldt dat deze bestaan uit één of meer HKW's. Naar de mening van Leto Recycling heeft 'de markt' in veel gevallen alleen belangstelling voor enkelvoudige HKW's, waardoor destillatie van onderling moeilijk te scheiden HKW's commercieel vaak onverantwoord is.

Er zijn twee mogelijkheden om dit type afvalstromen toch langs destillatieve weg economisch te behandelen:

- 1) gefractioneerde destillatie;
- 2) scheiding aan de bron, zodanig dat verschillende HKW's in verschillende afvalstromen terechtkomen.

Voor de verwerkingstechnieken verbranden, dehalogeneren, vergassen en ozoniseren is de samenstelling van het HKW-deel van de afvalstroom onbelangrijk, slechts het halogeengehalte is hierbij van belang, aangezien met behulp van deze technieken de HKW's aselectief worden gedestruerd. Voor destilleren is de samenstelling van het HKW-deel van een afvalstroom wel degelijk van belang.

De verwerkingskosten voor destilleren, zoals die in tabel 7.3 zijn gegeven voor Leto Recycling (en Biesterfeld & Co.), vertonen voor een aantal afvalstromen een grote spreiding, hetgeen ondermeer afhankelijk is van de samenstelling van het HKW-deel van de afvalstroom.

Voor het destilleren gelden verwerkingskosten die afhankelijk zijn van de grootte van de te destilleren afvalstroom, het te behalen destillatie rendement, de afvoer van het destillatie residu en de afzetmarkt voor de geregenereerde HKW's.

Leto Recycling meldt dat voor afvalstromen met enkelvoudige HKW's over het algemeen de volgende verwerkingstarieven, inclusief afvoer van residu, gelden:

HKW	Destillatierendement (%)	Verwerkingskosten (f/ton)
1,1,1-trichloorethaan	60-80	0-200
methyleenchloride	60-80	300-600
trichloorethyleen	60	500
perchloorethyleen	60	500
Freon 113	60	0-100
ethyleendichloride	n.v.t.	marktwaarde onbekend

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Indien de destillatie rendementen lager zijn dan bovenstaande waarden dan geldt dat voor een 10% lager rendement de verwerkingskosten circa f 50-100,- per ton hoger zullen zijn. De verwerkingskosten van het destillatie residu bij AVR-Chemie zijn afhankelijk van ondermeer het chloorgehalte; gemiddeld kan hiervoor als tarief f 500,- per ton worden aangenomen.

Op basis van deze gegevens zijn de destillatiekosten nogmaals vastgesteld, echter nu voor het geval dat elk van de 15 afvalstromen enkelvoudige HKW's bevat. In tabel 7.3 zijn deze verwerkingskosten per HKW aangegeven, waarbij globaal de volgende tariefsopbouw geldt:

- | | |
|---|--------|
| – kapitaalslasten (rente plus afschrijving en verzekering) | : 10 % |
| – directe variabele kosten (bediening, onderhoud, energie e.d.) | : 50% |
| – indirecte variabele kosten (verkoop, administratie, analyses) | : 40% |

De investering in een complete filmdestillatie unit met een capaciteit van 10.000 ton/jaar bedraagt volgens Leto Recycling 0.5 - 1 miljoen gulden, terwijl voor de economische afschrijving van de installatie 3-5 jaar wordt aangehouden.

Destilleren (dunne-film verdamping) - Biesterfeld & Co.

De firma Biesterfeld & Co. houdt voor het destilleren van HKW-houdende afvalstromen door middel van dunne-film verdamping globaal dezelfde verwerkingstarieven aan als Leto Recycling.

Rectificeren - Chemproha/Chemrec

In paragraaf 7.3.2 is aangegeven dat technisch gezien de afvalstromen 1-8, 10 en 13 destilleerbaar zijn. De economische haalbaarheid van destilleren zal voornamelijk afhangen van de samenstelling van het HKW-aandeel in de afvalstromen. Zo zullen stromen, bestaande uit meerdere HKW's die niet of moeilijk onderling te scheiden zijn, naar de mening van Chemproha/Chemrec dermate hoge destillatiekosten geven dat verbranding een beter alternatief is. Dit geldt met name voor de afvalstromen 5, 6, 7 en 10.

Voor de afvalstromen 1-4, 8 en 13 geldt dat de destillatiekosten, uitgaande van enkelvoudige HKW's (minimaal verontreinigd), variëren van f 365,- tot f 550,- per ton, ondermeer afhankelijk van opbrengsten en type HKW. De vaste kosten bedragen f 200,- per ton, terwijl de variabele kosten variëren van f 165,- tot f 350,- per ton.

Fractioneren - Biesterfeld & Co. en Chemconserve/Speichim

Zoals in het bovenstaande is vermeld, is er een aantal afvalstromen, dat in principe voor destillatie in aanmerking komt, maar in de praktijk toch niet wordt gedestilleerd. Vaak bestaan de afvalstromen uit meerdere HKW's, die niet goed van elkaar kunnen worden gescheiden. Naar de mening van enige destillateurs is 'de markt' vaak niet geïnteresseerd in destillaten bestaande uit meerdere HKW's en zodoende worden op dit moment dergelijke afvalstromen in veel gevallen ter verbranding aan AVR-Chemie aangeboden.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Gefractioneerd destilleren is één van de mogelijkheden om de HKW's uit deze afvalstromen met succes terug te winnen voor hergebruik. Hierbij moet wel aandacht worden geschonken aan het voorkomen dat HKW's die tot azeotroopvorming kunnen leiden in één afvalstroom terechtkomen.

Biesterfeld & Co. heeft in 1989 een intern onderzoek laten uitvoeren naar de mogelijkheden van gefractioneerd destilleren van oplosmiddelen. Ten einde inzicht te verkrijgen in de grootte van de investering die het bedrijf zou moeten plegen, is een eenvoudige kostencalculatie uitgevoerd, waarbij men alleen arbeids- en energiekosten en opbrengsten van produkten heeft meegenomen. Bij de opbrengst van de te verkrijgen destillaten is men er vanuit gegaan dat de verkoopprijs 25% lager ligt dan die van 'vers' materiaal.

In het onderzoek zijn kostenberekeningen uitgevoerd uitgaande van drum- en de lagere bulkprijzen voor de te regenereren HKW's.

Op basis van de gegevens uit dit Biesterfeld-onderzoek in combinatie met een aantal aannamen gemaakt door IMET-TNO zijn potentiële verwerkingskosten geraamd. Aangenomen is dat:

- de totale investering voor een gefractioneerde destillatie kolom met een capaciteit van 1.300 ton/jaar in de orde van 1.5 miljoen gulden bedraagt (lijkt aan de lage kant!);
- een economische afschrijving van 5 jaar wordt aangehouden;
- de rente 8% is;
- de arbeidskosten op jaarbasis f 180.000,- zijn (lijkt aan de lage kant!);
- de energiekosten f 84.000,- bedragen (lijkt aan de lage kant!);
- de onderhoudskosten 10% bedragen van de kapitaalslasten op jaarbasis;
- de te fractioneren afvalstromen gemiddeld 50% aan destilleerbare HKW's bevatten;
- op jaarbasis:
 - 116 ton methyleenchloride
 - 77 ton 1,1,1-trichloorethaan
 - 85 ton trichloorethyleen
 - 141 ton perchloorethyleen
 voorkomend in een twee maal zo grote hoeveelheid afval in de installatie kan worden teruggewonnen;
- naast bovenstaande HKW's nog 221 ton methanol wordt gefractioneerd;
- de afvoerkosten voor het destillatie residu f 500,- per ton bedragen;

- de huidige (1990) prijzen voor de HKW's en methanol als volgt zijn:

	drumprijzen (f/kg)	bulkprijzen (f/kg)
methyleenchloride	1.40	0.90
1,1,1-trichloorethaan	2.60	2.10
trichloorethyleen	1.65	1.15
perchloorethyleen	1.10	0.60
methanol	0.92	0.42

Uit een kostencalculatie volgt dat, op basis van bovenstaande aannamen, de destillatiekosten circa f 800,- per ton afvalstroom zullen bedragen, uitgaande van een directe fractionatie van de afvalstroom. Benodigde voorbehandelingen (verwijderen water, vaste stof e.d.) kunnen de kosten nog verhogen.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Wanneer de opbrengsten voor de gegenereerde produkten hiermee worden verdisconteerd zouden de destillatiekosten circa f 300,- per ton bedragen op basis van drumprijzen en circa f 500,- per ton op basis van bulkprijzen (beide bedragen exclusief eventuele voorbehandelingskosten).

Deze kosten zijn door IMET-TNO geraamd op basis van een aantal aannamen en voor de in dit voorbeeld gespecificeerde afvalstromen. Het één en ander geldt niet zondermeer voor de 15 gespecificeerde afvalstromen uit de enquête.

Chemconserve geeft als eerste indruk van de verwerkingskosten:

- afscheiding van HKW's, exclusief transport, exclusief vernietiging residuen circa f 1.000,- per ton;
- fractionatie afgescheiden HKW's circa f 1.000,- tot f 1.500,- per ton gegenereerd produkt. Op basis van 50 w/w% HKW's in de afvalstroom geeft dit aan fractionatiekosten f 500,- tot f 750,- per ton afvalstroom. Deze kosten komen redelijk overeen met de f 800,- per ton genoemd in de Biesterfeld & Co.-studie.

Chemconserve benadrukt echter dat voor een goede kostenindicatie elk van de 15 gespecificeerde afvalstromen afzonderlijk dient te worden bekeken. Aangezien dit niet heeft plaatsgevonden zijn er geen kosten voor fractioneren in tabel 7.3 geplaatst.

7.3.4 Milieubelasting

7.3.4.1 Inleiding

In deze paragraaf worden de milieubelastingen gegeven uitgaande van de toetsing “verwerkingstechnieken versus afvalstromen”. Daar waar mogelijk worden kwantitatieve gegevens gepresenteerd, maar in de meeste gevallen blijft de informatie kwalitatief. De resultaten van de enquête worden in paragraaf 7.3.4.2 per verwerkingstechniek gegeven.

7.3.4.2 Resultaten enquête - milieubelasting

Verbranden zonder hergebruik van HCl - AVR-Chemie, INDAVER

AVR-Chemie meldt dat bij het verwerken van HKW-houdende afvalstoffen in draaitrommelovens het volgende proces plaatsvindt:

Chloor en fluor in het afval worden bij de verbranding omgezet in HCl en HF, dat met de rookgassen wordt meegevoerd. Alleen anorganische, niet-vluchtige componenten blijven in de slak achter. Fijne deeltjes hiervan kunnen met de rookgassen worden meegevoerd en verlaten de installatie als vlieggas of bestanddeel van het rookgasreinigingsresidu. De hoeveelheid slak en vlieggas is direct afhankelijk van het gehalte aan anorganische bestanddelen in de te verbranden afvalstoffen. Op basis van de samenstellingsgegevens van de 15 afvalstromen uit de enquête geeft AVR-Chemie aan dat deze over het algemeen slechts zeer geringe hoeveelheden slak en vlieggas zullen opleveren.

Het HCl en HF in de rookgassen wordt door middel van rookgasreinigingsapparatuur hieruit verwijderd, terwijl de sturing van de voeding van de ovens zodanig plaatsvindt, dat de emissienormen voor HCl en HF niet worden overschreden. Bij de verwerking van de diverse afvalstromen uit de clusters is er daarom ten aanzien van de emissies naar de lucht geen verschil.

Op basis van de “Richtlijn Verbranden 1989”, waaraan de nieuw te bouwen DTO-9 dient te voldoen, worden op termijn deze emissies naar een laag niveau teruggebracht. De huidige emissienormen voor DTO-7 en 8 laten een maximale HCl-emissie toe van 100 mg/Nm³, respectievelijk 9 kg/uur en voor HF 2 mg/Nm³, respectievelijk 0.18 kg/uur (24-uursgemiddelde) (zie ook paragraaf 4.4.4).

Met betrekking tot de verwijdering van HCl en HF uit de rookgassen moet onderscheid worden gemaakt tussen DTO-7 enerzijds en DTO-8/9 anderzijds. DTO-7 beschikt over een droge rookgasreiniging, waarbij de zure componenten door middel van kalk worden gebonden en als rookgasreinigingsresidu de installatie verlaten. HCl en HF verlaten de installatie als CaCl₂ en CaF₂, waarbij per ton verwijderd HCl en HF respectievelijk 1.5 ton CaCl₂ en 1.95 ton CaF₂ ontstaat, dat tezamen met de overmaat kalk en vlieggas naar een deponie wordt afgevoerd.

DTO-8 en in de toekomst DTO-9 verwijderen de zure componenten langs natte weg uit de rookgassen, waarbij HCl en HF oplossen in het waswater. Dit waswater wordt vervolgens met kalkmelk geneutraliseerd en op een pH gebracht, waarbij de eveneens opgeloste (zware) metalen precipiteren. HCl en HF worden ook hier

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

omgezet in CaCl_2 , dat in oplossing blijft, en CaF_2 , dat vanwege de slechte oplosbaarheid precipiteert.

Het CaCl_2 wordt met het gereinigde waswater op brak water geloosd.

CaF_2 wordt te zamen met de geprecipiteerde zware metaalhydroxiden en de uitgewassen rest vlieggas door bezinking en filtratie uit het waswater verwijderd, waarna de filterkoek naar de C2-deponie wordt afgevoerd.

De totale hoeveelheid aldus gevormde reststoffen is recht evenredig met de chloor- en fluorgehalten van de afvalstoffen.

INDAVER meldt dat de emissies naar de lucht van haar beide ovens zijn afgestemd op de TA-Luft'86 [33]. De rookgaszuivering is een droge rookgaszuivering gevolgd door een driedubbele natte gaswassing. Chloor uit de rookgasen wordt gewassen en als CaCl_2 en NaCl op de Schelde geloosd.

Naast bovenstaande gasvormige, vloeibare en vaste reststromen uit het verbrandingsproces, dient ook de potentiële vorming van dioxines op deze plaats te worden gemeld. Hoewel het ontstaan van deze verbindingen voornamelijk van belang is bij het verbranden van huisvuil, is het risico bij de verbranding van chemisch afval, met terugwinning van energie, zeker niet uit te sluiten. Meer informatie hierover is reeds gegeven in paragraaf 4.2.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - AKZO

Organochloor afval wordt bij verbranding omgezet in HCl , CO_2 en H_2O , waarbij 100%-ig HCl met een rendement van 95% wordt teruggewonnen. H_2O en CO_2 worden, na zuivering met loog, als afgas in de atmosfeer gespuid. Alle overige reactieproducten worden, samen met het niet teruggewonnen HCl , in het afvalwater afgevoerd. Dit afvalwater wordt met loog geneutraliseerd en vervolgens in de Chemiehaven geloosd. Op termijn zal het afvalwater vóór lozing worden gezuiverd in een biologische afvalwaterzuiveringsinstallatie.

Vanwege het verbranden van zeer specifiek afval, is er geen direct vast afval, zoals slakken en vliegassen, behalve een beperkte vervuiling van de ovens. Te zijner tijd zal enig slib worden gevormd ten gevolge van de zuivering van het afvalwater.

Bij de ontwerpvoeding van 68 w/w% chloor en 22 w/w% koolstof produceert de installatie de volgende reststromen:

Afgas:	CO_2	circa	800.0	kg/ton afval
	CO		0.4	kg/ton afval
	$\text{HCl}+\text{Cl}_2$		0.2	kg/ton afval
	$\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$		0.01	kg/ton afval
	NO_x		0.7	kg/ton afval
Afvalwater:	totaal	circa	1.2	m^3/ton afval
	EOCl		0.05	kg/ton afval
	NaCl		p.m.	
	(zware) metalen		p.m.	

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

Bij een behandeling van de afvalwaterstroom in de biologische waterzuiveringsinstallatie zal circa 0.5 kg (organisch + anorganisch) slib/ton afval ontstaan.

Bij de verbranding van een andere afvalstroom in de installatie, zal met name de hoeveelheid CO₂ in het afgas (in samenhang met het koolstof gehalte van de voeding) veranderen.

Bij het verbranden van HKW's is, zoals gezegd, de vorming van dioxines een mogelijkheid. Bij de vloeistofinjectie installatie van AKZO, waarin geen energie wordt teruggewonnen, zijn een aantal randvoorwaarden voor de vorming afwezig, waardoor de kans op het ontstaan van dioxines gering zal zijn.

Verbranden met hergebruik van HCl (vloeistofinjectie oven) - Lurgi GmbH

Lurgi meldt dat de gasvormige emissies (HCl, Cl₂ en stof) door de toe te passen rookgasreiniging, bestaande uit een filter en een wasser, aan de wettelijk toegestane waarden zullen voldoen.

Ook hier geldt dat de vorming van dioxines minimaal zal zijn vanwege de hoge verbrandingstemperaturen (>1200 °C), hoewel men vanwege de aanwezigheid van zware metalen bevattende vaste stof vreest voor oncontroleerbare reacties tijdens het koelen van de rookgassen.

Vliegassen en zouten komen na de rookgasreiniging vrij en dienen op een gecontroleerde stortplaats te worden gedeponneerd. Op basis van de aangegeven afvalstromen (circa 16.000 ton/jaar), schat Lurgi dat de totale hoeveelheid op maximaal 130 ton/jaar zal liggen.

Een alkalische afvalwaterstroom resteert na neutralisatie van het niet-teruggewonnen zoutzuur uit de rookgassen; deze afvalwaterstroom bevat maximaal 30 ton/jaar aan NaCl en Na₂CO₃.

Katalytisch dehalogenen - K.T.I., U.O.P./Depot Milieubeheer

Ten aanzien van de milieuhygiënische aspecten van het katalytisch dehalogenen van de 15 afvalstromen kunnen K.T.I. en U.O.P., zonder een gedetailleerde studie, geen gegevens verstrekken.

Op basis van gegevens uit paragraaf 3.4 kan desondanks worden geconstateerd dat:

- indien de, bij katalytisch dehalogenen van HKW's, ontstane gasvormige produkten worden verbrand ten behoeve van energieterugwinning, de emissies naar de lucht aan de "Richtlijn Verbranden 1989" zullen moeten voldoen;
- de (eventuele) lozing van zoutoplossingen naar het oppervlakte water aan de te stellen vergunningen dienen te voldoen;
- in de vaste afvalstoffen, afhankelijk van de voeding, hoeveelheden zware metalen zullen voorkomen.

*Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen**Thermisch dehalogeneren - R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde*

Ten aanzien van de milieubelasting ten gevolge van het thermisch dehalogeneren van de HKW-houdende afvalstromen wordt door R.U. Leiden/T.U. Delft/de Schelde gemeld dat:

- indien de gasvormige produkten verbrand worden ten behoeve van energiete-rugwinning, de emissies naar de lucht voor alle 15 afvalstromen ruim aan de eisen gesteld in de "Richtlijn Verbranden 1989" zullen voldoen;
- de emissies naar water eveneens aan de voor lozing te stellen eisen zullen vol-doen;
- in de vaste afvalstoffen, afhankelijk van de voeding, hoeveelheden zware me-talen zullen voorkomen. Er wordt verwacht dat een gemiddelde vaste afval-stroom van circa 2-3% van de HKW-input zal ontstaan. Deze stroom bestaat dan hoofdzakelijk uit in de reactor gevormde roet- en teerachtige produkten en zal separaat moeten worden behandeld.

Vergassen - Shell Internationale Petroleummaatschappij

Shell meldt dat het vergassingsproces de volgende effluënten zal hebben:

- een verkoopbaar synthese gas;
- een kooldioxide rijk afvalgas;
- een afvalwaterstroom bestaande uit zouten, geproduceerd in de rookgasreini-gingsunit en in de afvalstroom voorkomende opgeloste zware metalen; in de afvalwaterstroom zijn gassen zoals NH_3 en H_2S opgelost;
- een filterkoek bestaande uit onoplosbare asbestanddelen uit met name de ad-ditionele olie.

Ozoniseren (UV-straling) - Eco Purification Systems

De HKW's uit iedere vloeibare (waterige) afvalstroom zijn met behulp van ozo-nisatie volledig af te breken, hetgeen betekent dat als reactieprodukten H_2O , CO_2 en halogeenzuren kunnen ontstaan. Bij de ozonisatie van de afvalstromen 1-11 komen de volgende emissies en afvalstromen voor:

- emissies via de gezuiverde waterstroom worden veroorzaakt door de halo-geenzuren (voor lozing neutraliseren);
- afhankelijk van de samenstelling van elk van de 11 afvalstromen kunnen rest-stromen worden afgescheiden, die kunnen bestaan uit diverse componenten, zoals vaste stoffen, metalen, oliën en andere niet-gehalogeneerde koolwater-stoffen;
- overmaat ingezet ozon kan vrijkomen in de te emitteren gasstroom en de be-handelde vloeistofstroom.

Destilleren - Leto Recycling, Biesterfeld & Co., Chemproha/Chemrec, Chemconserve/Speichim

De destillateurs melden dat bij het destilleren van de HKW-houdende afvalstro-men weinig emissies naar lucht of water optreden. In paragraaf 2.2.5 is gemeld dat afgassen van destillatie-installaties of door dampretourleidingen opnieuw in het

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

systeem worden gebracht of vóór uitstoot door een actief koolfilter worden geleid, om zo de hoeveelheden emitterende HKW's (voldoende) te reduceren.

Afvalstromen, die voortkomen uit destilleren, zijn destillatie residuen, die veelal naar AVR-Chemie worden afgevoerd ter verbranding. Deze residuen bestaan voornamelijk uit in de afvalstromen voorkomende bestanddelen, zoals:

- olie;
- vaste stof;
- water;
- niet-gedestilleerde HKW's en andere hoogkokende componenten.

Uiteraard dragen de bij het destilleren vrijkomende residuen bij aan de tijdens het verbranden vrijkomende emissies van AVR-Chemie.

8 Conclusies

In dit hoofdstuk worden op basis van de resultaten van de in hoofdstuk 7 weergegeven toetsing een aantal conclusies getrokken ten aanzien van de technische, economische en milieuhygiënische aspecten van het verwerken van HKW-houdende afvalstromen.

8.1 Conclusies - technische aspecten

- Verbranden, zoals bij AVR-Chemie plaatsvindt, is een techniek waarmee, onder bepaalde randvoorwaarden (o.a. gemiddeld 6 w/w% chloor in de voeding), een scala van HKW-houdende afvalstromen (van vast tot vloeibaar) kan worden verwerkt. Voor de verwerking van geconcentreerde HKW-afvalstromen is de techniek in feite niet geschikt.
- Dezelfde conclusie geldt voor de draaitrommel ovens van INDAVER; in de vloeistofinjectie oven ligt het maximale gemiddelde chloorgehalte aanzienlijk hoger, namelijk 30-45 w/w%.
- De AKZO-installatie voor het verbranden van HKW's met hergebruik van HCl is ontworpen om hooggechloreerd vloeibaar afval (gemiddeld 50-85 w/w% chloor), dat aan bepaalde specificaties dient te voldoen, te verwerken. Voor de geschetste Lurgi-verbrandingsinstallatie gelden in grote lijnen dezelfde criteria als voor de AKZO-installatie. De acceptatie-criteria voor afvalstromen die Lurgi stelt, lijken in vergelijking met AKZO, minder zwaar.
- Katalytisch dehalogeneren is een techniek waarmee, naar het zich op dit moment laat aanzien, een verscheidenheid aan vloeibaar HKW-afval kan worden verwerkt. Voor het K.T.I.-proces geldt dat het halogeen(chloor)gehalte van de voeding gemiddeld maximaal 5 w/w% mag bedragen; in het U.O.P.-proces is een veel hoger gemiddeld gehalte geoorloofd (60 w/w%). De processen verschillen echter qua ontwikkelingsstadium.
- Het thermisch dehalogeneringsproces zal volgens de ontwerpers van de techniek een grote verscheidenheid van HKW-houdend afval kunnen verwerken ongeacht de fysische verschijningsvorm of het halogeengehalte van de afvalstroom. De techniek verkeert echter nog in het ontwikkelingsstadium.
- Op basis van de huidige ideeën zal het vergassingsproces van Shell, volgens het bedrijf, een verscheidenheid van HKW's kunnen vergassen, mits het maximale chloorgehalte van 9 w/w% in de voeding niet wordt overschreden.
- Ozonisatie is technisch gezien in staat om vloeibare HKW's, ongeacht hun concentraties, in vloeibare afvalstromen, te destrueren.

- Met de verschillende vormen van destilleren kan technisch gezien uit een grote verscheidenheid van afvalstromen (vast en vloeibaar) HKW's worden teruggewonnen ten behoeve van hergebruik. Het HKW-gehalte van een te behandelen afvalstroom doet niet ter zake.
In het algemeen geldt dat individuele HKW's uit een afvalstroom bestaande uit meerdere HKW's alleen door middel van gefractioneerd destilleren kunnen worden teruggewonnen. Bij dunne-film verdamping en rectificeren is/likt dit onmogelijk.
Ten behoeve van de terugwinning van eenvoudige HKW's moeten bepaalde combinaties van HKW's in de afvalstromen zoveel mogelijk worden vermeden met het oog op eventuele azeotroopvorming.

8.2 Conclusies - verwerkingskosten

In paragraaf 7.3.3 zijn gedetailleerde verwerkingskosten (AVR-Chemie en AKZO) en redelijke schattingen van verwerkingskosten (diverse destillatie technieken) vergeleken met verwerkingskosten van nog niet op praktisch schaal operationele technieken. Aangezien daarnaast geldt dat elk van de verwerkings technieken geschikt is voor bepaalde type afvalstromen, betekent dit dat de van toepassing zijnde verwerkingskosten niet zonder meer met elkaar kunnen worden vergeleken:

- De verwerkingskosten voor verbranden zonder hergebruik van HCl zijn bij het verwerken van afvalstromen met HKW-(chloor) gehalten tot maximaal 20-30 w/w% vergelijkbaar met de andere technieken, met uitzondering van het (veel) duurdere ozoniseren.
Bij hogere chloorgehalten van de afvalstromen (>50 w/w%) is verbranden bij AVR-Chemie een relatief dure techniek (>f 1000,- per ton).
- Verbranden met hergebruik van HCl is slechts voor twee van de vijftien afvalstromen een mogelijkheid in de AKZO-oven. De verwerkingskosten (excl. de opbrengst aan HCl) voor afvalstroom 4 bij AKZO zijn vergelijkbaar met de maximale kosten zoals die door AVR-Chemie worden berekend voor het verwerken van deze afvalstroom. Afvalstroom 11 wordt door AVR-Chemie niet geaccepteerd. Voor met name afvalstroom 4 lijkt destilleren een alternatief. Voor het verwerken van deze afvalstroom lijken ook de nog in ontwikkeling zijnde dehalogeneringstechnieken alternatieven.
De gemiddelde verbrandingskosten, zoals die door Lurgi GmbH zijn opgegeven voor alle 15 gespecificeerde afvalstromen, vallen goed binnen het gebied van de opgegeven verbrandingsstarieven.
- Katalytisch dehalogeneren lijkt voor de verwerking van alle vloeibare afvalstromen een relatief goedkope techniek te zijn. Vooralsnog zijn van deze techniek geen praktijkkosten bekend.
- Thermisch dehalogeneren lijkt voor de verwerking van alle HKW-houdende afvalstromen een relatief goedkope techniek te zijn. Vooralsnog zijn van deze techniek geen praktijkkosten bekend.

- Ozoniseren legt het qua verwerkingskosten duidelijk af tegen de overige technieken, met name waar het gaat om het behandelen van vloeibare afvalstromen met een HKW-gehalte boven 5 w/w%. Zoals ook in paragraaf 3.3 is uiteengezet, is de techniek echter ontwikkeld voor de verwerking van waterige HKW-houdende afvalstromen met een HKW-gehalte (ruim) beneden 5 w/w%. Voor dergelijke afvalstromen lijkt de techniek een goed alternatief te zijn.
- Destilleren is in vergelijking met de andere technieken (o.a. AVR-Chemie) een aantrekkelijk alternatief met name wanneer de afvalstromen uit enkelvoudige HKW's bestaan en de HKW-(chloor)gehaltes boven 20-40 w/w% zijn. Afvalstromen bestaande uit meerdere HKW's kunnen alleen door middel van fractioneren in de afzonderlijke HKW's worden gescheiden. Naarmate de afvalstromen complexer van samenstelling zijn, worden de aan de destillatie te stellen eisen hoger en zullen de verwerkingskosten stijgen. De enige oplossing om HKW-houdende afvalstromen langs destillatieve weg economisch te kunnen behandelen is dan nog 'scheiding aan de bron', zodanig dat verschillende HKW's in verschillende afvalstromen terechtkomen.

Vooraf in vergelijking met het vaak toe te passen verbranden van HKW-houdende afvalstromen kan destilleren een economisch interessantere verwerkingstechniek zijn, daar de terug te winnen produkten een aanzienlijke marktwaarde kunnen vertegenwoordigen.

8.3 Conclusies - milieubelasting

De diverse verwerkingstechnieken zijn qua milieubelastingen onderling moeilijk te vergelijken, enerzijds omdat een aantal technieken nog niet operationeel is (o.a. katalytisch/thermisch dehalogeneren en vergassen), anderzijds omdat de technieken voor verschillende typen afvalstromen kunnen zijn ontwikkeld. Vaak worden HKW-houdende afvalstromen in grotere afvalstromen opgemengd ten behoeve van verwerking (o.a. AVR-Chemie).

Een kwalitatieve vergelijking van de technieken verbranden bij AVR-Chemie en destilleren, gevolgd door verbranden van het destillatie residu bij AVR-Chemie, leert dat door middel van de laatste combinatie van technieken de milieubelasting (emissies) van met name chloor (in de vorm van calciumchloride en HCl) lager zal zijn. Bij laaggechloreerde afvalstromen zal dit veel minder spelen dan bij afvalstromen met een hoger chloorgehalte.

9 Literatuur

- [1] "Stort halogeenkoolwaterstoffen", PT Aktueel, 14, 5 april 1989.
- [2] Notitie inzake preventie en hergebruik van afvalstoffen, oktober 1988.
- [3] Surprenant, N., Nunno, T., Kravett, M., Breton, M., "Halogenated-organic containing wastes - treatment technologies", Pollution Technology Review, no. 157, 1988.
- [4] Bremmer, H.J. e.a., "Inventarisatie halogeenkoolwaterstoffen in Nederland - afvalstoffen en emissies - verwerkings- en bestrijdingstechnieken", Werkdocument nr. 738608 002, maart 1988.
- [5] Persoonlijke informatie van J.H. Snellink en J.A.J. Bruggeman, Leto Recycling B.V., juni 1989.
- [6] Turner, R.J., "Treatment technologies for hazardous wastes: part V, A review of treatment alternatives for wastes containing nonsolvent halogenated wastes", JAPCA, 36, 728-737, maart 1986.
- [7] Blaney, B.L., "Treatment technologies for hazardous wastes part II, alternative techniques for managing solvent wastes", JAPCA, 36, 275-285, maart 1986.
- [8] Lange, F.H.M.M., Paul, P.G., Booren, R. van, "Steam stripping organic compounds from contaminated wastes", in: De Waal, K.J.A., Van den Brink, W.J. (eds), Environmental Technology, Nijhoff Publ. (1987).
- [9] Ionization Europe B.V., "Behandeling van Diosynth proceswater met photozonetm. Van een proefopstelling naar een praktijkinstallatie", november 1988.
- [10] Vergunning aanvraag Leto Recycling B.V., Almelo, 12 juli 1984.
- [11] Richtlijn "Verbranden 1989", DGM/A, augustus 1989.
- [12] Holleman, A.F., "Leerboek der anorganische chemie", Wolters Uitgeverij Groningen, 1942.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- [13] Persoonlijke informatie van J.A. Moser, Eco Purification Systems, augustus 1989.
- [14] Kalnes, T.N., James, R.B.,
"Hydrogenation and reuse of hazardous organic waste",
U.O.P. Des Plaines, Illinois, november 1988.
- [15] "The K.T.I. response to market needs",
Proceedings of the 1987 K.T.I. symposium, april 1987.
- [16] Persoonlijke informatie van F.B. Roozendaal,
Kinetics Technology International B.V., juli 1989.
- [17] Persoonlijke informatie van Th.A. Buijs, Depot Milieubeheer B.V.
Mourik Holding, juni 1989.
- [18] Evaluatie projectvoorstel voor "De gecombineerde verwerking van
afgewerkte olie, afvalolie en gehalogeneerde koolwaterstoffen",
Projectvoorstel: Tanker Cleaning Amsterdam B.V. -
K.T.I. procestechnologie, Nesraad B.V., november 1988.
- [19] Evaluatie projectvoorstel voor "De gecombineerde verwerking van
afgewerkte olie, afvalolie en gehalogeneerde koolwaterstoffen",
Projectvoorstel: Joh. Mourik & Co. Holding B.V.
Depot Milieubeheer B.V./U.O.P. Inc., Nesraad B.V., november 1988.
- [20] Beekwilder, A.H.M., "Vernietiging van gechloreerde afvallen (2)",
Procestechnologie, no. 4, 1985.
- [21] Persoonlijke informatie van E. Thole en D. Leeuwenburgh,
AKZO, juli 1989.
- [22] Zeeuw, M.A. de, Lemkowitz, S.M.,
"Environmentally acceptable incineration of chlorinated chemical waste:
review of theory and practice",
Delft University Press, 1987.
- [23] Persoonlijke informatie van C.J. Blaauw,
Biesterfeld & Co. B.V., september 1989.
- [24] Persoonlijke informatie van C. van Dijk,
AVR-Chemie, juli 1989.
- [25] Resultaten meetprogramma nieuwe draaitrommeloveninstallatie bij AVR-
Chemie C.V., TAUW Infra Consult B.V., november 1987.
- [26] Bijlage bij projectbeschrijving: "Vernietiging van vloeibare
schadelijke organische stoffen door verbranding in een hoogoven",
ingediend bij NOVEM 28 juni 1989.

Inventarisatie van de verwerkingstechnologieën van halogeenkoolwaterstofhoudende afvalstromen

- [28] Persoonlijke informatie van P. Wynn, John Brown Engineers & Constructors B.V., augustus 1989.
- [29] Voorstudie toepassing Shell olievergassingsprocédé ten behoeve van de verwerking van HKW-houdend afval, Nesraad B.V., juni 1989.
- [30] Bleek, C.M. van den,
"Verwerking van chloorhoudend afval",
PT Energie & Afvalbeheer, 43, nr. 4, 1988.
- [31] Persoonlijke informatie van R. Louw,
Universiteit van Leiden, september 1989.
- [32] Meldingenbestand van Chemische Afvalstoffen 1988.
- [33] TA-Luft 1986.

10 Verantwoording

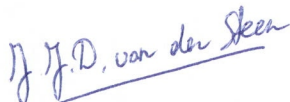
Naam en adres van de opdrachtgever
Ministerie van Volkshuisvesting,
Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer
Directoraat-Generaal Milieubeheer
Postbus 450
2260 MB Leidschendam

Namen en functies van de medewerkers
Ir. J.J.D. van der Steen, onderzoeker

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed
N.v.t.

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
mei 1989 - september 1991

Ondertekening

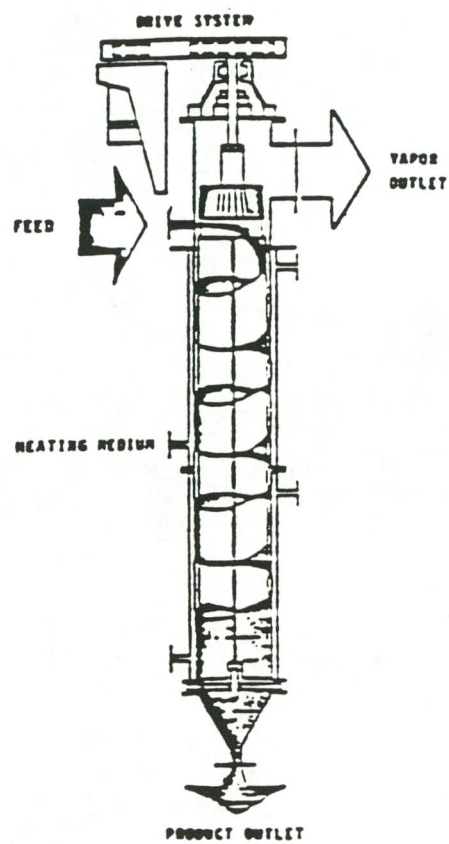


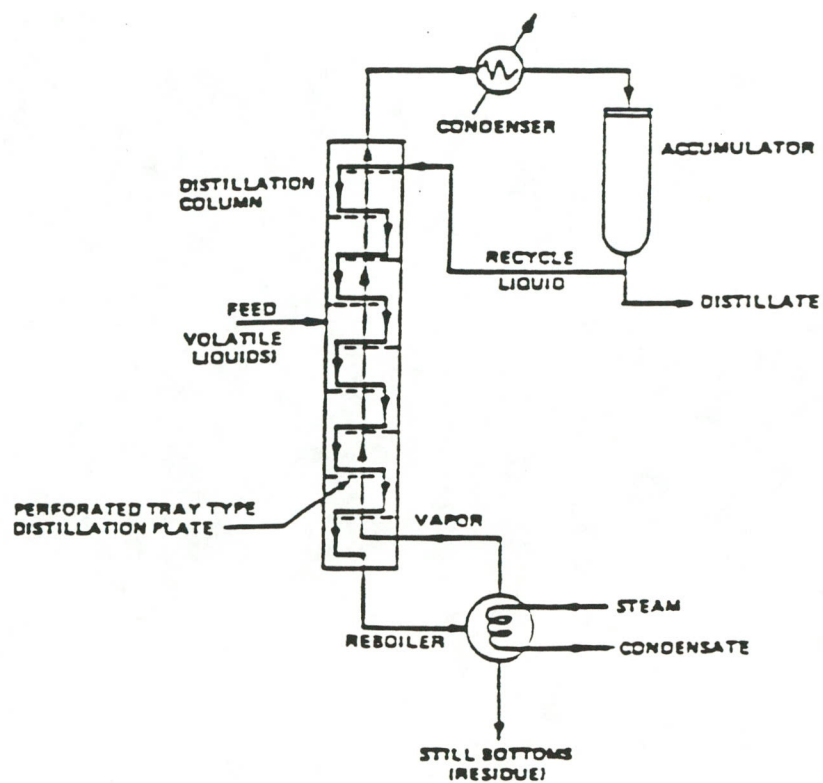
Ir. J.J.D. van der Steen
onderzoeker

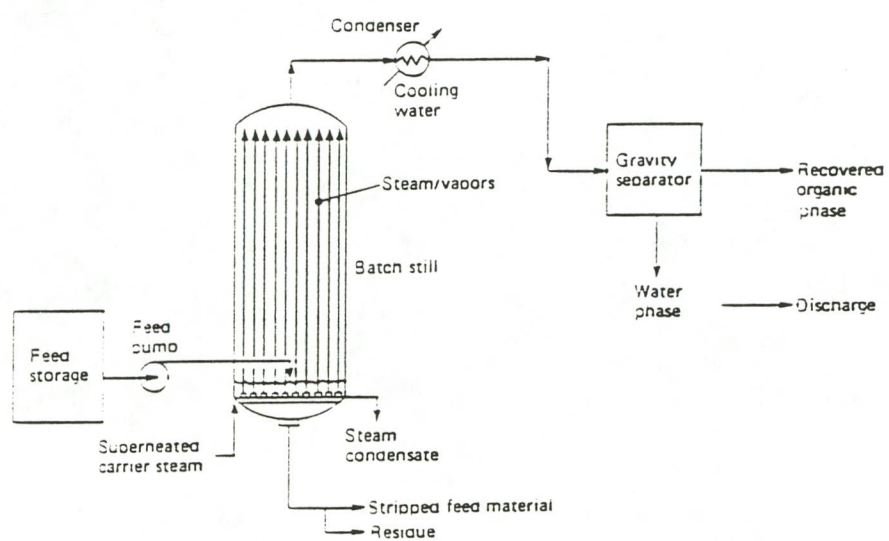
Goedgekeurd door

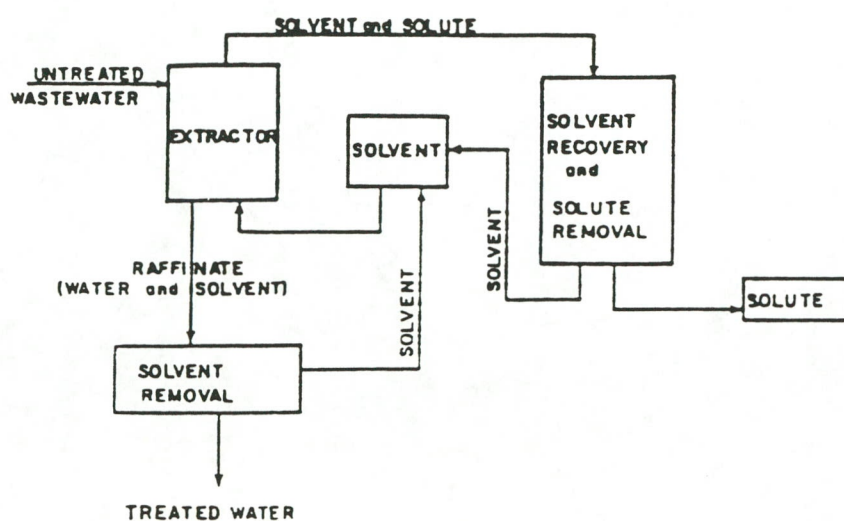


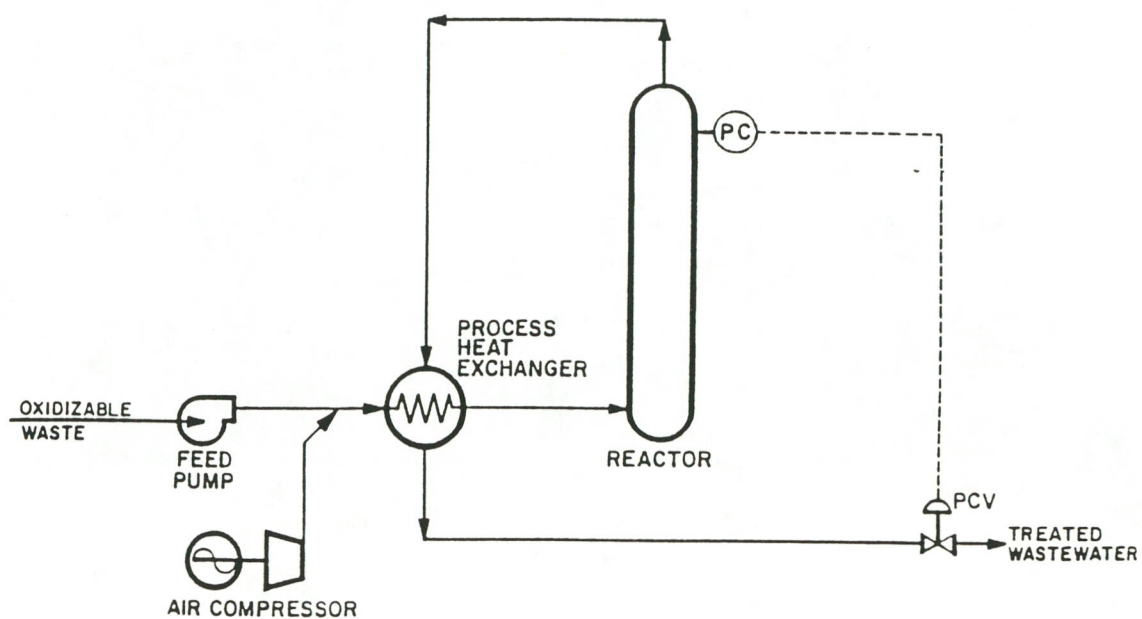
Ir. C.L. van Deelen
werkgroep leider

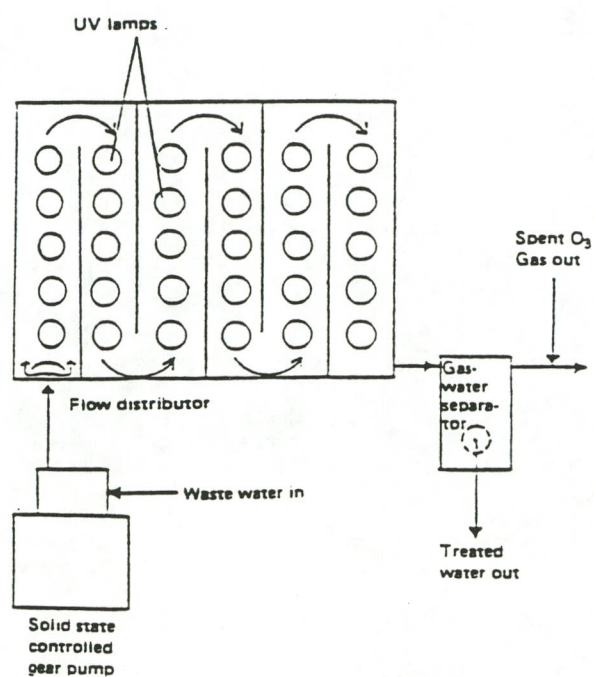


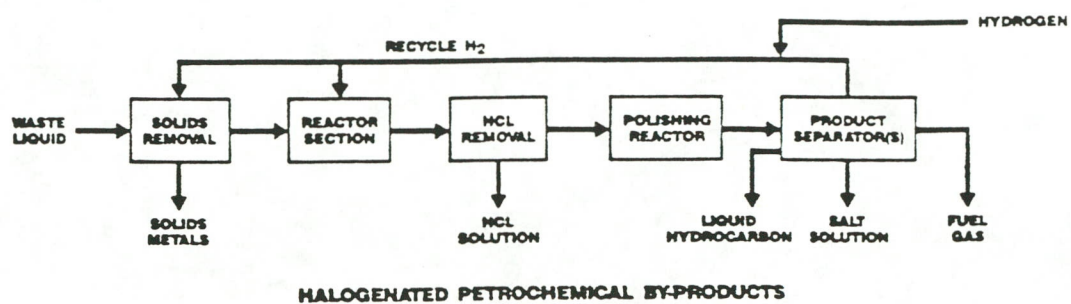


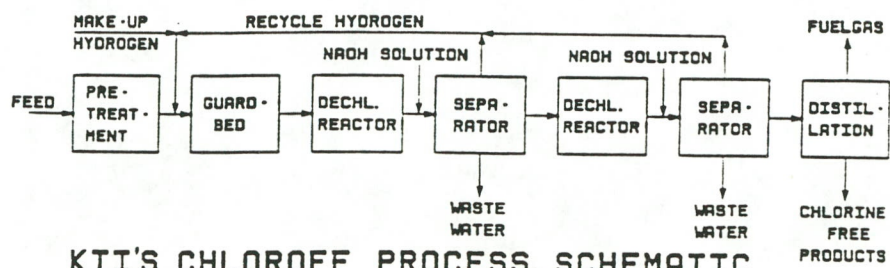




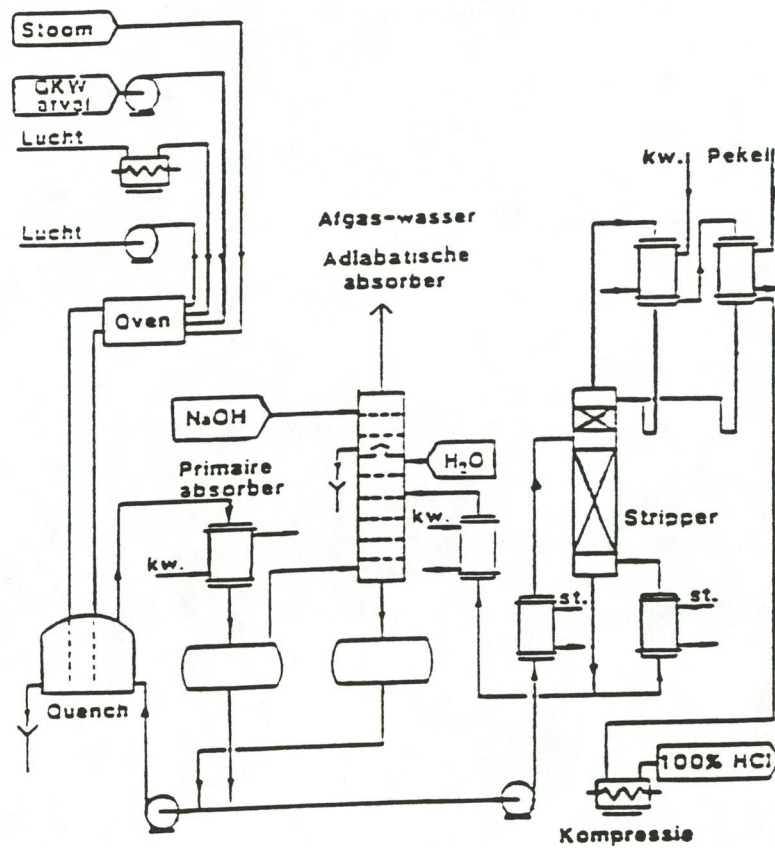


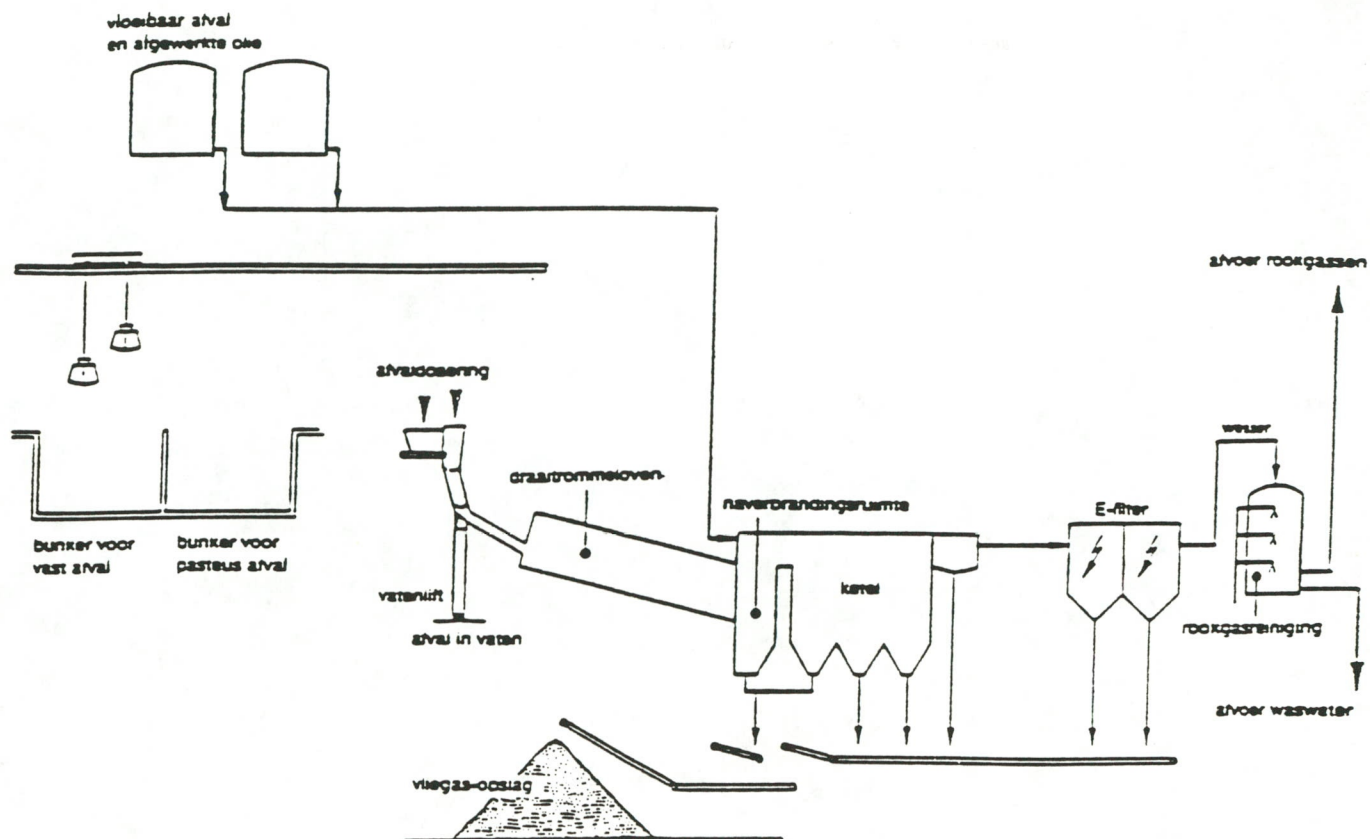


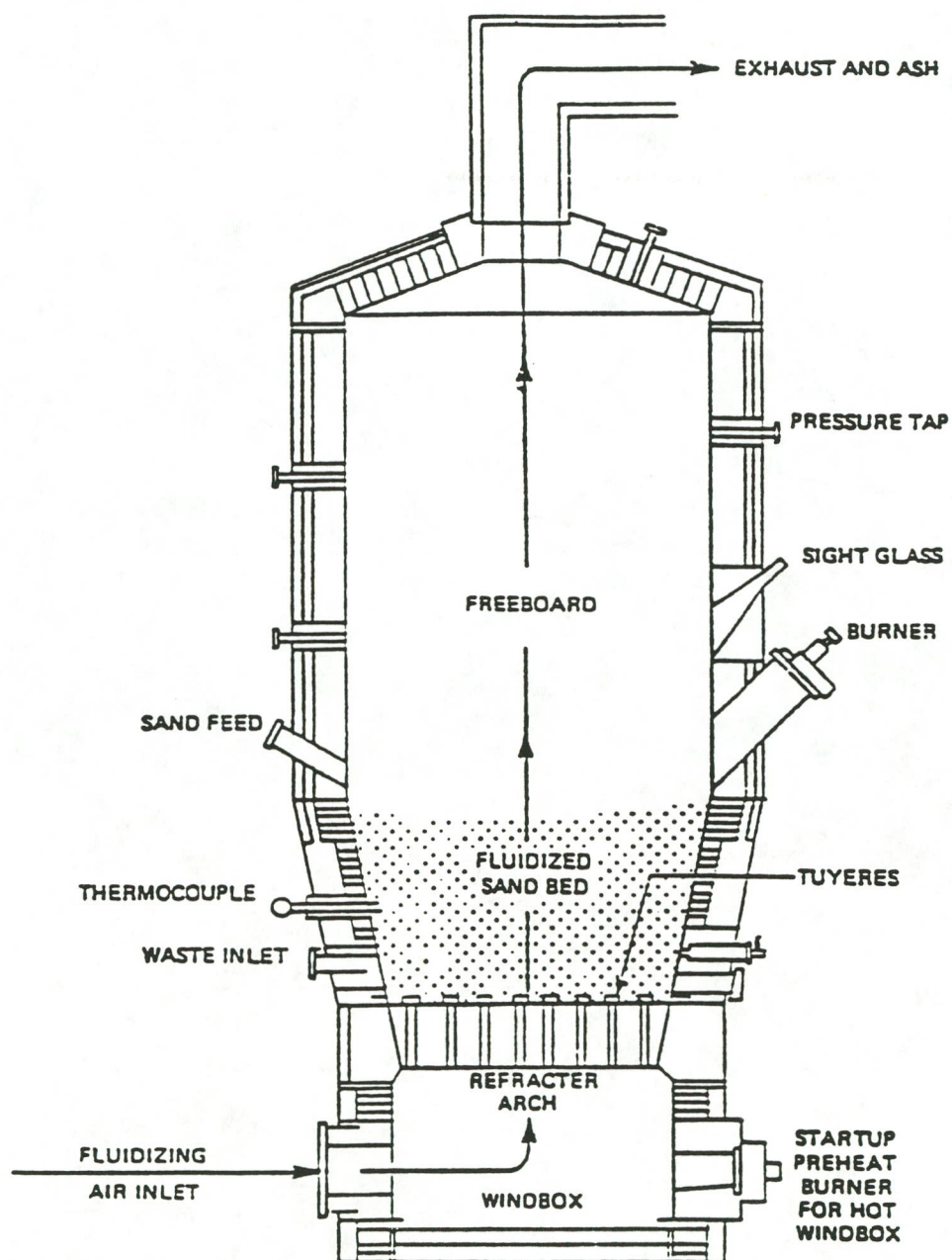




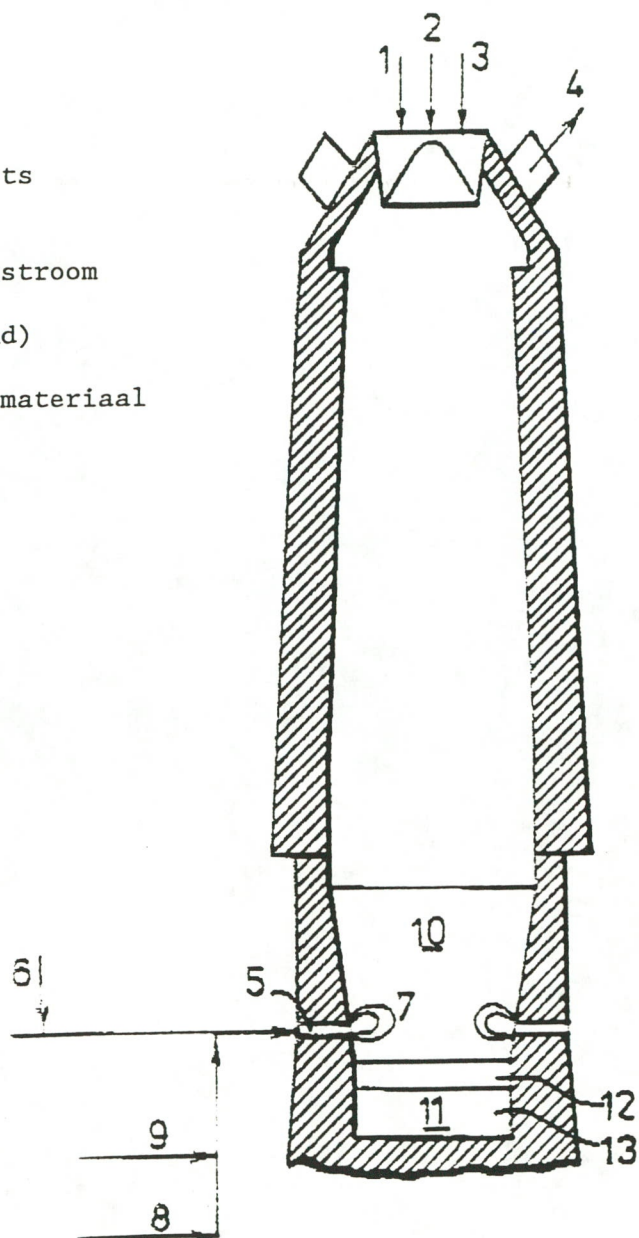
KTI'S CHLOROFF PROCESS. SCHEMATIC







- 1 = ijzererts pellets
- 2 = cokes
- 3 = slakvormers
- 4 = verbrandingsgasstroom
- 5 = verstuivers
- 6 = lucht (blaaswind)
- 7 = werkhaardzone
- 8 = organisch afvalmateriaal
- 9 = zuurstof
- 10 = rustzone
- 11 = kroes
- 12 = slakkenlaag
- 13 = ruw ijzer



- 5 = verstuivers
- 6 = lucht (blaaswind)
- 7 = werkhaardzone
- 8 = organisch afvalmateriaal
- 9 = zuurstof

