

ACN, ZAV + HCN-VERWERKENDE FABRIEKEN

**BESCHRIJVING VAN DE ACN, ZAV en HCN-VERWERKENDE
FABRIEKEN**

1. INLEIDING

2. ALGEMENE BESCHRIJVING

- 2.1. Acrylonitrilfabrieken 1 en 2 en de zwavelzure ammoniakverwijdering
- 2.2. Blauwzuurverwerkende fabrieken

3. BESCHRIJVING VAN DE PROCESINSTALLATIES

- 3.1. Beschrijving van de ACN-fabrieken
- 3.2. Beschrijving van de ZAV
- 3.3. Beschrijving van de NaCN-bereiding
- 3.4. Beschrijving van de ACH-bereiding
- 3.5. Beschrijving DAB-bereiding
- 3.6. Ring-/verdeelleiding HCN
- 3.7. Koelsystemen

4. AFVALWATER

- 4.1. Afvalwaterafvoersystemen
- 4.2. Aard en hoeveelheid afvalwater
- 4.3. Interne rioleringsystemen
- 4.4. Situering lozingspunten
- 4.5. Milieurisico's
- 4.6. Meet- en controleprogramma

5. HUIDIGE SITUATIE t.o.v. BBT

- 5.1. Algemeen
- 5.2. Molybdeen en Nikkelhoudend afvalwater
- 5.3. Plan van Aanpak ZZS en ABM-2016 A-stoffen
- 5.4. Plan van Aanpak Cyanide

6. GENOMEN MAATREGELEN EN TOEKOMSTIGE ONTWIKKELINGEN

BIJLAGEN:

1. Situering ACN / ZAV / HCN-verwerkende fabrieken
2. Blokschema's ACN / ZAV / HCN-verwerkende fabrieken
3. Stofgegevens
4. Rapportage milieurisico's (PROTEUS)
- 4A. Stamkaart afvalwater
5. Waterbalans ACN-fabriek
6. Overzicht interne rioolsystemen
7. Monsternamepunt ACN-fabrieken A90 (Mo, Ni)
- 8A. BREF -toets Waste Water and Waste Gas Treatment ()
- 8B. BREF -toets Large Volume Organic Chemical Industry ACN en ACH
- 8C. BREF-toets Industrial Cooling Systems ACN en DAB
- 8D. BREF-toets Specialty Inorganic Chemicals
- 9 ABM- toets
- 10 Voorzienbare bijzondere bedrijfsomstandigheden AnQore
- 11 Plan van Aanpak ZZS-stoffen
- 12 Plan van Aanpak A-stoffen
- 13 Plan van Aanpak Totaal Cyanide
- 14 Logen van apparatuur

AFKORTINGEN LIJST

ACN	Acrylonitril
ACH	Acetoncyaanhydrine
BAT	Best Available Techniques
BBT	Best Bestaande Techniek
BREF	BAT reference document
CBA	Centraal Bureau Afvalstoffen
DAB	Diaminobutaan
DEA	Diethylamine
HCN	Blauwzuur
IAZI	Integrale Afvalwater Zuiverings Installatie
IPPC	Integrated Pollution Prevention and Control
NaCN	Natrium cyanide
PRD	Pyrrolidine
SN	Succinonitril
TEAM	Triethylamine
TUCO	Turbo compressor
ZA	Zwavelzure ammoniak (= ammonium sulfaat)
ZAV	Zwavelzure ammoniakverwerking

1. INLEIDING

De Acrylonitrilfabrieken 1 en 2, de ZAV alsmede de HCN-verwerkende fabrieken (ACN-cluster) zijn gelegen op locatie Noord van de site Chemelot. De ligging van de fabrieken is aangegeven op de plattegrond in bijlage 1.

Het monomeer acrylonitril wordt in de vezelindustrie omgezet in acrylvezel. Dit materiaal is door een aantal bijzondere eigenschappen bij uitstek geschikt voor verwerking tot een groot aantal eindproducten, dat varieert van kleding tot dekens en van gordijnen tot knuffelbeesten. Andere toepassingen van acrylonitril zijn onder andere grondstof voor nitrilrubbers, adiponitril, acrylamide, alfa-picoline en 3-dimethylaminopropylamine.

Het nevenproduct blauwzuur wordt bij AnQore op de site Chemelot grotendeels verwerkt tot natriumcyanide (NaCN), 1,4-diaminobutaan (DAB) en acetoncyaanhydrine (ACH).

NaCN wordt toegepast als uitgangsstof voor de synthese van verschillende organische producten in de farmaceutische en de wasmiddelenindustrie. Het wordt verder gebruikt als beitsmiddel in de galvanische industrieën.

DAB is een grondstof voor het DSM-product Stanyl (nylon 4,6). Het materiaal vindt toepassing als engineering plastic en als synthetische vezel. ACH wordt gebruikt als grondstof bij de bereiding van plexiglas.

2. ALGEMENE BESCHRIJVING

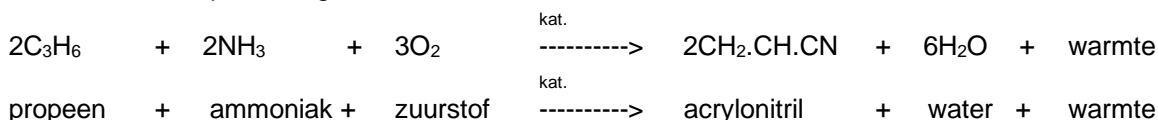
2.1. ACRYLONITRILFABRIEKEN 1 EN 2 EN DE ZWAVELZURE AMMONIAKVERWIJDERING

Acrylonitrilfabrieken 1 en 2 (ACN 1 en 2)

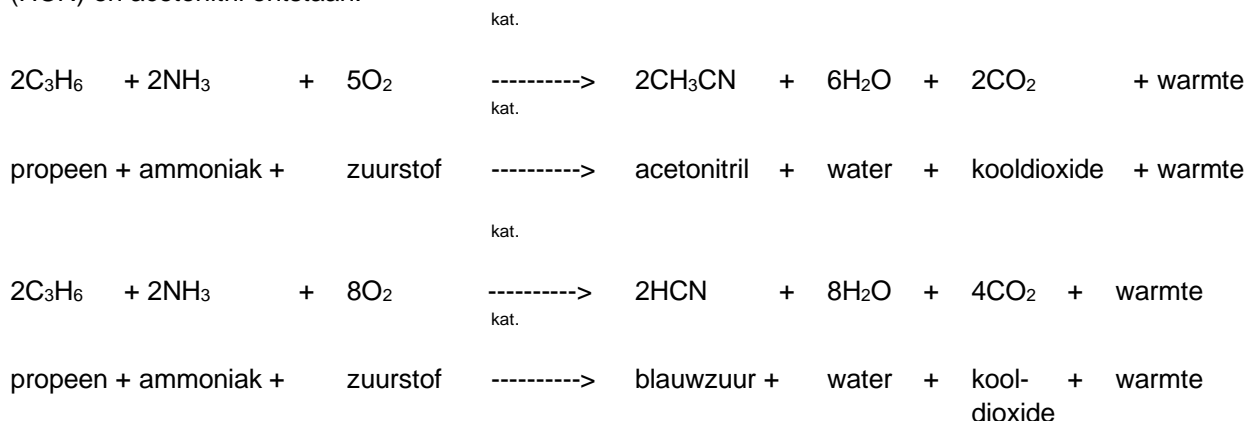
Reactiemechanismen

In de Acrylonitrilfabrieken wordt uitgaande van de grondstoffen ammoniak, propeen, lucht en zuurstof het eindproduct acrylonitril (ACN) geproduceerd. De reactie vindt plaats in een fluïd bed-reactor met behulp van een katalysator.

De reactie verloopt als volgt:



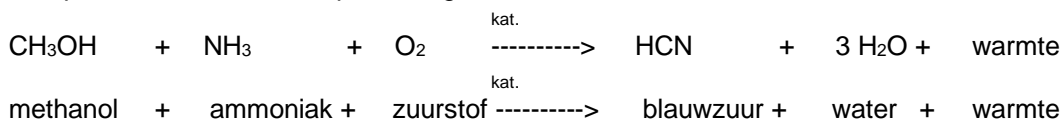
Naast de hoofdreactie tot acrylonitril vinden een aantal nevenreacties plaats waarbij in hoofdzaak blauwzuur (HCN) en acetonitril ontstaan:



Het hoofdproduct acrylonitril en het blauwzuur worden apart afgescheiden van de andere stoffen, de zogenaamde bijproducten.

Door naast propeen, ammoniak en lucht (zuurstof) ook methanol aan de reactor te doseren, kan vanuit de methanol extra blauwzuur worden geproduceerd. Hierdoor is het mogelijk de verhouding tussen de productie van HCN en ACN te sturen. Er kan dan bij lage vraag naar ACN toch voldoende HCN worden geproduceerd voor de HCN verwerkende fabrieken.

De specifieke reactie verloopt als volgt:



Bereidingswijze

De productie van acrylonitril vindt plaats in twee vrijwel identieke installaties, genaamd ACN1 en ACN2. Uitgaande van de grondstoffen propeen, ammoniak, lucht en zuurstof wordt het eindproduct acrylonitril geproduceerd. De reactie vindt plaats in een fluïd bed-reactor met behulp van een katalysator. Uit het reactiemengsel wordt het acrylonitril (ACN) en het nevenproduct blauwzuur (HCN) door destillatie

afgescheiden en gezuiverd. De overmaat ammoniak wordt uit het reactiemengsel verwijderd door middel van een wassing met zwavelzuur waarbij een ammoniumsulfaatoplossing (ZA) in water wordt verkregen. De afgassen van de absorbeurs en een deel van de bijproducten, alsook een gedeelte van het nevenproduct ruwe acetonitril, worden ingezet als brandstof in de milieuketel K3400. De vrijkomende warmte wordt gebruikt voor de productie van stoom. De resterende hoeveelheid ruwe acetonitril kan als nevenproduct worden gewonnen.

Het zuivere, gestabiliseerde acrylonitril wordt afgevoerd naar de opslag, waaruit verladen wordt in tankwagens en tankauto's.

Productiecapaciteit

De productiecapaciteit van de acrylonitrilfabrieken bedraagt ca. 310.000 ton/jaar acrylonitril en ca. 16.000 ton 70%-ige ruwe acetonitril per jaar (dit komt overeen met ca. 11.000 ton acetonitril op 100% basis).

Zwavelzure ammoniakverwerking (ZAV)

Bereidingswijze

Doordat bij de reactie met een overmaat aan ammoniak wordt gewerkt, dat daarna door wassing met zwavelzuur uit de processtroom wordt verwijderd, ontstaat als nevenproduct een ammoniumsulfaatoplossing in water. De ammoniumsulfaatoplossing in water wordt in de ZAV door zuivering en kristallisatie verwerkt tot de kunstmest 'zwavelzure ammoniak'. De ZAV ontvangt daarbij tevens ammoniumsulfaat houdende afvalstromen van een aantal andere site fabrieken.

Productiecapaciteit

In de ZAV kan op jaarbasis ca. 75.000 ton ZA worden geproduceerd.

2.2. BLAUWZUURVERWERKENDE FABRIEKEN

Natriumcyanide-bereiding (30% NaCN-oplossing en 100% NaCN (vaste stof))

Reactiemechanismen

Het bij de bereiding van acrylonitril gevormde bijproduct blauwzuur kan op een eenvoudige wijze gebonden worden aan natronloog volgens de reactievergelijking:



De bereiding van vaste NaCN uit vloeibare NaCN is een fysisch proces waarbij water wordt verdampt door de toevoer van warmte.



Bereidingswijze

Het 100%-ig HCN en demiwater worden toegevoerd in een mengpijp. Het op deze manier ontstane ca. mengsel wordt samen met de NaOH-oplossing toegevoerd in een 2e mengpijp en door middel van een circulatiepomp over een koeler en reactor rondgepompt. In de koeler wordt een deel van de reactiewarmte

met behulp van koelwater afgevoerd, zodat de gewenste, zo hoog mogelijke eindtemperatuur wordt bereikt, zonder aan productkwaliteit in te boeten. Er wordt zo gewerkt dat steeds een kleine overmaat NaOH aanwezig is. Het productieproces is continu. Het product wordt vanuit het proces opgeslagen in opslagtanks.

Vanuit deze tanks wordt het vloeibare eindproduct verladen in tankauto's, tankwagens of tanktainers. Ook kan de oplossing ingedampt en gedroogd worden tot vaste NaCN, waarna het in dozen van ca 1000kg of containers van ca 20t naar de klanten wordt getransporteerd.

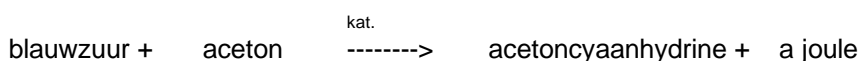
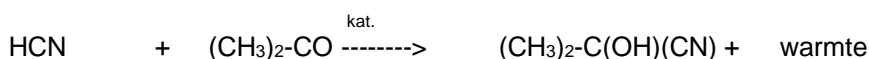
Productiecapaciteit

De NaCN-bereiding is geschikt voor een productiecapaciteit van 215.000 ton 30%-ige NaCN-oplossing per jaar (dit komt overeen met ca. 64.500 NaCN op 100% basis). De productiecapaciteit van de vaste NaCN is beperkt tot 28kt per jaar. De totale hoeveelheid NaCN (vloeibaar en vast) overschrijdt de vergunde 64.5kt per jaar op 100% basis niet.

Acetoncyaanhydrinebereiding (ACH)

Reactiemechanismen

De omzetting van blauwzuur met aceton tot acetoncyaanhydrine verloopt als volgt:



De reactie is exotherm en er wordt een katalysator gebruikt.

Bereidingswijze

Het 100%-ig blauwzuur en het aceton worden gedoseerd in een molaire verhouding van 1 : 1. Het blauwzuur is afkomstig van de acrylonitrilfabriek.

De aceton wordt aangevoerd per tankauto, gelost in de acetonopslagtank en van hieruit gepompt naar de scrubbertank in de fabriek. Vanuit deze tank wordt het aceton aan de reactor gedoseerd.

De temperatuur van de reactor wordt met behulp van koelwater, dat via de koelpijpen en de mantel stroomt, geregeld. Het reactieproduct wordt met circulatiepompen continu over de reactor gecirculeerd.

Het product uit de reactor loopt over naar de nareactor.

Vanuit deze nareactor loopt het product over in de ACH-recipient.

Aan de recipient wordt zwavelzuur gedoseerd om het acetoncyaanhydrine te stabiliseren.

Vanuit de ACH-recipient wordt het product verpompt naar de opslagtank en verladen in tankwagens.

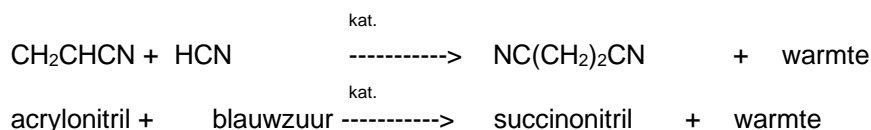
Productiecapaciteit

De ACH-installatie is ontworpen voor een productiecapaciteit van maximaal 45.000 ton ACH per jaar.

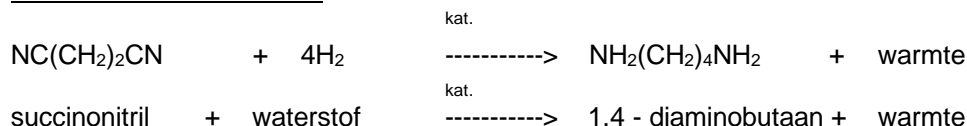
Diaminobutaanbereiding DAB

In de onderhavige installatie wordt uitgaande van acrylonitril, blauwzuur en waterstof, 1,4-diaminobutaan vervaardigd. De bereidingswijze loopt over twee reactiestappen met als tussenproduct succinonitril. De daarbij optredende reacties verlopen als volgt:

Reactiemechanisme succinonitril (SN):



Reactiemechanisme DAB:



De bovenbeschreven reacties verlopen momentaan zodat, na dosering van de grondstoffen, deze snel in het tussenproduct en het eindproduct worden omgezet. Bij voornoemde reactiestappen vindt in geringe mate vorming van bijproducten plaats welke in de zuiveringssecties worden afgescheiden en elders binnen Chemelot worden verwerkt.

Bereidingswijze

De SN-productie

De verschillende grondstoffen (ACN, HCN en TEAM) worden, alvorens deze toe te voeren aan de reactor, in een menger opgemengd. ACN wordt in overmaat toegevoerd. De afvoer van de reactiewarmte vindt plaats door middel van circulatie van de reactorinhoud over de reactorkoeler. Vanuit de reactor wordt een productstroom continu afgevoerd naar de reactorscheider. Vanuit de reactorscheider wordt het reactieproduct SN, tezamen met de overmaat ACN, de TEAM, het water (afkomstig uit grondstoffen), de azijnzuur (afkomstig uit HCN) en gevormde residu verpompt naar de lightskolom.

De SN-zuivering

In de lightskolom vindt de afscheiding plaats van vluchtige componenten, dat wil zeggen overmaat ACN, TEAM, water en azijnzuur. De damp uit de kolom wordt gecondenseerd in een condensor en afgevoerd naar een scheider. In deze scheider worden het water en het azijnzuur afgescheiden en afgevoerd naar een residuvat. De rest, voornamelijk TEAM en ACN, wordt geretourneerd naar de reactor. Verse TEAM, ter compensatie van de verliezen, wordt toegevoerd aan de circulatiestroom over de reactor.

De SN plus residu worden als bodemproduct uit de lightskolom afgevoerd naar de heavieskolom. De residuaf scheiding vindt plaats in de heavieskolom. In de heavieskolom wordt het residugehalte in de SN (voornamelijk tricyanobutaan) tot het gewenste niveau verlaagd. Het hoofdproduct, de SN wordt na condensatie in een condensor via een refluxvat en een koeler afgevoerd naar de SN-opslagtank (inhoud 100 m³). Het bodemproduct, de residustroom wordt afgevoerd naar het residuvat.

De DAB-bereiding

De SN wordt vanuit de SN-opslagtank (inhoud 100 m³) aan de reactor toegevoerd. De H₂ is afkomstig van het distributienet en wordt met behulp van een compressor op druk gebracht en eveneens toegevoerd aan de reactor. In geval van een geplande stop of een calamiteit wordt een dumpvat (inhoud 60 m³) gebruikt om de inhoud van de reactor te bewaren tijdens het uit bedrijf zijn van de hydrogeneringsreactor.

Het product uit de DAB-reactor wordt naar de gas/vloeistofscheider geleid. Het gas gaat vanuit de scheider, via de vloeistofafscheider, voor het grootste gedeelte naar een van de twee H₂-recycle compressoren, waar het weer op druk gebracht wordt om terug te worden gevoerd naar de reactor. Een fractie van het gas wordt na wassing met water in de fakkeldrum (inhoud 25 m³) afgevoerd naar de fakkel om opeenhoping van inertien in de reactor te voorkomen. De vloeistof stroomt vanuit de gas/vloeistofscheider voor een deel terug naar de reactor. Het andere deel stroomt naar de decanter. Vanuit de decanter gaat een gedeelte retour naar de reactor (recyclestream).

De productstroom uit de decanter gaat via een flashvat naar het verzamelvat. Het verzamelvat is voorzien van een omloopkoeler om de onzuivere DAB te koelen. Vanuit het verzamelvat gaat het product (de onzuivere DAB) via de katalysatorafscheiders naar de DAB-zuivering.

DAB-zuivering

De ruwe DAB (DAB + lights + water + heavies) uit het DAB verzamelvat wordt via de katalysatorafscheiders toegevoerd aan de residukolom. De heavies worden vanuit de bodem van de residukolom (ook wel heavieskolom genoemd) afgevoerd naar de zoutsectie. De topdamp van de residukolom, welke bestaat uit DAB, lights en water wordt na condensatie via een refluxvat, als vloeistof gevoed aan de lightskolom. Niet gecondenseerde dampresten worden in een scrubber afgevangen en teruggevoerd naar de voeding van de lightskolom.

In de lightskolom worden lights en water via de top afgescheiden, gecondenseerd en afgevoerd naar de zoutsectie. De lights bestaan voor ca. 30% uit het nevenproduct pyrolidine (PRD). De PRD-oplossing wordt vervolgens in de PRD kolom opgewerkt tot 80-95% PRD in water. Dit mengsel wordt opgeslagen in tanktainers om deels extern, deels op K3400 te worden verbrand of op een later tijdstip, te worden opgewerkt in de PRD run. Het bodemproduct, bestaande uit nagenoeg zuivere DAB, wordt voor nadestillatie afgevoerd naar de zuiveringskolom.

In de zuiveringskolom vindt ten behoeve van een betere kleurkwaliteit nadestillatie van de DAB plaats. Om de nog aanwezige verontreinigingen te spuien wordt een deel van de DAB vanuit de bodem van de kolom gerecirculeerd naar de residukolom. De gezuiverde DAB wordt via de top van de kolom afgevoerd en in een condensor gecondenseerd en via een koeler afgevoerd naar de voorraadtanks.

Katalysatoraanmaak en afvoer

In deze sectie wordt nikkelhoudende katalysator aangemaakt en afgevoerd. De katalysator, die afgescheiden is in katalysatorafscheiders, wordt samen met de katalysator uit het katalysatoropvangvat afgevoerd naar de bezinktank. Eenmaal per maand wordt de katalysator uit de bezinktank verwijderd en in vaten verpakt. Deze vaten worden toegeleverd aan de metaalterugverwerkende industrie. De nikkelhoudende katalysator die in vaten wordt aangevoerd, wordt met water opgemengd in het katalysatoraanmaakvat. Dit mengsel wordt na regeneratie aan het voorraadvat toegevoegd. Vanuit het katalysatorvoorraadvat wordt de katalysator toegevoerd aan de DAB-reactor.

Zoutsectie

In de zoutsectie wordt de bodemstroom van de heavieskolom verwerkt. Ook worden in deze sectie het waswater (afkomstig van de katalysator regeneratie) en de topstroom van de lightskolom verwerkt.

De bodemstroom van de heavieskolom wordt samen met het waswater in een vat gemengd. Deze stroom wordt door middel van een set filters van vaste stof resten (nikkelhoudende katalysator) ontdaan en toegevoerd aan de geschraapte filmverdamer. De nikkelhoudende vaste stof resten worden in vaten verpakt en toegeleverd aan de metaalterugverwerkende industrie. De bodem van de geschraapte filmverdamer wordt via het procesriool afgevoerd naar de IAZI. De dampstroom van de geschraapte filmverdamer wordt afgevoerd naar de zoutkolom.

In de zoutkolom worden DAB en PRD van elkaar gescheiden. De bodemstroom bevat DAB en water en wordt afgevoerd naar het ruwe DAB verzamelvat. De topstroom bevat PRD en water (ca. 30% PRD) en wordt afgevoerd naar de PRD-kolom.

In de PRD-kolom worden de topstroom van de zoutkolom en de topstroom van de lightskolom ontdaan van water. De bodemstroom van de PRD-kolom (bestaande uit ca. 99% water) wordt via het procesriool afgevoerd naar de IAZI. De topstroom bestaat uit 80-95% PRD en water en wordt opgeslagen in tanktainers voor verbranding of herverwerking.

Beschrijving PRD-bereiding

Het opwerken van het bijproduct PRD wordt uitgevoerd tijdens een productiestop voor het product DAB. Er wordt daarbij gebruik gemaakt van de apparatuur van de DAB-fabriek.

PRD destillatie:

De circa 90%-ige PRD-oplossing (afkomstig van de top van de PRD kolom) wordt vanuit de tanktainers naar V7314 (katregeneratievat) gepompt. In V7314 wordt katalysator voorgelegd, vervolgens wordt er

waterstof doorgeborreld om de eventueel aanwezige pyriline (PRL) om te zetten in PRD. De PRD-oplossing wordt vervolgens in de ruwe DAB-tank gepompt. Vanuit deze tank gaat de PRD-oplossing via cyclonen naar de heavieskolom waar het wordt opgewerkt. Het topproduct van de heavieskolom bevat 100% PRD en wordt in tanktainers opgeslagen. De bodemstroom bevat nog 20-40% PRD en wordt via het residuvat in de PRD-tanktainer gepompt, om via tanktainers als waswater verwerkt te worden.

Productiecapaciteit

De DAB-installatie heeft een productiecapaciteit van ca. 20.000 ton/jaar DAB op 100% basis (gelijk aan de revisievergunning). Dit komt overeen met ca. 30.000 ton 67%-ige DAB-oplossing. Daarnaast wordt per jaar ca. 900 ton van het nevenproduct pyrrolidine (PRD) opgewerkt, afhankelijk van de marktvaag.

3. BESCHRIJVING VAN DE PROCESINSTALLATIE

Het ACN-complex omvat de volgende installaties:

- Acrylonitril fabrieken 1 & 2 (ACN 1 en 2)
- Zwavelzure Ammoniak Verwerking (ZAV)
- Blauwzuurverwerkende fabrieken:
 - Diaminobutaan fabriek (DAB)
 - Acetoncyaanhydrine fabriek (ACH)
 - Natriumcyanide fabriek (NaCN)
- Tankenpark
- Verladingen

Zie bijgevoegde bijlage 2 voor de procesblokschema's van de diverse installaties.

3.1. BESCHRIJVING VAN DE ACN-FABRIEKEN

Productieproces

De bereiding van acrylonitril vindt plaats in de ACN-fabrieken 1 en 2. Daar beide fabrieken nagenoeg gelijk zijn is volstaan met de beschrijving van ACN1. De afzonderlijke fabrieken zijn procesmatig opgedeeld in:

- Reactiegedeelte
- Winningsgedeelte
- Zuiveringsgedeelte
- Blauwzuurdestillatie
- Blauwzuurverdeling

Reactiegedeelte

In het reactiegedeelte worden uitgaande van propeen, ammoniak, methanol en zuurstof met behulp van een katalysator het hoofdproduct acrylonitril en een aantal nevenproducten, in hoofdzaak blauwzuur en acetonitril, gevormd.

Aanvoer propeen en ammoniak

Propeen en ammoniak worden in vloeibare vorm per leiding aangevoerd en zijn afkomstig van resp. de naftakraker en de ammoniakfabrieken elders op de locatie. In het winningsgedeelte worden beide grondstoffen verdampt in resp. de propeenverdamer en de ammoniakverdamer. Propeen- en ammoniakgas worden in een bepaalde verhouding gemengd voordat ze aan de reactor worden gedoseerd.

Aanvoer lucht

De voor de reactie benodigde lucht (zuurstof) wordt uit de atmosfeer aangezogen door de met een stoomturbine aangedreven luchtcompressoren en bij een overdruk van ca. 2,5 bar aan de reactor toegevoerd. Met behulp van elektrisch aangedreven compressoren kan een extra hoeveelheid buitenlucht worden gedoseerd. De luchtverdeling geschiedt door een speciale verdeelplaat in de bodem van de reactor. Eventueel kan extra (pure) zuurstof afkomstig van het distributienet op de locatie worden gedoseerd aan de persleiding van de luchtcompressor om extra capaciteit te genereren. De aan de reactor toe te voeren lucht wordt hierdoor met O₂ verrijkt tot max. 25 vol% O₂.

Reactor MR101

In de fluïd bed reactor vindt omzetting plaats onder invloed van een katalysator. Gedurende het in bedrijf zijn van de reactor zorgen de reactiegassen ervoor dat de katalysator in beweging wordt gehouden (fluïdisatie). De reactie is exotherm en vindt plaats bij ca. 440 °C en een overdruk van ca. 1,0 bar. Teneinde de temperatuur op de gewenste waarde te houden, wordt de reactor gekoeld. Alle methanol wordt in de reactor omgezet.

Reactorkoeling/aandrijving luchtcompressor

Hiertoe leidt men door verdamperspijpbundels, die zich in de reactor bevinden, ketelwater dat gedeeltelijk wordt omgezet in hoge druk verzadigde stoom van 40 bar overdruk. Het ketelvoedingwater, wordt in een ontgassingketel ontgast aan het stoomvat toegevoerd. De geproduceerde stoom wordt vervolgens na passeren van het stoomvat oververhit tot ± 400 °C en deels na conditionering op 40 bar overdruk en 375 °C, gebruikt voor het aandrijven van de stoomturbine van de luchtcompressoren. De gebruikte stoom van de turbine heeft een druk van 3 bar en wordt overgestort in het interne 3 bar-stoomnet. De resterende oververhitte 40 bar-stoom wordt geconditioneerd op 26 bar en ca. 300 °C en afgezet naar het 26 bar stoomnet. Zonodig kan reductie naar het 12 bar-stoomnet plaatsvinden.

Afvoer reactiegassen

De in de reactor gevormde stoffen, in hoofdzaak acrylonitril, blauwzuur, acetonitril, water en kooldioxide, de overmaat zuurstof en ammoniak, stikstof (lucht) en een weinig niet omgezet propaan worden als gas uit de reactor afgevoerd via cyclonen. Deze cyclonen zijn aangebracht teneinde meegesleurde katalysatordeeltjes zoveel mogelijk af te scheiden uit het gas en via dipleidingen terug te voeren in het katalysatorbed. De reactiegassen worden via de ketelvoedingswater voorverwarmer naar de koelkolom van het winningsgedeelte afgevoerd.

Opstarten reactor

Tijdens het opstarten wordt de lucht, afkomstig van de luchtcompressor, door de startverhitter geleid om het katalysatorbed van de reactor op te warmen. De opstartverhitter is een verticaal opgestelde gasoven waarin de opstartlucht tot ca. 500 °C wordt opgewarmd. De lucht wordt in de opstartverhitter opgewarmd door verbranding van aardgas met behulp van verbrandingslucht, welke wordt aangevoerd via de verbrandingsluchtventilator.

Onderhoud reactor

Gedurende het bedrijven van de reactor degradeert de katalysator. Ter compensatie wordt regelmatig een hoeveelheid verse katalysator gedoseerd. Periodiek (wekelijks) wordt een beperkte hoeveelheid katalysator uit de reactoren van de ACN-fabrieken afgetapt naar de zeefkolom. De inhoud van de zeefkolom wordt periodiek via een zuigauto onder vacuüm naar citernes afgevoerd. Het vullen van de citernes vindt plaats bij de ACN-fabrieken. Tijdens vullen, en tussentijds, blijven de citernes bij de hoppers van de ACN-fabrieken geparkeerd. Na geheel gevuld zijn van de citernes, of indien deze tussentijds verplaatst moeten worden wegens werkzaamheden, in afwachting van afvoer naar extern worden de citernes tijdelijk voor de Lifa loods geparkeerd. Nadat een citerne volledig is gevuld, wordt deze vervolgens m.b.v. een zuigwagen naar een transportwagen ingezogen en getransporteerd naar een externe verwerker. Zowel de citernes als de zuigauto's zijn eigendom van een externe firma.

Winningsgedeelte

In het winningsgedeelte worden, uit de reactiegassen, het hoofdproduct acrylonitril en de nevenproducten blauwzuur en acetonitril gescheiden van de andere stoffen, de zgn. bijproducten.

Koelkolom AS101

Deze kolom is verdeeld in twee secties nl. de neutralisatie- en de koelsectie. In de neutralisatiesectie worden de reactiegassen gekoeld van ca. 250 °C tot ca. 90 °C en wordt het niet omgezette ammoniak met behulp van zwavelzuur, nagenoeg volledig, geneutraliseerd tot ammoniumsulfaat, dat als een ca. 15%-ige oplossing wordt afgevoerd naar de zwavelzure ammoniakverwerking (ZAV). Het niet in de reactorcyclonen gevangen fijne katalysatorstof komt eveneens in deze ZA-oplossing terecht. Aan de neutralisatiesectie worden tevens enkele spuistromen gedoseerd (bodestroom van de stripper, bodem productkolom en de dampafvoer van de afvalwaterkolommen). De hierin aanwezige hoogkokende organische restproducten en polymeren worden ook met de ZA-oplossing afgevoerd.

In de koelsectie vindt, via warmtewisseling met koelwater, verdere koeling van het gasmengsel tot ca. 40 °C plaats. Hierbij condenseert het grootste deel van de in de gassen aanwezige waterdamp, tezamen met een klein deel van het acrylonitril en het blauwzuur. Het condensaat wordt (afhankelijk van de waterbalans in de winning) deels afgevoerd naar de winningskolom. Het overschot wordt gestript op de afvalwaterkolom. De overblijvende gekoelde reactiegassen worden afgevoerd naar de absorbeur.

Afvalwaterkolom AS102

De afvalwaterkolom wordt gebruikt voor het terugwinnen van acrylonitril en blauwzuur uit het condensaat uit de koelsectie van de koelkolom. De topdampen van de afvalwaterkolom, bestaande uit o.a. acrylonitril, blauwzuur en water, worden teruggevoerd naar de neutralisatiesectie. Het gestripte bodemproduct wordt als afvalwater afgevoerd naar de Integrale Afvalwaterzuiveringsinstallatie (IAZI).

Absorbeur AS103

De absorbeur wordt gevoed met de gasstroom uit de koelsectie van de koelkolom. In het bovenste deel van de absorbeur wordt water (afkomstig uit de winningskolom), gedoseerd. Dit water bevat acetonitril (zie ook onder *Bedrijfsvoering*). Deze acetonitril wordt gestript met het afgas en verlaat de absorbeur via de top naar de milieuketel K3400. De in water oplosbare stoffen, die zich in de gasstroom bevinden (zoals acrylonitril, blauwzuur en acetonitril), worden opgenomen in het water. Deze waterstroom wordt naar de winningskolom verpompt.

Aangezien het absorptieproces moet plaatsvinden bij lage temperaturen dient er nog een hoeveelheid warmte uit de absorbeur afgevoerd te worden. Dit geschiedt gedeeltelijk door warmtewisseling in de ammoniak- en in de propeenverdampers, waarmee dan tevens wordt bereikt dat de voor de reactie benodigde ammoniak en propeen worden verdampt. Brijnkoelers zorgen voor het afvoeren van de rest van de warmte en voor een juiste temperatuurregeling.

Winningskolom AS104

In de winningskolom worden in hoofdzaak het acrylonitril en het blauwzuur van het acetonitril gescheiden. Dit gebeurt door middel van extractieve destillatie, waarbij als oplosmiddel het bodemproduct (water) van de stripper (zie ook onder *Stripper AS105*) wordt gebruikt. Het topproduct, bestaande uit een azeotroop van acrylonitril/water en blauwzuur, wordt via een condensor afgevoerd naar een vloeistofscheider, waarin een scheiding plaatsvindt tussen enerzijds een acrylonitril/blauwzuuroplossing en anderzijds water. De acrylonitril/blauwzuuroplossing wordt, na toevoeging van een stabilisator (hydrochinon), afgevoerd naar de ruw producttanks. Het water wordt gerecirculeerd. Het bodemproduct van de winningskolom bestaande uit water met een hoge concentratie acetonitril, wordt via diverse warmtewisselaars teruggevoerd naar de absorbeur.

De benodigde warmte voor de winningskolom wordt geleverd door een hoeveelheid damp uit de stripper, welke onder in de winningskolom wordt ingevoerd. Een aantal waterhoudende stromen (o.a. de spuisroom uit de koelsectie en het slopwater vanuit het "toxisch riool" worden naar de winningskolom gepompt zodat eventuele ACN- en HCN-bestanddelen teruggewonnen kunnen worden.

Stripper AS105

Het doel van de stripper is het scheiden van water en acetonitril. De voeding van de stripper is afkomstig van de winningskolom. Naast geringe hoeveelheid acrylonitril en blauwzuur bevat de voedingsstroom uit de stripper acetonitril opgelost in water. In de stripper worden (sporen) acrylonitril, blauwzuur en acetonitril verdampt en vervolgens samen met waterdamp teruggevoerd naar de winningskolom. De warmte voor de

verdamping wordt geleverd door de stoomreboilers van de stripper. De stripper fungeert in wezen als reboiler van de winningskolom. De dampstroom naar de winningskolom levert tevens de benodigde warmte in de winningskolom. Vanuit de bodem van de kolom wordt acetonitrilvrij water teruggevoerd naar de top van de winningskolom. Dit water wordt in de winningskolom gebruikt als extractiemiddel.

Tevens kan ervoor gekozen worden om acetonitril als topproduct van de stripper te condenseren. Ruw acetonitril kan vervolgens voor een deel als reflux gerecirculeerd worden, terwijl de rest wordt afgevoerd en opgeslagen in een opslagtank. De opgeslagen ruw acetonitril kan vervolgens middels een pomp verladen worden naar tanktainers en extern als nevenproduct worden opgewerkt. De acetonitril wordt daarbij gestabiliseerd met behulp van een azijnzuuroplossing.

Indien de milieuketel K3400 uit bedrijf is, lijkt de procesvoering op het winnen van acetonitril: ook dan wordt acetonitril als topproduct van de stripper gecondenseerd en als ruw acetonitril voor een deel als reflux gerecirculeerd. De rest wordt afgevoerd en opgeslagen in een opslagtank. Nadat de milieuketel weer in bedrijf genomen is, wordt het ruw acetonitril vanuit deze opslagtank als vloeistof verstoekt op de milieuketel K3400, of verladen. De acetonitril wordt daarbij gestabiliseerd met behulp van een azijnzuuroplossing.

Door suppletie van een aantal waterhoudende stromen aan de winningskolom ontstaat een overschot aan water in de winningsectie. Middels spui van het acetonitrilvrij bodemproduct van de stripper naar de neutralisatiesectie van de koelkolom en/of naar de IAZI wordt de waterbalans in evenwicht gehouden en vind tevens afvoer van hoogkokende organische verontreinigingen plaats.

Bedrijfsvoering absorbeur AS103, winningskolom AS104 en stripper AS105

In het bovenste deel van de absorbeur wordt absorptiewater toegevoerd (zie ook onder *Absorbeur AS103*). Samengevat zijn er drie mogelijkheden rondom de bedrijfsvoering van dit absorptiewater:

- normale bedrijfsvoering waarbij afgas van de absorbeur in de verbrandingsoven K3400 wordt verbrand. Absorptiewater is dan afkomstig van de bodemsectie van de winningskolom AS104 (zogenaamd ongestript absorptiewater). De topdampen van de absorbeur worden verbrand in K3400;
- bijzondere bedrijfsvoering (stop of storing) waarbij K3400 buiten bedrijf is, wordt het afgas van de absorbeur AS103 afgevoerd naar de buitenlucht. Absorptiewater is dan afkomstig van een zijstroom van de stripper AS105. Deze gestripte zijstroom is zogenaamd gestript absorptiewater (vrijwel geen ACN, HCN en acetonitril);
- acetonitril productie waarbij de normale bedrijfsvoering wordt gecombineerd met absorptiewater dat afkomstig is van een zijstroom van de stripper AS105. Op deze manier kan acetonitril worden afgevangen en opgeslagen.

Zuiveringsgedeelte

In het zuiveringsgedeelte wordt het ruw acrylonitril van de ruw producttanks, afkomstig van het winningsgedeelte, verder gezuiverd. De vloeistof, bestaande uit acrylonitril, blauwzuur en een restant water, wordt vanuit de opslagtanks boven in de droogkolommen AS106/AS806 gedoseerd.

Droogkolom AS106

In de droogkolommen wordt al het blauwzuur verwijderd uit het acrylonitril en tevens het restant aan water afgevoerd. De topdampen van de droogkolommen, voornamelijk bestaande uit blauwzuur, worden gecondenseerd en afgevoerd naar de blauwzuurdestillatie. De topdampen worden voor condensatie met SO₂ gestabiliseerd. Het gecondenseerde blauwzuur wordt verder gestabiliseerd met azijnzuur.

Het grootste gedeelte van het water wordt verwijderd door een mengsel van acrylonitril en water vanaf een bepaalde plaats in de droogkolom af te tappen, te koelen en af te voeren naar een vloeistofscheider. In deze scheider vindt scheiding plaats in een acrylonitrilrijke laag en een grotendeels uit water bestaande laag. Het water wordt gerecirculeerd naar de winningskolom. De acrylonitrillaag wordt gerecirculeerd. Het bodemproduct van de droogkolommen, bestaande uit een praktisch zuiver acrylonitril, wordt voor verdere zuivering afgevoerd naar de productkolom.

Productkolom AS107

In de productkolom worden lichte en zware verontreinigingen uit het acrylonitril verwijderd. De kolom wordt bedreven onder vacuüm. Het zuivere acrylonitril wordt vanuit het bovenste gedeelte van de kolom afgetapt en via een koeler en via ionenwisselaars afgevoerd naar de dagtanks. In de ionenwisselaars wordt de acrylonitril van sporen oxazool ontdaan. (Bij regeneratie van de ionenwisselaars m.b.v. zwavelzuur wordt het product via het aftapvat overgepompt naar de ruw product opslagtanks. Het vrijkomende spoelwater wordt gerioleerd naar de IAZI). Tevens zijn er eindfilters aanwezig om zeer zuiver ACN te produceren.

Het topproduct van de productkolom (ACN) wordt via een condensor afgevoerd naar een refluxvat. Aan dit topproduct wordt, als stabilisator voor zuiver acrylonitril, monomethylether van hydrochinon (MEHQ) gedoseerd. Een gedeelte van het topproduct wordt als reflux naar de productkolom teruggevoerd, het andere gedeelte wordt gerecirculeerd naar de droogkolom. De niet-gecondenseerde damp wordt via een afgassencondensor gespuid naar de fakkels. Het bodemproduct van de productkolom (ACN en ciscrotonitril) wordt naar de residukolom gepompt.

De benodigde warmte voor de productkolom wordt geleverd door een warmtewisselaar, die gevoed wordt met de afvoerstream vanuit de bodem van de winningskolom. Eventueel wordt de warmte geleverd door een circulatieverhitter, gevoed met lagedruk stoom.

Residukolom AS111

In de residukolom wordt het bodemproduct van de productkolom verder ingedikt. Het topproduct dat bestaat uit nagenoeg zuivere acrylonitril wordt deels verpompt naar de productkolom of dagtanks. Aan dit topproduct wordt ter stabilisatie hydrochinon (MeHQ) gedoseerd. Het overige deel van het topproduct wordt als reflux naar de productkolom teruggevoerd. Als het topproduct zuiver genoeg is, kan het topproduct ook afgevoerd worden naar de dagtanks in het tankenpark onder toevoeging van MeHQ als stabilisator. De niet-gecondenseerde damp wordt via een afgassencondensor gespuid naar de fakkels. Het bodemproduct van de residukolom wordt teruggevoerd naar de neutralisatiesectie van de fabriek. Een gedeelte van het bodemproduct kan periodiek worden gespuid waarna dit wordt verbrand in K3400. De benodigde warmte voor de residukolom wordt geleverd door een circulatieverhitter, gevoed met lagedruk stoom.

Er wordt een nieuwe omgevingsvergunning aangevraagd voor een mogelijke vervanger van HQ; deze vervanger bevat een component die getoetst is door de IAZI. De installatie wordt zo gemaakt dat er geen afvoer is naar het procesriool, maar naar het toxisch riool.

Blauwzuur destillatie

Het ca. 97%-ige blauwzuur, dat als nevenproduct wordt gevormd bij de acrylonitrilbereiding, wordt in de blauwzuurdestillatie gezuiverd tot 99,9%-ig zuiver blauwzuur.

Blauwzuurdestillatiekolom AS191

In deze kolom worden praktisch alle verontreinigingen uit het blauwzuur verwijderd. De voeding bestaat uit ca. 97%-ig vloeibaar blauwzuur, afkomstig van de droogkolommen. De topdampen, voornamelijk blauwzuur, worden gecondenseerd en deels als reflux teruggevoerd naar de kolom. De niet gecondenseerde topdampen (o.a. inert) worden afgevoerd naar de fakkels. Voor stabilisatie van het blauwzuur worden azijnzuur en zwaveldioxide gedoseerd. Het zuiver, ca. 99,9%-ig blauwzuur wordt afgevoerd naar het blauwzuurpompvat. Het bodemproduct van de destillatiekolom, water met hoogkokende bijproducten, wordt afgevoerd naar het "toxisch riool" voor interne herverwerking.

Blauwzuur verdeling

Het 99,9%-ig blauwzuur afkomstig van de blauwzuurdestillatie wordt opgeslagen in het blauwzuurpompvat. Vanuit het blauwzuurpompvat wordt het blauwzuur via een ringleiding rondgepompt. Vanuit de ringleiding wordt blauwzuur afgevoerd naar verbruikers op de locatie. Het pompvat en de ringleiding worden met brijn gekoeld en op een temperatuur gehouden van ca. 5 °C.

Via bovengenoemde ringleiding vindt er een continue circulatie plaats over het pompvat, terwijl er buiten de ringleiding om tevens nog een zgn. kleine circulatie over het pompvat plaats heeft. De dampruimte van

het pompvat wordt gespoeld met SO₂ ter stabilisatie van blauwzuurdamp en is aangesloten op de fakkelinstallatie.

3.2. BESCHRIJVING VAN DE ZAV

Algemeen

In de ZAV wordt ammoniumsulfaat (ZA) gewonnen uit de ammoniumsulfaathoudende afvalwaterstromen van een aantal fabrieken. Dit zijn:

- de acrylonitril fabrieken 1 en 2 (ACN 1 en 2);
- de caprolactam fabriek (CAP);
- de sulfaatfabriek (NGS).

Voorname afvalwaterstromen bevatten, naast ZA, organische verontreinigingen die zich bij het kristalliseren in de ZAV afscheiden als een donkerbruine, waterhoudende organische vloeistof, de zogenaamde ZA-olie. In de ZAV worden de ZA-oplossingen onder toevoeging van geringe hoeveelheden caprolactam ingedampt waardoor het ZA uitkristalliseert en de organische verontreinigingen worden geconcentreerd.

Een deel van de moederloog uit de kristallisatoren, bestaande uit ammoniumsulfaatkristallen, organische verontreinigingen en ZA-oplossing, wordt continu aan de kristallisatoren onttrokken en afgevoerd naar de vaste stofafscheiding voor de winning van ZA. Een ander deel van de moederloog wordt continu afgevoerd naar de oliescheiders waarbij een organische drijfslag, de zogenaamde ZA-olie verkregen wordt.

Productieproces

De ZA-oplossingen van de acrylonitril fabrieken en van de caprolactam fabriek worden via leidingen aangevoerd en gebufferd in tank T301 en eventueel in tank T300. De overige ZA-oplossingen worden per tankauto c.q. tanktainer getransporteerd en na lossen gebufferd in tank T300.

De ZAV is procesmatig op te delen in:

- Indamping en kristallisatie;
- Vaste stofafscheiding;
- Olieafscheiding.

Indamping en kristallisatie

De indamping vindt plaats in een 3-traps vacuüm indampstelsel. De ZA-oplossing uit opslagtank T301 wordt gedoseerd aan de circulerende moederloog van de eerste trap. De eerste trap bestaat uit een verhitter en een dampvloeistofscheider. Aan deze circulatie wordt een 65%-ige oplossing van caprolactam in water toegevoegd om de afscheiding van organische stoffen te verbeteren. De verhitter wordt bedreven met LD-stoom. Een deel van de circulerende moederloog uit de eerste trap wordt via moederloogtanks afgevoerd naar de parallel geschakelde kristallisatoren R301 en R351 resp. ook wel 2^e en 3^e trap genoemd. ZA-oplossing afkomstig uit buffertank T300 wordt via de moederloogtanks aan het stelsel toegevoerd.

De dampstroom van de eerste trap, afkomstig van de dampvloeistofscheider, levert de warmte voor de tweede trap en wordt toegevoerd aan de circulatieverhitter van kristallisator R301. De dampstroom van de tweede trap, afkomstig van R301, levert de warmte voor de derde trap en wordt toegevoerd aan de

circulatieverhitter van kristallisator R351. In de dampstromen van de kristallisatoren bevinden zich de druppelafscheiders. De dampstroom van de derde trap, afkomstig van kristallisator R351, wordt in de condensers met behulp van koelwater gecondenseerd.

De in de 1^e, 2^e en 3^e trap gevormde vuilcondensaatstromen worden via de vuilcondensaatvaten afgevoerd naar de ZAV-afvalwaterkolom. De afvalwaterkolom wordt gebruikt voor het terugwinnen van acrylonitril en blauwzuur uit de vuilcondensaatstromen. De top condensaat van de ZAV-afvalwaterkolom, bestaande uit o.a. water, acrylonitril en blauwzuur. Die worden teruggevoerd naar de ACN toxisch riool. Het gestripte bodemproduct wordt als afvalwater afgevoerd naar de Integrale Afvalwaterzuiveringsinstallatie (IAZI). Incidenteel wordt er een gedeelte vuilcondensaat via een koeler geloosd naar de IAZI.

Vaste stofafscheiding

Uit de bodems van de kristallisatoren R301 en R351 wordt kristalslurry via de hydrocyclonen aan de centrifuges toegevoerd. Vanuit de hydrocyclonen en de centrifuges heeft terugvoer van moederloog en waswater via de moederloogtanks naar de kristallisatoren plaats.

De natte ZA-kristallen worden met behulp van een doseerschroef aan de transport/droogpijp gedoseerd. Hierin vindt transport en droging van het zout plaats met buitenlucht. De buitenlucht wordt middels de drooglucht ventilator aangezogen en wordt in de luchtverhitters opgewarmd tot ca. 140 °C. Via de mantelleiding om de transport/droogpijp kan met behulp van lagedrukstoom eveneens nog warmte worden toegevoerd. De drooglucht wordt via de aanzuigventilator en de natte stofvanger naar de buitenlucht afgeblazen. Het droge zout komt terecht in een cycloon en wordt via een luchtsluis naar de opslagbunker afgevoerd van waaruit het zout, los gestort in wagons of vrachtauto's, verladen wordt.

Olieafscheiding

Boven uit de kristallisatoren R301 en R351 wordt continu moederloog afgevoerd naar de oliescheiders. Hierin vindt scheiding plaats in een onder- en bovenlaag. Omdat tijdens het indampen in de kristallisatoren pH stijging van de moederloog plaatsvindt, hetgeen ongunstig is voor een goede olie afscheiding, wordt door middel van zwavelzuurdosering de pH op de gewenste waarde gehouden.

De onderlaag bestaande uit ZA-oplossing met een geringe concentratie aan organische stof wordt via de moederloogtanks teruggevoerd naar de kristallisatoren. De bovenlaag met een hoge concentratie aan organische stoffen wordt afgevoerd naar de olieopslag/scheidingstank (T210). Om te sterke afkoeling in de olieopslagtank te voorkomen heeft circulatie over een olie circulatieverhitter plaats. Vanuit olieopslag/scheidingstank wordt de ZA-olie in de olieopslagtank (T200) gepompt. Vanuit deze opslagtank wordt de ZA-olie in tankwagens verladen en afgevoerd voor externe verwerking. De dampen welke tijdens het laden uit de tankwagen ontwijken worden via een dampretourleiding teruggevoerd naar de olie opslagtank.

De uit de opslagtank en olie opslag/scheidingstank ontwijkende dampen worden via afgasscrubbers afgevoerd naar de buitenlucht. Om het plaatselijk ontwijken van toxische dampen tegen te gaan zijn de opslagtank, de centrifuges, de moederloogtanks e.a. aangesloten op de dampafzuiging van de ZAV. De dampen worden via een druppelvanger afgezogen door de compressor waarna ze naar de neutralisatiesectie van de neutralisatie/koelkolom van de ACN1 fabriek gaan. Indien ACN1 uit bedrijf is, worden de dampen afgevoerd naar een aparte scrubber.

3.3. BESCHRIJVING VAN DE NACN-BEREIDING

Productieproces

NaCN-reactie

De NaCN-bereiding bestaat uit twee installaties: een voor de bereiding van vloeibare 30% NaCN-oplossing en voor de bereiding van vaste 100% NaCN met als tussenproduct een vloeibare 42% NaCN-oplossing. Slechts de hoeveelheid verdunningswater en de eindtemperatuur van het product verschilt.

De eerste stap in het proces is vergelijkbaar voor beide mogelijkheden: de bereiding van een NaCN-oplossing.

Voor het bereiden van vloeibare natriumcyanide worden in de reactor twee vloeistoffen in water samengebracht: blauwzuur (HCN) en natriumhydroxide (NaOH). Het met azijnzuur gestabiliseerde blauwzuur wordt aan de NaCN-installatie gedoseerd vanuit de HCN-ringleiding van de acrylonitrilfabrieken. In een menger wordt het blauwzuur verdund met gedemineraliseerd water. De gewenste eindconcentratie van het vloeibare product bepaalt de hoeveelheid water die in deze stap wordt bijgemengd. Het natriumhydroxide wordt als 50%-ige waterige oplossing door middel van een pomp aangevoerd vanuit de loogopslagtank.

Beide oplossingen worden via een tweede menger aan het reactorcircuit toegevoegd. De druk in de reactor is atmosferisch. De reactie vindt plaats bij een gecontroleerde temperatuur in het gebied van 20 - 60 °C. Het reactiemengsel wordt via een omloopkoeler continu door een circulatiepomp over de reactor rondgepompt. Het product wordt continu afgevoerd naar een buffertank. Vanuit de buffertank wordt het product met behulp van een pomp afgevoerd, hetzij via een dagtank naar de opslagtank voor 30% NaCN-oplossing, hetzij naar een buffervat voor 42% NaCN-oplossing, waarna deze oplossing wordt indamp tot vaste 100% NaCN.

Het 30% vloeibare eindproduct wordt vanuit het proces opgeslagen in opslagtanks. Vanuit deze tanks wordt het product verladen in tankauto's, tankwagons of tanktainers. Het 42% vloeibare tussenproduct gaat naar de indamp- en drooginstallatie.

NaCN-indamping

42% NaCN-oplossing uit het buffervat wordt batchgewijs aan een van de twee vacuümverdamperen. Incidenteel geschiedt de voeding vanuit de opslagtank met 30% NaCN-oplossing. Met stoom uit het ACN-proces wordt de oplossing verder ingedikt tot een 60% vloeistof. Bij deze concentratie en procesomstandigheden ontstaan kristallen die met behulp van batch centrifuges worden afgescheiden. De kristallen komen in een klein buffervat, een zogenaamde malaxer, van waaruit ze de droger worden ingeleid. De bij het centrifugeren afgescheiden vloeistof, ook wel moederloog genoemd, bevat nog veel opgelost natriumcyanide en een overmaat natronloog. Na aanzuring met verse blauwzuur uit de ringleiding wordt deze moederloog gemengd met verse 42% NaCN-oplossing, waardoor het nog opgeloste natriumcyanide eruit gewonnen kan worden.

Bij de indikking van de oplossing van 42% naar 60% komt water vrij, dat wordt gecondenseerd. Een deel ervan wordt nuttig gebruikt in het proces om vers demiwater te sparen, bijvoorbeeld in de gaswassers. Het overgrote deel gaat via een afvalwatertank naar de afvalwaterkolom in de ZAV om restanten verontreinigingen met cyanide en ammoniak terug te winnen. De gereinigde vloeistof wordt daarna naar IAZI gerioleerd alvorens het in het oppervlaktewater wordt geloosd.

NaCN-droging

Vanuit bovengenoemde malaxer worden de natte kristallen met een doseerschroef de continudroger in getransporteerd. Met stoom opgewarmde buitenlucht droogt de natte kristallen tot de eindspecificatie. Diezelfde warme lucht is tegelijkertijd transportmiddel naar een cycloon, waardoor het product wederom in een buffervat terecht komt, klaar voor compactering tot briketten.

De drooglucht die uit de cycloon komt, is nog warm en wordt gebruikt om de koude, verse drooglucht voor te verwarmen. De lucht is daarnaast ook vochtig en bevat verontreinigingen in de vorm van stof, sporen blauwzuur en ammoniak.

NaCN-afgasverwerking

Verontreinigende (droger)gassen en dampen uit diverse vaten en stofafzuigpunten worden gefilterd, ontdaan van stof en behandeld met zwavelzuur en natronloog om restanten chemicaliën als ammoniak en blauwzuur te verwijderen. De schone lucht wordt geëmitteerd naar de buitenlucht.

NaCN-verpakkingslijn en -opslag

De NaCN-briketten kunnen op twee manieren worden ingepakt: in dozen van circa 1000kg en in containers van circa 20ton. De dozen bestaan uit een houten doos, met daarin een stevige bigbag en een dunne, lucht- en vochtdichte liner.

De bigbags worden volautomatisch gevuld en via een rollerbank klaargezet voor directe verschepping naar de klant of transport naar het magazijn elders op het Chemelot-terrein van waaruit het product alsnog naar de klant gaat.

3.4. BESCHRIJVING VAN DE ACH-BEREIDING

Productieproces

ACH-reactie

Aceton wordt aangevoerd via tankauto's en gelost in een opslagtank. Vanuit de opslagtank wordt de aceton verpompt naar de scrubbertank en gedoseerd aan de reactor. De katalysator diethylamine (DEA) wordt per tankauto/tanktainer aangevoerd en opgeslagen in een tank. Vanuit de tank wordt DEA discontinu verpompt naar de doseertank, van waaruit continu gedoseerd wordt aan de reactor.

Het reactieproduct circuleert over de reactor met behulp van een pomp. Aan deze circulatiestroom worden HCN, aceton en DEA gedoseerd. In de circulatieleiding bevindt zich ook de temperatuurregeling van de reactor. Met behulp van deze temperatuurregelaar wordt een temperatuur ingesteld van ca. 35 °C. De temperatuurregelaar bedient een regelklep die zich in de koelwatertoevoer bevindt naar de reactorkoelpijpen en de mantel.

ACH-koeling

Het reactieproduct uit reactor loopt over naar de nareactor/koeler waar het product verder wordt gekoeld. Het product circuleert over de koeler met behulp van een pomp. Het product uit de nareactor/koeler loopt over naar het recipiëntvat. De overloopleiding heeft een ontluchting naar de scrubbertank. Het koelwater kan in temperatuur verlaagd worden met een mobiele koelunit.

ACH-stabilisatie

Het reactieproduct uit de nareactor/koeler loopt over in het recipiëntvat (inhoud 5 m³). Via een pomp wordt er gerecirculeerd over de menger en het recipiëntvat, zodat een goede homogene samenstelling wordt verkregen en een optimale stabilisatie met zwavelzuur plaatsvindt. Met behulp van een pomp wordt dit zwavelzuur aan het recipiëntvat gedoseerd en wel zodanig dat de pH van de acetoncyanhydrine 2,5 bedraagt en blijft. Is de pH goed, dan kan worden afgevoerd naar de opslagtank. Via een geleidbaarheidsmeter is er een continue controle op de zwavelzuurdosering, wat tevens een maat is voor de pH. Aan de hand van monsters wordt regelmatig de pH bepaald.

Vanuit de ACH-recipiënt wordt het product verpompt naar de opslagtank en verladen in tankwagons.

ACH-scrubbertank C112

Vanuit de scrubbertank wordt aceton gedoseerd aan de installatie. De aceton is afkomstig vanuit de acetonopslagtank. Op de scrubbertank zijn een scrubber en een terugvloeicondensor geplaatst. In de scrubber worden de uit de installatie (via de ontluchtingen) vrijkomende dampen in aceton opgenomen om zodoende teruggebracht te worden in de tank. Over de scrubber circuleert aceton.

In de condensor worden de acetondampen gecondenseerd met koelwater. De desondanks nog vrijkomende dampen worden in een waterscrubber gereinigd. In deze waterscrubber worden tevens de dampen gewassen uit de ACH- en de acetonopslagtanks.

3.5. BESCHRIJVING DAB-BEREIDING

Productieproces

De SN-productie

De verschillende grondstoffen (ACN, HCN en TEAM) worden, alvorens deze toe te voeren aan de reactor, in een menger opgemengd. ACN wordt in overmaat toegevoerd. De afvoer van de reactiewarmte vindt plaats door middel van circulatie van de reactorinhoud over de reactorkoeler. Vanuit de reactor wordt een productstroom continu afgevoerd naar de reactorscheider (ook wel nareactor genoemd). Vanuit de reactorscheider wordt het reactieproduct SN, tezamen met de overmaat ACN, de TEAM, het water (afkomstig uit grondstoffen), het azijnzuur (afkomstig uit HCN) en gevormde residu verpompt naar de lightskolom.

De SN-zuivering

In de lightskolom vindt de afscheiding plaats van vluchtige componenten, dat wil zeggen overmaat ACN, TEAM, water en azijnzuur. De damp uit de kolom wordt gecondenseerd in een condensor en afgevoerd naar een scheider. In deze scheider worden het water en het azijnzuur afgescheiden en afgevoerd naar een residuvat. De rest, voornamelijk TEAM en ACN, wordt geretourneerd naar de reactor. Verse TEAM, ter compensatie van de verliezen, wordt toegevoerd aan de circulatiestroom over de reactor.

De SN plus residu worden als bodemproduct uit de lightskolom afgevoerd naar de heavieskolom. De residuaf scheiding vindt plaats in de heavieskolom. In de heavieskolom wordt het residugehalte in de SN (voornamelijk TCB) tot het gewenste niveau verlaagd. Het hoofdproduct, de SN wordt na condensatie in een condensor via een refluxvat en een koeler afgevoerd naar de SN-opslagtank (inhoud 100 m³). Het bodemproduct, de residustroom wordt afgevoerd naar het residuvat.

De DAB-bereiding

De SN wordt vanuit de SN-opslagtank (inhoud 100 m³) aan de reactor toegevoerd. De H₂ is afkomstig van het distributienet en wordt met behulp van een compressor op druk gebracht en eveneens toegevoerd aan de reactor.

Het product uit de DAB-reactor wordt naar de geïntegreerde gas/vloeistofscheider geleid. Het gas gaat vanuit de scheider, via de vloeistofafscheider, voor het grootste gedeelte naar een van de twee H₂-recycle compressoren, waar het weer op druk gebracht wordt om terug te worden gevoerd naar de reactor. Een fractie van het gas wordt na wassing met water in de fakkeldrum (inhoud 25 m³) afgevoerd naar de fakkeltank om opeenhoping van inertien in de reactor te voorkomen. De vloeistof stroomt vanuit de geïntegreerde gas/vloeistofscheider voor een deel terug naar de reactor. Het andere deel stroomt naar het decanteervat. Vanuit het decanteervat gaat de bodemstroom retour naar de reactor (recyclestroom).

De productstroom (top) uit het decanteervat gaat via een flashvat naar het verzamelvat. Het verzamelvat is voorzien van een omloopkoeler om de onzuivere DAB te koelen. Vanuit het verzamelvat gaat het product (de onzuivere DAB) via de katalysatorafscheiders naar de DAB-zuivering. Een dumpvat (inhoud 60 m³) is aanwezig en wordt gebruikt om de inhoud van de reactor te bewaren tijdens het uit bedrijf zijn van de hydrogeneringsreactor.

Katalysatoraanmaak en afvoer

In deze sectie wordt nikkelhoudende katalysator aangemaakt en afgevoerd. De katalysator, die afgescheiden is in katalysatorafscheiders, wordt samen met de katalysator uit het katalysatoropvangvat afgevoerd naar de bezinktank. Eenmaal per maand wordt de katalysator uit de bezinktank verwijderd en in vaten verpakt. Deze vaten worden toegeleverd aan de metaalterugverwerkende industrie. De

nikkelhoudende katalysator die in vaten wordt aangevoerd, wordt met water gemengd in het katalysatoraanmaakvat. Dit mengsel wordt na regeneratie aan het voorraadvat toegevoegd. Vanuit het katalysatorvoorraadvat wordt de katalysator toegevoerd aan de DAB-reactor.

De DAB-zuivering

De ruwe DAB (DAB + lights + water + heavies) uit het DAB verzamelvat wordt via de katalysatorafscheiders toegevoerd aan de residukolom. De heavies worden vanuit de bodem van de residukolom (ook wel heavieskolom genoemd) afgevoerd naar de zoutsectie. De topdamp van de residukolom, welke bestaat uit DAB, lights en water wordt na condensatie via een refluxvat, als vloeistof gevoed aan de lightskolom. Niet gecondenseerde dampresten worden in een scrubber afgevangen en teruggevoerd naar de voeding van de lightskolom.

In de lightskolom worden lights en water bevattende ca. 30% van het nevenproduct pyrolidine (PRD) via de top afgescheiden, gecondenseerd en afgevoerd naar de zoutsectie. Vanuit het residuvat wordt de PRD-oplossing in de PRD kolom opgewerkt tot 80-95% PRD in water. Dit mengsel wordt opgeslagen in tanktainers om deels extern en deels op K3400 te worden verbrand of op een later tijdstip deels te worden opgewerkt in de PRD run. Het bodemproduct, bestaande uit nagenoeg zuivere DAB, wordt voor nadestillatie afgevoerd naar de zuiveringskolom.

In de zuiveringskolom vindt ten behoeve van een betere kleurkwaliteit destillatie van de DAB plaats. Om de nog aanwezige verontreinigingen te spuien wordt een deel van de DAB vanuit de bodem van de kolom gerecirculeerd naar de residukolom. De gezuiverde DAB wordt via de top van de kolom afgevoerd en in een condensor gecondenseerd en via een koeler afgevoerd naar de voorraadtanks.

Zoutsectie

In de zoutsectie wordt de bodemstroom van de heavieskolom verwerkt. Ook worden in deze sectie het waswater (afkomstig van de katalysator regeneratie) en de topstroom van de lightskolom verwerkt.

De bodemstroom van de heavieskolom wordt samen met het waswater in een vat gemengd. Deze stroom wordt door middel van een set filters van vaste stof resten (nikkelhoudende katalysator) ontdaan en toegevoerd aan de geschraapte filmverdamer. De nikkelhoudende vaste stof resten worden in vaten verpakt en toegeleverd aan de metaalterugverwerkende industrie. De bodem van de geschraapte filmverdamer wordt via het procesriool afgevoerd naar de IAZI. De dampstroom van de geschraapte filmverdamer wordt afgevoerd naar de zoutkolom.

In de zoutkolom worden DAB en PRD van elkaar gescheiden. De bodemstroom bevat DAB en water en wordt afgevoerd naar het ruwe DAB verzamelvat. De topstroom bevat PRD en water (ca. 30% PRD) en wordt afgevoerd naar de PRD-kolom.

In de PRD-kolom worden de topstroom van de zoutkolom en de topstroom van de lightskolom ontdaan van water. De bodemstroom van de PRD-kolom (bestaande uit ca. 99% water) wordt via het procesriool afgevoerd naar de IAZI. De topstroom bestaat uit 80-95% PRD en water en wordt opgeslagen in tanktainers voor verbranding of herverwerking.

Beschrijving PRD-bereiding

Het opwerken van het nevenproduct PRD wordt uitgevoerd tijdens een productiestop voor het product DAB. Er wordt daarbij gebruik gemaakt van de apparatuur van de DAB-fabriek.

PRD-destillatie

De circa 90%-ige PRD-oplossing (afkomstig van de top van de PRD-kolom) wordt vanuit de tanktainers naar V7314 (katregeneratievat) gepompt. In V7314 wordt katalysator voorgelegd, vervolgens wordt er waterstof doorgeborreld om de eventueel aanwezige pyriline (PRL) om te zetten in PRD. De PRD-oplossing wordt vervolgens in de ruwe DAB-tank gepompt. Vanuit deze tank gaat de PRD-oplossing

via cyclonen naar de heavieskolom waar het wordt opgewerkt. Het topproduct van de heavieskolom bevat 100% PRD en wordt in tanktainers opgeslagen. De bodemstroom bevat nog 20-40 % PRD en wordt via het residuvat in de PRD-tanktainer gepompt, om via tanktainers als waswater verwerkt te worden.

Productiecapaciteit

De DAB-installatie een productiecapaciteit van ca. 20.000 ton/jaar DAB op 100% basis. Dit komt overeen met ca. 30.000 ton 67%-ige DAB-oplossing. Daarnaast wordt per jaar ca. 900 ton van het nevenproduct pyrrolidine (PRD) opgewerkt, afhankelijk van de marktvraag.

ALGEMENE VOORZIENINGEN

3.6. RING-/VERDEELLEIDING HCN

Het 99,9%-ig blauwzuur afkomstig van de blauwzuurdestillatie van acrylonitril fabriek 1 wordt opgeslagen in een pompvat. Vanuit het blauwzuurpompvat wordt het blauwzuur via een ringleiding rondgepompt. Vanuit de ringleiding wordt blauwzuur afgevoerd naar verbruikers op de locatie. Aangesloten op de ringleiding zijn: de ACH-bereiding, de NaCN-bereiding en de DAB-fabriek. Het pompvat en de ringleiding worden met behulp van het brijn/koelsysteem op een temperatuur gehouden van 5 tot 10 °C. De hoeveelheid blauwzuur in het pompvat wordt beperkt tot maximaal ca. 6 ton. Dit wordt gerealiseerd door middel van een niveau-alarmering bij een inhoud van 5,7 ton en een hoog-niveauschakelaar bij een inhoud van 6,6 ton HCN. Bij aanspreken van deze hoog-niveauschakelaar wordt de toevoer van HCN vanaf de blauwzuurkolom afgeschakeld waarbij de blauwzuurproductie wordt afgevoerd via de fakkelinstallatie. De bruto-inhoud van het pompvat bedraagt 17 m³ waardoor noodstabilisatie met fosforzuuroplossing te allen tijde mogelijk is.

De ringleiding met een totale leidinglengte van ca. 1030 m en een diameter variërend van 26,6 tot 52,5 mm heeft een inhoud van ca. 1075 kg HCN. Via bovengenoemde ringleiding vindt een continue circulatie plaats over het pompvat, terwijl buiten de ringleiding om tevens nog een zgn. kleine circulatie over het pompvat plaats heeft. De dampruimte van het pompvat wordt gespoeld met SO₂ ter stabilisatie van blauwzuurdamp en is aangesloten op de fakkelinstallatie van ACN-fabriek 1. Het vloeibaar blauwzuur is gestabiliseerd met azijnzuur. Indien door een onvoorzien omstandigheid toch polymerisatie zou optreden kan als aanvullende stabilisatie vanuit de fosforzuuropslagtank 1%-ig fosforzuur in het blauwzuurpompvat worden gedrukt (noodstabilisatie). De fosforzuuropslag staat onder een stikstofdruk van 2,8 bar overdruk. De druk in het pompvat is atmosferisch.

3.7. KOELSYSTEMEN

Koelsystemen ACN

Koelwatersysteem

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwater-circulatiesysteem, waarbij de warmte via 2 koelwerken naar de omgeving wordt afgevoerd. De twee koelwerken hebben ieder 10 cellen. Elk van de 20 cellen is voorzien van een op het dak geplaatste schroefventilator, waarmee lucht door het gradeerwerk gezogen wordt. Via het gradeerwerk valt het water in een bassin en wordt met behulp van pompen in de installatie gebracht. De koelcapaciteit van elke cel bedraagt ca. 5200 kW. Als koelwater wordt geflocculeerd kanaalwater gebruikt. Ter bestrijding van algengroei wordt aan het water chloorbleekloog toegevoegd. Ter conditionering van het koelwater wordt gebruik gemaakt van chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeeroplossing).

Brijn/koelsysteem

In 2017 is de DAB fabriek volledig losgekoppeld van het ACN brijn koelsysteem.

Koelsystemen NaCN

Koelwatersysteem NaCN-fabriek

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwatercirculatiesysteem, waarbij de warmte via een koelwerk naar de omgeving wordt afgevoerd. Het koelwerk heeft vier cellen en is voorzien van op het dak geplaatste schroefventilatoren, waarmee lucht door het gradeerwerk gezogen wordt. Via het gradeerwerk valt het water in een bassin en wordt met behulp van twee pompen (één in bedrijf, de andere als reserve) in de installatie gebracht. De koelcapaciteit van de cel bedraagt ongeveer 8MW. Als koelwater wordt geflocculeerd kanaalwater gebruikt. De conditioneringsmethode is vooralsnog gelijk aan de methode zoals gebruikt in de ACN-fabriek en bestaat uit chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeeroplossing).

Bij het koelwerk is een voorraad koelwaterconditioneringsmiddelen opgesteld, ten behoeve van dosering aan het koelwerk, die continu verbonden is met het proces.

Koelsystemen DAB

Koelwatersysteem DAB-fabriek

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwater-circulatiesysteem, waarbij de warmte via een koelwerk naar de omgeving wordt afgevoerd. Het koelwerk heeft één cel en is voorzien van een op het dak geplaatste schroefventilator, waarmee lucht door het gradeerwerk gezogen wordt. Via het gradeerwerk valt het water in een bassin en wordt met behulp van twee nieuwe pompen P7640A/B (één in bedrijf, de andere als reserve) in de installatie gebracht. De koelcapaciteit van de cel bedraagt maximaal 9.2MW. Als koelwater wordt geflocculeerd kanaalwater gebruikt. De conditioneringsmethode is gelijk aan de methode zoals gebruikt in de ACN-fabriek en bestaat uit chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeeroplossing).

Bij het koelwerk is een voorraad koelwaterconditioneringsmiddelen opgesteld, ten behoeve van dosering aan het koelwerk, die continu verbonden is met het proces.

Interne koelsystemen

Daar de stolpunten van de verschillende componenten (m.n. SN en DAB) hoog zijn, is een apart intern koelwatersysteem geïnstalleerd; werkend bij resp. 40 °C, 43-65 °C en 75 °C. Dit koelwatersysteem wordt vanwege de relatief hoge wandtemperaturen en om zoutafzetting in de koelmantels te voorkomen gevoed met demi-water. Het systeem bestaat uit een hoogtevat (inhoud 1 m³), circulatiepompen en een koeler. In de koeler wordt het warme, interne koelwater gekoeld met koelwater van het nieuwe DAB-koelwerk. Het 43-65 °C-systeem koelt alleen de hydrogeneringsreactor.

4. AFVALWATER

4.1. AFVALWATERAFVOERSYSTEMEN

De verwerking van de afvalwaterstromen op de site Chemelot geschiedt door de afdeling Sitech IAZI. Hiertoe beschikt Sitech over een aantal voorzieningen en installaties, te weten:

- Riolsystemen voor het transport van het afvalwater;
- Scheidingsystemen voor het uitvoeren van fysische en mechanische scheidingen (zandvang, slijkbezinking e.d.);
- Integrale Afvalwater Zuiveringsinstallatie (IAZI) voor het toepassen van een biologische zuivering. De IAZI loost zijn effluent via de Zijtak Ur op de Maas. Voor deze lozing is vergunning verleend in het kader van de Waterwet. De verwerking van het afvalwater is gebonden aan randvoorwaarden zoals de

maximale doorzet, borging van een goede werking van de IAZI en de vergunningsvoorwaarden van de lozingsvergunning.

De installaties, terreinen en gebouwen van de ACN-fabrieken, de ZAV en de HCN-verwerkende fabrieken zijn op deze riolensystemen aangesloten.

4.2. AARD EN HOEVEELHEID AFVALWATER

Het afvalwater van de ACN-fabrieken, de ZAV en de HCN-verwerkende fabrieken bestaat hoofdzakelijk uit de volgende afvalwaterstromen:

1. Procesafvalwater ACN-fabrieken en ZAV
2. Procesafvalwater NaCN-fabriek
3. Procesafvalwater DAB-fabriek
4. Koelwaterspui afkomstig van de koelwerken ACN, NaCN en DAB
5. Afvalwater van heet-water-circulatiepompen (stoomdrum)
6. Incidentele afvalwaterstromen
7. Sanitair water
8. Hemelwater

De eerste vijf afvalwaterstromen worden in deze paragraaf toegelicht. Een globale samenstelling van het totale afvalwater van het totale ACN-complex is weergegeven in bijlage 4A. Een ABM-toets is opgenomen in bijlage 9.

Procesafvalwater ACN en ZAV

Algemeen

Bij het productieproces van ACN komt reactiewater vrij. In de fabrieken wordt water als transportmedium respectievelijk hulpstof gebruikt (o.a. als absorptiemedium). De resulterende afvalwaterproductie wordt bepaald door de waterbalans tussen waterproductie, waterinname en waterafvoer van de ACN-fabrieken inclusief de ZAV. In bijlage 6 wordt de globale waterbalans voor één ACN-fabriek weergegeven alsmede een overzicht van de afvalwaterstromen.

Beschrijving procesafvalwater

In de bodem van de neutralisatiesectie wordt het reactiegas gekoeld waardoor een deel van het reactiewater condenseert. Tegelijkertijd wordt, door het toevoegen van zwavelzuur, ammoniak omgezet tot ammoniumsulfaat waardoor een ca. 15%-ige ZA-oplossing ontstaat. Aan de neutralisatiesectie worden tevens enkele spuistromen gedoseerd. De hierin aanwezige hoogkokende organische restproducten en polymeren worden met de ZA-oplossing afgevoerd naar de ZAV. In de ZAV wordt deze oplossing o.a. ingedikt en gekristalliseerd. Het daarbij vrijkomende afvalwater (vuilcondensaat) wordt afgevoerd naar de de ZAV afvalwaterkolom om daar te worden gereinigd van blauwzuur en acrylonitril. Het verwijderingsrendement van de afvalwaterkolom bedraagt t.a.v. ACN > 99% en t.a.v. HCN/Acetonitril > 90%. Het resulterende procesafvalwater van de afvalwaterkolom wordt na koeling afgevoerd naar de IAZI.

In het ACN-proces worden nikkel en molybdeen (afkomstig uit de vloeistof katalysator) allereerst van de proceslucht gescheiden middels cycloontechnologie. Vervolgens worden deze fijne katalysatordeeltjes in de koelkolom uitgewassen, samen met de zwavelzure ammoniak. In de ZAV vindt vervolgens opwerking van de ZA plaats, waarbij tevens ZA-olie ontstaat. Bij het afscheiden van ZA (moederloog) en olie wordt gebruik gemaakt van fasescheiding en druppelvangers waarbij nikkel en molybdeen zich preferent in de olie bevinden. Het vangstrendement van deze technieken is niet volledig, waardoor restemissie ontstaat. De ZA-olie wordt afgevoerd t.b.v. externe verwerking.

De afvalwaterstromen worden verzameld in de opvangput tankenpark ACN welke op overloop wordt bedreven (= sedimentatie).

In de DAB-fabriek worden nikkelhoudende stromen in het proces eerst ingedikt middels cycloontechnologie. Vervolgens worden deze stromen via waswatertank (verzamelstroom vanuit

katalysator regeneratie en DAB-zuivering bodemproduct heavieskolom) van vaste delen nikkel ontdaan via filtratie en bezinking alvorens afvoer van het afvalwater naar IAZI plaatsvindt.

De stromen van het ACN-cluster komen vervolgens samen om afgevoerd te worden richting IAZI.

Indien de ZAV-afvalwaterkolom de volledige waterstroom uit de ZAV niet kan verwerken, bestaat er een mogelijkheid om incidenteel een kleine stroom (met korte pieken variërend van 0 tot 20 m³/h) rechtstreeks via koeler H308 af te voeren.

Het reactiewater, dat niet is gecondenseerd in de neutralisatiesectie, wordt als gas toegevoerd aan de koelsectie van de koelkolom waar het vervolgens condenseert. Het gecondenseerde reactiewater wordt vervolgens gespuid naar de afvalwaterkolom. In de topsectie van deze afvalwaterkolom wordt deze stroom gereinigd van acrylonitril en blauwzuur.

De bodemstroom van de strippers wordt tijdens normaal bedrijf niet gespuid. Bij storing van de USG milieuketel wordt een stroom vanuit de strippers afgetapt en als acetonitril-arm absorptiewater naar de absorbeurs gevoed, waarbij acetonitril/water over de top van de strippers in een tank verzameld en vanuit deze tank wordt verwerkt naar de USG milieuketel nadat de USG milieuketel weer in bedrijf is/zijn. De mogelijkheid bestaat om vanuit de bodem van de stripper bij calamiteiten gestript afvalwater te lozen naar het procesriool Noord. Het betreft een spui optie die slechts enkele uren per jaar wordt gepraktiseerd waarbij enkele tonnen per uur worden gespuid.

Het procesafvalwater (zie bijlage 5) bevat diverse organische verbindingen, cyanides, katalysatorresten en sulfaten. Vanwege de aanwezigheid van nikkel en molybdeen in de katalysator zal het afvalwater o.a. nikkel en molybdeen bevatten.

Ter reductie van de lozing van de ZZS-component nikkel wordt een extra bronmaatregel voorzien, namelijk het verminderen van de entrainment in de kristallisatoren van de ZAV; van meerdere oplossingen wordt de technische haikbaarheid thans onderzocht. Zie hiervoor ook het plan van aanpak in bijlage 11 en hoofdstuk 5.

Eindfilters ACN-zuivering

Voor toxische stoffen is er t.b.v. o.a. aftappen en spoelen van apparatuur een aparte gesloten terugverwerking met leidingenstelsel: het zogenaamde tox-systeem”.

De eindfilters zijn niet continu in gebruik, maar alleen ten behoeve van productie van zeer zuiver ACN. De vulling van de eindfilters is niet regenererbaar en circa iedere 5 maanden moet de vulling van een verzadigd eindfilter worden vervangen.

Hiertoe wordt het filter in eerste instantie gedurende 5 uur doorgespoeld naar het bestaande interne toxriool-systeem, waarbij ACN-houdend spoelwater in het gesloten ACN-proces wordt gerecycled. Dit gebeurt in het bestaande proces door middel van stripping: in de afvalwaterkolom worden koolwaterstoffen uit het afvalwater gestript, waarna dit afvalwater via de IAZI wordt verwerkt. Het ACN-verwijderingsrendement van deze eerste stap bedraagt circa

99% t.o.v. wat oorspronkelijk aan ACN in het eindfilter aanwezig was.

Daarna wordt het filter in tweede instantie ter na-reiniging aansluitend met water doorspoeld waarbij dit water met daarin een resthoeveelheid ACN wordt gerioleerd naar de IAZI. Dit gebeurt om de laatste sporen ACN te verwijderen en dit spoelwater bevat een nog zo geringe concentratie aan ACN dat met behulp van strippen geen verdere zuivering van dit water kan worden bereikt.

Een verse filtervulling wordt meerdere malen opgevuld met ACN en doorgespoeld naar het intern toxrioolsysteem, waarbij ACN in het gesloten ACN-proces wordt gerecycled d.m.v. stripping.

Koelwaterspui ACN-koelwerk

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwatersysteem waarbij de warmte via luchtkoeling wordt afgevoerd. Vanuit dit systeem wordt 0 - 50 m³/h spuiwater afgevoerd via het schoonwaterriool naar de IAZI. Als koelwaterconditioneringsmiddelen tegen algengroei en tegen corrosie van het leidingsysteem worden chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeer-oplossing) gebruikt (zie stofgegevens in bijlage 3).

Overzicht gebruikte koelwaterconditioneringsmiddelen ACN-koelwerk

Hulpstof	Aanvoerwijze	Opslagwijze	Max. voorraad (ton)	Gem. jaarverbruik (ton)
Chloorbleekloog	tankauto	tank	4	43
Zwavelzuur	tankauto	tank	20	179
Corrosie-inhibitor koelwatersysteem	vrachtauto	tank	2,5	6
Dispergant koelwatersysteem	vrachtauto	tank	2	8

Koelwaterspui NaCN-koelwerk

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwatersysteem waarbij de warmte via luchtkoeling wordt afgevoerd. Vanuit dit systeem wordt 0 - 5 m³/h spuiwater afgevoerd via het schoonwaterriool naar de IAZI. Als koelwaterconditioneringsmiddelen tegen algengroei en tegen corrosie van het leidingsysteem worden, identiek aan het ACN koelwerk, chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeeroplossing) gebruikt (zie stofgegevens in bijlage 3).

Overzicht gebruikte koelwaterconditioneringsmiddelen NaCN-koelwerk

Hulpstof	Aanvoerwijze	Opslagwijze	Max. voorraad (ton)	Gem. jaarverbruik (ton)
Chloorbleekloog	tankauto	tank	2	8
Zwavelzuur	tankauto	tank	3	10
Corrosie-inhibitor koelwatersysteem	vrachtauto	tank	1	1
Dispergant koelwatersysteem	vrachtauto	tank	2	1

Koelwaterspui DAB-koelwerk

Koelwater wordt betrokken uit een gesloten koelwatersysteem waarbij de warmte via luchtkoeling wordt afgevoerd. Vanuit dit systeem wordt 0 - 5 m³/h spuiwater afgevoerd via het schoonwaterriool naar de IAZI. Als koelwaterconditioneringsmiddelen tegen algengroei en tegen corrosie van het leidingsysteem worden, identiek aan het ACN koelwerk, chloorbleekloog, zwavelzuur, corrosie-inhibitor (fosforzuur) en dispergant (polymeeroplossing) gebruikt (zie stofgegevens in bijlage 3).

Overzicht gebruikte koelwaterconditioneringsmiddelen DAB-koelwerk

Hulpstof	Aanvoerwijze	Opslagwijze	Max. voorraad (ton)	Gem. jaarverbruik (ton)
Chloorbleekloog	tankauto	tank	2	9
Zwavelzuur	tankauto	tank	3	12
Corrosie-inhibitor koelwatersysteem	vrachtauto	tank	1	1
Dispergant koelwatersysteem	vrachtauto	tank	2	1

Afvalwater van heet-water-circulatiepompen (stoomdrum)

Het sealwater van de heet-water-circulatiepompen en andere schoonwaterstromen wordt rechtstreeks naar het koelwerk gepompt. Dit water bevat geen verontreinigingen.

Het 'logen' van apparatuur

In de ACN-fabriek treedt regelmatig vervuiling/polymerisatie op in verschillende delen van het proces, vooral in de warmtewisselaars. Wanneer de vervuiling de goede werking van een warmtewisselaar in gevaar brengt, wordt deze laatste gespoeld met een waterige oplossing van NaOH, waar het polymeer kan oplossen en vervolgens wordt de warmtewisselaar schoon. Deze vervuiling bestaat uit een dunne laag polyacrylonitril die, door te spoelen met een waterige basische oplossing, zal hydrolyseren naar het oplosbare polyacrylzuur natriumzout.

De mate van vervuiling en de grote van een warmtewisselaar bepaald de hoeveelheid polyacrylzuur die vrijkomt tijdens de reinigingswerkzaamheden. Er zijn meerdere warmtewisselaren in de ACN fabrieken, in totaal vindt het logen van apparatuur ca. 80 keer per jaar plaats. Waarbij de totale vracht aan polyacrylzuur natriumzout die hierbij vrijkomt op 2736 kg per jaar bepaald is. De maximale vracht die vrijkomt is 124,7 kg per dag van het logen van de warmtewisselaar H302 van de ZAV.

In bijlage 14 is de beoordeling van de lozing van de 124,7 kg polyacrylzuur natriumzout en de overige stoffen, welke vrijkomen bij de reiniging van de H302 (worst-case), toegevoegd.

Incidentele afvalwaterstromen

Tijdens stops en schoonmaakwerkzaamheden (bijv. schoonspuiten van warmtewisselaars e.d.) stroomt al het water van de ACN-vloeren en de spuitplaats naar de rioolopvangput tankenpark ACN, om van hieruit over te lopen naar de IAZI via procesriool Noord.

Het water dat vrijkomt bij schoonmaakwerkzaamheden bij de DAB-fabriek stroomt naar de opvangput DAB, om van daaruit over te lopen naar het procesriool Noord. Het schoonmaakwater van de vloervelden van de ACH en NaCN (zowel het deel waar de vloeibare als het deel waar de vaste NaCN wordt gemaakt) wordt opgevangen in een put en na bemonstering afgelaten naar het procesriool Noord. Indien nodig kan er ijzersulfaat en natronloog worden toegevoegd ter destructie van cyaniden.

Procesafvalwater NaCN

Algemeen

Het regulier procesafvalwater is afkomstig uit de indamping, de droging en de gaswassing. Als deze stromen komen samen in de afvalwatertank. Het afvalwater wordt in de ZAV behandeld om nuttige cyaniden terug te winnen. Overige bestanddelen worden naar IAZI, de afvalwaterzuivering van Chemelot gerioleerd.

Beschrijving procesafvalwater

Indamping

Zoals vermeld in de procesbeschrijving van de NaCN-fabriek komt waterdamp vrij bij de indamping van 42% NaCN-oplossing. Een deel van het vrijkomende water is reeds aanwezig in de grondstof natronloog (50% oplossing). Het overige deel van het water ontstaat door de reactie van de grondstoffen voor het maken van vloeibare NaCN. De damp uit de indampstap wordt gecondenseerd en vormt de bulk van het afvalwater.

Centrifuge

Vrijkomende moederloog uit de centrifuges wordt in het proces hergebruikt, na aanzuring van de overmaat NaOH met HCN. Om te voorkomen dat het bijproduct natriumformiaat na veelvuldig hergebruik van de moederloog teveel toeneemt, wordt een deel van de moederloog gespuid naar de afvalwatertank.

Droging

Een klein deel van het water (ca 4% aanhangend vocht in de kristalbrij) verdampt in de droger en komt na condensatie grotendeels in de gaswassers in het afvalwater terecht.

Gaswassing

De drogerlucht bevat verontreinigingen en wordt gereinigd met gaswassers die koud demiwater als suppletiewater gebruiken opdat de emissiegrenzen van NaCN-stof, blauwzuur en ammoniak naar de atmosfeer worden gehandhaafd. Het gesuppleerde demiwater verlaat het proces evenzeer als afvalwater.

Tanks en buffervaten moeten kunnen ademen. De damp die hierbij vrijkomt, wordt in dezelfde gaswassers gezuiverd, waardoor blauwzuur en ammoniak in de afvalstroom eindigen.

Om het gebouw stofvrij te houden, zijn er afzuigpunten op plaatsen waar stof zou kunnen vrijkomen. Ook deze lucht wordt gezuiverd alvorens naar de buitenlucht te worden geblazen. Het aanwezige natriumcyanidestof eindigt in het afvalwater.

Omdat de afgasreiniging twee chemische stappen kent, bevat het afvalwater ook ammoniumsulfaat afkomstig van de behandeling met respectievelijk zwavelzuur en natronloog.

Afvalwater

Alle waterstromen inclusief spoelingen en moederloogspui eindigen in de afvalwatertank, van waaruit de stroom naar de ZAV wordt verpompt voor terugwinning van cyaniden.

Procesafvalwater DAB

In de DAB wordt water onder andere gebruikt voor de regeneratie van de katalysator (wassen met water, en re-activeren). Dit waswater wordt door middel van een combinatie van hydrocyclonen een set filters van vaste stof resten (nikkelhoudende katalysator) ontdaan. Vervolgens wordt deze stroom gevoed wordt aan een filmverdampster in de waswatersectie om de bruikbare organische componenten (DAB en PRD/ PRL) terug te winnen. De bodemstroom wordt afgevoerd naar het RaNi-riool DAB. Het resulterende afvalwater bevat naast organische verontreinigingen ook opgeloste nikkel, die niet in de filters afvangen wordt. Hieraan toegevoegd wordt het water van het vloerveld katregeneratie en het water uit de fakkeldrum en vacuüminstallatie van de 7400 sectie.

Een tweede rioolstreng komt vanuit de SN-sectie en de niet-katalysator houdende vloervelden samen met het Raney-Nikkel riool, direct voor de meetput. Deze bevat organische componenten (voornamelijk SN) vanuit de vacuüminstallatie.

De totale afvalwater stroom van de DAB-fabriek (35- 80 ton/h) loopt vanuit de opvangput van de DAB over naar het procesriool Noord, waar deze samen komt met het afvalwater van tankenpark ACN, de ACN-fabrieken en de ZAV en voor verwerking afgevoerd wordt via put 115-P-53 (met daarin meetpunt A90) naar de IAZI.

4.3. INTERNE RIOLERINGSSYSTEMEN

Voor de opvang en de verwerking van zowel afvalwater, spoelwater als eventuele lekvloeistoffen zijn de volgende interne riolsystemen beschikbaar in de ACN-fabrieken, de ZAV en de HCN-verwerkende bedrijven:

“Toxisch riool” ACN/HCN/ZAV

Proceswater en/of spoelwater dat uit apparaten wordt afgetapt en aanzienlijk verontreinigd is met ACN en/of HCN wordt via een gesloten leidingsysteem, het zogenaamde “toxisch riool”, naar de ondergrondse pompvaten "toxisch riool" geleid.

Pompvaten “toxisch riool”

Acrylonitril en blauwzuurhoudende was-, aftap- en spoelwater van scrubbers, kolommen, vaten en leidingen worden via gesloten leidingsystemen afgevoerd naar de ondergronds gelegen pompvaten van het zogenaamde “toxisch riool”. De inhoud van de fakkelvaten is cyaniderijk. Dit water wordt continu verpompt naar de pompvaten "toxisch riool". Vanuit deze pompvaten, worden deze vloeistoffen niveaugeregeld overgepompt naar de slopwater tanks MF286 of MF186 en van hieruit terug verwerkt in de productie-installatie.

“Toxisch riool” van de NaCN-bereiding

Via een gesloten leidingsysteem kan drainage van apparatuur naar een ondergronds gelegen opvangvat (inhoud 1 m³) plaatsvinden. Voor de vloeibare NaCN bereiding, geldt dat met een pomp de inhoud van hieruit in het procescircuit kan worden geretourneerd.

Vaste NaCN bereiding:

Bij de bereiding van vaste NaCN gaat het afvalwater van vloeren en vaten naar de afvalwatertank en vervolgens naar de afvalwaterkolom in de ZAV, opdat waardevolle cyaniden teruggewonnen kunnen worden.

Alle voornoemde "toxische" riolen zijn terugverwerkingssystemen en hebben geen verbinding met het reguliere riolsysteem van de Chemelot-locatie. De hierna genoemde riolen zijn rioleringsystemen welke wel aansluiting hebben met de riolsystemen van de locatie Chemelot. Deze zijn schematisch weergegeven in bijlage 7.

Intern procesriool ZA-olieverlading

Regenwater, mors- en lekvloeistoffen van de hieronder genoemde installatieonderdelen worden via leidingen en een afsluiterput afgevoerd naar de 'rioolopvangput ACH/verlading'. Van hieruit wordt dit afvalwater, na analyse en in overleg met de IAZI, via het procesriool Noord afgevoerd naar de IAZI.

De betreffende installatieonderdelen zijn:

- tankput ZAV-olietank T210;
- pompenplaat ZAV-olieverlading; - morsplaat ZAV-olieverlading.

Rioolopvangput tankenpark ACN

De rioolopvangput dient voor de opvang en het wegpompen van de volgende afvalwaterstromen:

1. de tankputaftappen;
2. het intern procesriool.

Het afvalwater van de rioolopvangput wordt via het procesriool Noord naar de IAZI verpompt.

ad 1. Tankputaftappen tankenpark ACN

Aan alle tankputten zitten afsluitbare aftappen. Wanneer ten gevolge van regenval de putten zich vullen met water, kan dit regenwater via de rioolopvangput worden geloosd.

Bij aftap van acrylonitrilhoudende mors- of lekvloeistof uit het tankenpark zal, afhankelijk van de hoeveelheid product, via de rioolopvangput worden geloosd of terugverwerkt in het ACN-proces.

ad 2. Intern procesriool ACN-fabrieken

Mors-, lek- en gering toxische spoelvroeststoffen van de installaties worden via morskanalen en het intern procesriool naar de riool-opvangput afgevoerd. Van hieruit kan lozing en eventueel terugverwerking plaatsvinden.

Opvangput ACN/ACH/acetoverlading

De opvangput verlading dient voor opvang en tijdelijk bufferen van mors- en lekvloeistof van de spoor- en autoverlading. Het verzamelde afvalwater wordt gecontroleerd, na monsternamen en analyse, geloosd via het procesriool Noord naar de IAZI. Indien nodig kan eventueel te sterk met acrylonitril verontreinigd afvalwater in de productie-installaties worden terugverwerkt door het te verpompen naar de rioolopvangput ACN.

Riolsysteem NaCN wagonverlading

De lekvloer van deze verlading is via een pijpleiding aangesloten op het procesriool Noord.

Riolsysteem NaCN autoverladingen

Eventueel gelekte vloeistof komt via de procesvloeren terecht in de ondergronds gelegen opvangbak met een inhoud van 4 m³. In deze opvangbak kunnen gecontroleerd de lekvloeistoffen afgelaten worden van het tankenpark (T106/107 en T193) van de NaCN-productie.

Na monsternamen en analyse wordt de waterstroom, in overleg met de IAZI, afgevoerd naar het procesriool. Verder is er nog een mogelijkheid tot destructie van aanwezige cyanide m.b.v. ferrosulfaat en natronloog, waarbij de natronloog in de opvangbak wordt gedoseerd.

Het ferrosulfaat wordt in zakken aangevoerd en in een vat met water opgelost tot een 10%-ige ferrosulfaatoplossing. Vanuit dit vat kan met een pomp de ferrosulfaatoplossing rechtstreeks aan het procesriool worden gedoseerd.

Rioolopvangput T309 ZAV

In deze opvang/verzamelput (inhoud 6 m³) komen o.a. terecht van de ZAV: de overlopen van vaten en tanks, vloeistof van pompvloeren en fabrieksgoten, verder diverse aftappen en incidenteel vuilcondensaat.

Afvoer vanuit put T309 kan plaatsvinden naar:

- rioolopvangput ACN-fabrieken voor afvoer naar de IAZI;
- opslagtank T301 voor interne terugverwerking.

Afvoer naar opslagtank T301 vindt incidenteel plaats.

Indien zich in het afvalwater zouten bevinden wordt dit gesignaleerd door een geleidbaarheidsmeting waarna het water voor recycling naar tank T301 wordt gepompt.

Put T306 ZAV

Al het schone water (condensaten etc.) van de ZAV stroomt in deze put en loopt over naar het procesriool Noord.

Spuitplaatsen

De uit te bouwen apparatuur wordt in de installatie in-line afgetapt, gespoeld en twee maal geloegd. Nadat de apparatuur is uitgebouwd vindt de verdere schoonmaak plaats op speciaal daarvoor ingerichte spuitplaatsen. De opgevangen vloeistof wordt geanalyseerd en vervolgens gecontroleerd afgetapt naar opvangput tankenpark ACN vanwaar het naar het procesriool wordt verpompt.

Raney-Nikkel riool (DAB)

Het Raney-Nikkel riool van de DAB voert proceswater vanuit nikkelhoudende installatiedelen af naar de rioolopvangput van de DAB (inclusief vloervelden van de katalysator regeneratie). Er is een tijdelijke tanktainer geplaatst om vaste nikkeldeeltjes te laten bezinken; in 2019 wordt deze tijdelijke tanktainer vervangen door een vaste bezinkput.

In deze rioolopvangput wordt hieraan toegevoegd het water uit de fakkeldrum en vacuüminstallatie.

De resulterende afvalwaterstroom van de DAB-fabriek (35-80 ton/h) loopt vanuit opvangput DAB over naar het procesriool Noord, waar deze samenkomt met het afvalwater van tankenpark ACN, de ACN-fabrieken en de ZAV en voor verwerking afgevoerd wordt via put 115-P-53 (met daarin meetpunt A90) naar de IAZI.

DAB-riool

Hemelwater en het water dat vrijkomt bij schoonmaakwerkzaamheden bij de DAB-fabriek stroomt naar de opvangput DAB, vanwaar het overloopt naar het procesriool Noord.

Schoonwaterriool Noord

Hemelwater, spui van de koelwerken, en sanitair water worden afgevoerd via schoonwater riolen (Noord riool en Noord-noord riool). Dit water wordt gebufferd en wordt verwerkt in de IAZI.

4.4. SITUERING LOZINGSPUNTEN

De afvoer van het afvalwater van de ACN-fabrieken de ZAV en de HCN-verwerkende fabrieken naar de IAZI kan afhankelijk van de aard van het afvalwater via de volgende twee riolen plaatsvinden:

1. regenwaterriool Noord;
2. procesriool Noord.

ad 1. Regenwaterriool Noord

Het schoonwaterriool Noord is een centrale voorziening waarop huishoudelijk afvalwater, de afwatering van dakgoten, wegen en niet-bebouwde terreingedeelten, kantoren, meetkamers en koelwaterspuien zijn aangesloten. Deze afvalwaterstroom is niet of nauwelijks met chemische stoffen verontreinigd.

ad 2. Procesriool Noord

Via het 'gesloten' procesriool Noord wordt afvalwater van de procesinstallaties naar de IAZI afgevoerd.

4.5. MILIEURISICO'S

Op grond van het Besluit Risico's Zware Ongevallen 2015, is een inrichting aangewezen voor het opstellen van een rapport inzake de risico's voor het milieu. Het betreft de risico's voor het oppervlaktewater van activiteiten welke bij een calamiteit schadelijk kunnen zijn voor het milieu.

Met het computerprogramma PROTEUS 3.3 zijn de restrisico's berekend voor het oppervlaktewater. Het merendeel van de scenario's met risico voor het oppervlaktewater liggen in het verwaarloosbaar gebied en zijn niet nader benoemd. Er zijn enkele scenario's naar voren gekomen met een berekend acceptabel risico. E.e.a. is in onderstaande tabel weergegeven. De bijkomende kans van optreden is nihil namelijk $< 10^{-8}$. De rapportage is als bijlage 4 opgenomen.

4.6. MEET- EN CONTROLEPROGRAMMA

De volgende afvalwaterstromen worden periodiek geanalyseerd:

a. Het water afkomstig van de koelkolom (ACN), de ZAV en de vaste NaCN-fabriek wordt gezuiverd in de afvalwaterkolommen. Een monster van het water uit de afvalwaterkolommen wordt geanalyseerd op ACN.

De volgende afvalwaterstromen worden dagelijks geanalyseerd:

Het water uit de afvalwaterkolom wordt samengevoegd met overige waterstromen en via het procesriool Noord afgevoerd naar de IAZI. Dit wordt in put A90 bemonsterd op ZZS stoffen, CZV, Kj-N en totaal cyanide. In bijlagen 7 en 8 is de ligging van het monsternamepunt van de ACN-fabrieken 115-P-53 (Put A90) weergegeven. Tevens is ter controle van cyanide lozingen een online cyanide monitor geïnstalleerd.

De volgende afvalwaterstromen worden incidenteel bemonsterd:

b. In geval de opvangput van de ACN/ACH-verlading bijna vol is, wordt de inhoud bemonsterd op totaal cyanide en vervolgens gecontroleerd afgelaten naar het procesriool Noord.

c. In geval de opvangput van de NaCN bijna vol is, wordt de inhoud bemonsterd op totaal cyanide en vervolgens gecontroleerd afgelaten naar het procesriool Noord.

Ten behoeve van de controle van de molybdeen- en nikkellozingsnorm wordt onderstaande periodieke analyse uitgevoerd:

d. Per maand wordt gedurende één week het afvalwater op molybdeen en nikkel bemonsterd vanuit put A90:

1. Gedurende deze week wordt dagelijks een volumeproportioneel opbouwmonster genomen, dat door het lab wordt geanalyseerd op genoemde componenten. Op basis hiervan wordt de dagvracht per component bepaald.
2. Na 7 dagen wordt, op basis van deze dagvrachten, de weekvracht per component bepaald. Deze worden aan het Waterschap Limburg gerapporteerd.

e. De afvalwaterleiding van de ACN-afvalwaterkolommen naar de berging kan op verzoek van de IAZI door AnQore in en uit bedrijf genomen als de bedrijfsvoering van de IAZI hierom vraagt. Er wordt dan geanalyseerd op ZZS, CZV en KjN. Als de leiding in bedrijf is ten tijde van meetweek van A90, dan wordt het steekmonster ook geanalyseerd op Ni en Mo.

Ammoniumsulfaat (ZA) wordt van afvalwater afgescheiden in het proces, waarbij het ZA-gehalte in het afvalwater bewaakt wordt door middel van geleidbaarheidsmetingen in de rioolput T309 bij de ZAV.

5. HUIDIGE SITUATIE T.O.V. BBT

5.1. ALGEMEEN

Er is op het thema (afval)water aan de volgende BREF's getoetst:

- Common Waste Water (CWW) and Waste Gas (WG) Treatment
- Large Volume Organic Chemicals (LVOC: ACN-proces)
- Large Volume Organic Chemicals (LVOC: ACH-proces):
- Industrial Cooling Systems (ICS: ACN koelwerken):
- Industrial Cooling Systems (ICS: DAB koelwerk):
- Specialty Inorganic Chemicals (SIC: NaCN-proces)

De conclusie is dat in de uitgevoerde BREF-toetsingen voldaan wordt aan de Best Available Techniques (BAT, Nederlands: BBT). Gedetailleerde informatie per BREF-toetsing op het geselecteerde thema (afval)water is aanwezig in de bijgevoegde bijlagen 8A t/m 8D.

Er is in de huidige situatie sprake van gescheiden rioolssystemen ten behoeve van het proceswater en het hemelwater. Voor toxische stoffen is er binnen ACN 1 en 2 voor onder andere het aftappen en spoelen van apparatuur een aparte gesloten terugverwerking met leidingenstelsel: het zogenaamde tox-systeem. In het proces worden in de afvalwaterkolom koolwaterstoffen uit het afvalwater gestript, waarna dit afvalwater via de IAZI wordt verwerkt. Ontgifting van calamiteuze cyanide-lozingen met behulp van ijzersulfaat is hierbij mogelijk. In de rioolopvangput tankenpark ACN wordt grofvuil afgevangen met behulp een zelfreinigend zeef.

Ammoniumsulfaat (ZA) wordt van afvalwater afgescheiden in het proces, waarbij het ZA-gehalte in het afvalwater bewaakt wordt door middel van geleidbaarheidsmetingen in de rioolput T309 bij de ZAV.

5.2. MOLYBDEEN EN NIKKEL HOUDEND AFVALWATER

In het ACN-proces worden nikkel en molybdeen (afkomstig uit de fluïdbed katalysator) allereerst van de proceslucht gescheiden middels cycloontechnologie. Vervolgens worden deze fijne katalysatordeeltjes in de koelkolom uitgewassen, samen met de zwavelzure ammoniak. In de ZAV vindt vervolgens opwerking van de ZA plaats, waarbij tevens ZA-olie ontstaat. Bij het afscheiden van ZA (moederloog) en olie wordt gebruik gemaakt van fasescheiding en druppelvangers waarbij nikkel en molybdeen zich preferent in de olie bevinden. Het vangstrendement van deze technieken is niet volledig, waardoor restemissie ontstaat.

Voor waterhoudende (ACN) stromen welke beperkte hoeveelheden molybdeen bevatten zijn in het verleden diverse technieken onderzocht door DSM Research (april 1998). Onderzoek heeft uitgewezen dat het verwijderen van molybdeen en nikkel uit het afvalwater van de ACN fabrieken niet mogelijk is vanwege de relatief lage concentratie in het afvalwater en vanwege de aanwezigheid van relatief grote hoeveelheden overige stoffen welke opgelost in het afvalwater aanwezig zijn.

Door DSM R&D is in 2014 via metingen in de fabriek een massabalans opgesteld voor nikkel en molybdeen (rapport september 2014). De restemissie nikkel is in opgeloste vorm aanwezig en stabiel. Het ACN-proces draagt op jaarbasis ca. 50% bij in de restemissie nikkel binnen het totale ACN-cluster.

In het verleden is een aanvullend rapport geschreven door DSM Research (ACES, februari 2008) op het gebied van technologische opties voor metaal-verwijdering uit ACN-afvalwater. Dit rapport behandelt alle metalen aanwezig in de ACN-katalysator, dat het rapport ook bruikbaar is voor uitspraken rondom DAB-afvalwater.

In het DAB-proces worden nikkelhoudende stromen (afkomstig van de Raney-nikkel Katalysator) ingedikt middels cycloontechnologie en bezinking gelijk aan de huidige situatie. Additioneel zullen vaste katalysator resten uit de afvalstroom worden verwijderd middels de vaste stof filters en afgevoerd worden voor herverwerking. Tevens is een tijdelijke bezink tanktainer geplaatst welke in 2019 vervangen wordt door een vaste bezinkput.

De van vaste nikkel resten gezuiverde stroom bevat nagenoeg alleen nog opgeloste nikkel en is aangesloten op de DAB riool opvangput van waaruit de stroom overloopt op procesriool Noord en via rioolput A90 naar IAZI wordt afgevoerd.

Door het plaatsen van de vaste stof filters in het DAB proces is de nikkel emissie vanuit de DAB fabriek sterk gereduceerd. Rekening houdend met een capaciteitstoename naar 20 kton/jaar 100% DAB is de verwachting dat het plaatsen van de vaste stof filters in het nikkelhoudende afvalwater stroom de nikkel restemissie van de DAB fabriek halveert, ondanks de verhoogde capaciteit.

5.3 Plan van Aanpak ZZS en ABM-2016 A-stoffen

Uitgangspunt voor het plan van aanpak dient een aanpak aan de bron te zijn. Zie bijlage 11 en 12 voor het plan van aanpak ZZS en A stoffen. Echter daar moet meteen de kanttekening bij geplaatst worden dat bronaanpak uiteindelijk ook een grens heeft waar beneden niet meer verder kan worden gereduceerd of geoptimaliseerd.

De huidige situatie in de ACN-fabrieken is als volgt. In de reactoren van de ACN1/2 installatie worden de grondstoffen middels een katalysator omgezet tot het hoofdproduct, acrylonitril, het gewenste nevenproduct, blauwzuur, en een aantal ongewenste bijproducten, welke uiteindelijk in afvalstromen terecht komen. Bronaanpak betekent dat het maximale dient te worden gedaan om zo weinig mogelijk ongewenste bijproducten te vormen. Daartoe hebben we momenteel de beste commercieel beschikbare katalysator voor propeen ammoxidatie ingezet. Deze katalysator geeft de meest optimale conversie en selectiviteit naar acrylonitril en blauwzuur, en dus de minste hoeveelheid ongewenste bijproducten.

In de winning- en zuivering-secties is het rendement op ACN > 99%. Dit zeer hoge rendement realiseren vanwege de hoge mate van procesintegratie. Een belangrijk procesonderdeel hierbij is de ZA-verwerking. Alle lichtkokende componenten, zoals ACN, HCN en Acetonitril worden naar het ACN-proces teruggevoerd via de terugwinning van de condensaatstromen van de ZAV. Voor de hoger kokende componenten geldt dat het merendeel naar de ZA-olie gaat. Dit is een organische reststroom die extern als brandstof wordt ingezet met warmteterugwinning. Het rendement is afhankelijk van de specifieke component > 70% tot >90%. Het is bekend dat een mate van entrainment optreedt bij het verlies van hoger kokende componenten naar het afvalwater. Daarom wordt voor de ZAV onderzocht of entrainment kan worden geminimaliseerd.

In het productieproces worden in de afvalwaterkolommen koolwaterstoffen uit het afvalwater gestript, waarna dit afvalwater via de IAZI wordt verwerkt. Het verwijderingsrendement van de afvalwaterkolommen bedraagt t.a.v. ACN > 99 % en t.a.v. HCN/Acetonitril > 90%.

Daarnaast is het zaak om het proces dusdanig te sturen qua operating window (temperaturen, drukken, flows, concentraties), dat ook vanuit de proces operatie de hoeveelheid bijproducten minimaal gehouden wordt. Dit geldt met name voor de reactoren en de scheidingskolommen. De afgelopen jaren is door continue aandacht en verbetering in de procesvoering het optimum bereikt. Daartoe hebben we een procesmodel draaien dat dagelijks berekent hoe je optimaal kunt produceren met een maximum aan gewenst product, minimum gebruik aan grondstoffen en energie, en een minimum aan afvalstoffen. Middels metingen van de gasstromen uit de absorbeurs wordt ook fysiek gecontroleerd hoeveel van welke producten wordt geproduceerd. Wat ook bekeken is, of het mogelijk is in deze context om specifieke bijproducten verder te reduceren. Daaruit blijkt dat als het ene ZZS of A-stof bijproduct verder wordt geminimaliseerd, er andere ZZS of A-stof bijproducten zijn die dan meer dan evenredig omhooggaan. Middels bovenstaande methodes werken we dagelijks aan de procesoptimalisatie. Tenslotte hebben we checks op de kwaliteit van ons afvalwater uit het proces middels metingen van ZZS stoffen, Kjeldahl stikstof, CZV (analyse van opbouwmonsters) en een continue totaal cyanide meting met hoge concentratie alarmering.

Bovenstaande bron aanpak / minimalisatie geldt voor de ZZS en A-stoffen: acrylonitril, cyanide, oxazool, pyrazool, maleimide, acrylamide, acetaldehyde, pyrazoolacrylonitril, pyrazoolacrylamide, phtalonitril, pyrazoolpropionitril, pyrazoolpropanoic acid, acroleine, succinonitril, cyanopropanal, cyanopropanalcyanohydrin, acroleinecyanohydrin, acetoncyanohydrin, propanalcyanohydrin,

acetaldehydecyanohydrin, formaldehydecyanohydrin, 3-pyrazoolpropanal, pyrazoolpropanalcyanohydrin en pyrazoolacroleincyanohydrin.

De BBT, die in staat is om het complete gamma aan ZZS en A-stoffen te reduceren is een biologische zuivering. Immers deze techniek is universeel geschikt voor alle genoemde bijproducten en leidt voor al deze producten tot de laagst mogelijke concentraties. Daarnaast is zo'n techniek zeer energie efficiënt, omdat niet grote hoeveelheden water hoeven te worden verdampt. Echter we hebben reeds een dergelijke nageschakelde techniek in de vorm van de IAZI (Integrale Afvalwater Zuivering Installatie) op Chemelot. De IAZI wordt in bijlage 9A (BREF Common Waste Water) getoetst; de component nikkel wordt beschreven onder de BBT nummers 7, en en 12. In 2018 is gemeten dat de ACN concentratie in het IAZI effluent minder is dan 0.05 µg/l en de acrylamide concentratie minder is dan 5 µg/l, waarmee aangetoond is dat de IAZI geschikt is om deze ZZS-stoffen te verwijderen. Op laboratoriumschaal is aangetoond dat pyrazool tot 40 kg/h afgebroken kan worden tot een concentratie kleiner dan 10 µg/l.

T.a.v. de pyrazool is er een leiding gelegd van de ZAV afvalwaterkolom naar berging B van de IAZI. Deze leiding naar de berging hebben tot doel om in geval van – op locatieniveau – afwijkende omstandigheden in de aanvoer van afvalwaterstromen naar de IAZI, de toevoer van pyrazool en volgproducten houdende afvalwaterstromen naar de IAZI tijdelijk te bufferen en deze later alsnog gecontroleerd en volledig te kunnen converteren in de IAZI.

Naast de ZZS en A-stoffen welke via bovenstaande methode zijn geoptimaliseerd, is er een specifieke stof welke niet onder bovenstaande beschouwing valt. Dat is nikkel.

Nikkel komt op twee manieren in het afvalwater terecht:

- Uit de DAB fabriek
- Uit de ACN1/2 fabriek

Bij de DAB-fabriek is in 2017 een verbetering doorgevoerd. T.a.v. nikkel zijn er bij de expansie van de DAB kat-filters geplaatst. Zie ook paragraaf 6. Per 1 januari 2018 is de vergunde weekvracht dan ook verlaagd van 20 naar 15 kg/week. Vanaf december 2017 zijn er een aantal overschrijdingen geweest in de dagvracht van nikkel. Initieel werd gedacht aan kinderziektes, maar er blijken fundamentele problemen op te treden.

- In 2018 is een bezinkmogelijkheid (middels tanktainer) toegevoegd aan het proces om extra scheiding te bewerkstelligen. Deze tijdelijke maatregel is permanent gemaakt.
- Het vangstrendement van de vaste stofscheiding verbeterd door een aantal zaken aan te pakken.
 - o Verbetering van de efficiency en optimalisatie van de bedrijfsvoering van de hydrocyclonen.
 - o Verhoging van de betrouwbaarheid van de filterinstallatie, door de verstoppingen te voorkomen. De bedrijfstijd en het vangstrendement van de filters gaan hiermee omhoog.

In het ACN-proces worden nikkel en molybdeen (afkomstig uit de fluïdbed katalysator) allereerst van de proceslucht gescheiden middels cycloontechnologie. Vervolgens worden deze fijne katalysatordeeltjes in de koelkolom uitgewassen, samen met de zwavelzure ammoniak. In de ZAV vindt vervolgens opwerking van de ZA plaats, waarbij tevens ZA-olie ontstaat. Bij het afscheiden van ZA (moederloog) en olie wordt gebruik gemaakt van fasescheiding en druppelvangs waarbij nikkel en molybdeen zich preferent in de olie bevinden. Het vangstrendement van deze technieken is niet volledig, waardoor restemissie ontstaat.

Ter reductie van de lozing van de ZZS-component Nikkel wordt een extra bronmaatregel voorzien, namelijk het verminderen van de entrainment van de kristallisatoren in de ZAV; van meerdere oplossingen wordt de technische haikbaarheid thans onderzocht.

Naast stoffen in de ACN fabrieken worden er ook specifieke stoffen in de DAB fabriek geproduceerd. De DAB-bijproducten zijn succinonitril, 3-pyrrolidinepropionitril en 1,2,4 tricyanobutaan.

Succinonitril is het gewenste tussenproduct in de reactie van ACN en HCN. De procesvoering in de SN-sectie is gericht op het verkrijgen van een zo hoog mogelijke efficiëntie m.b.t. het maken van SN, en

het verwerken tot DAB. De lozingsrelevante parameters hierbij zijn de verhouding katalysator / reactanten en de temperatuur- en druk-instellingen in de reactor en de zuiveringskolommen.

1,2,4 tricyanobutaan is een ongewenst bijproduct dat wordt gevormd in de SN sectie. Deze stof wordt afgescheiden in de SN-heavies kolom, en wordt afgevoerd via de bodemspuistroom naar tanktainers. Deze worden extern verwerkt (verbranding met warmteterugwinning). De lozingsrelevante parameters zijn de temperatuur- en drukinstellingen in de heavies-kolom.

3-pyrrolidinepropionitril wordt gevormd in het rioolsysteem zelf, waarin de afgasstromen van de SN sectie en de DAB sectie bij elkaar komen. 3-(pyrrolidine)-propionitril is een additie product van PRD met ACN. De ondubbelzinnige naam is echter 3-(1-pyrrolidiny)-propionitril, want de N van de PRD reageert met de achterste C van ACN. Voor ACN geldt als lozingsrelevante parameter de instellingen van de SN-lights kolom en de temperatuur van de condensor. Voor PRD zijn de temperaturen in de C7408 (PRD-kolom) van belang. In deze laatste wordt het gehalte PRD in de bodemstroom gecontroleerd en beheerst. De topstroom wordt in tanktainers opgevangen en afgevoerd.

De behandeling van koelwater van ACN1/2 en de DAB is uitbesteed aan een externe firma. De automatische dosering van Gengard GN7300, Gengard GN7004, H₂SO₄ en chloorbleekloog gebeurt aan de hand van lozingsrelevante metingen zoals ortho-fosfaat, polymeer, pH en chlorine. Op basis van het verschil in geleidbaarheid van kanaalwater en koelwater en het kanaalwaterdebiet, wordt de indikking (spui) geregeld. D.m.v. secondary containment wordt voorkomen dat de conditioneringsmiddelen ongecontroleerd naar het procesriool kunnen lekken.

Ammoniumsulfaat (ZA) wordt van het afvalwater gescheiden in het proces, waarbij het ZA-gehalte in het afvalwater bewaakt wordt d.m.v. geleidbaarheidsmetingen in de rioolput T309 bij de fabriek.

5.4 Plan van Aanpak Totaal Cyanide

Bij de winning van acrylonitril en blauwzuur wordt zoveel mogelijk gestuurd op maximale terugwinning van deze producten. Dit is niet alleen van economisch belang; ook vanuit milieuoogpunt wordt nagestreefd dat zo weinig mogelijk van de producten via de afvalstromen in het milieu terecht komen. De laatste schakel in dit proces vormt de Integrale Afvalwater Zuivering Installatie (IAZI). Middels biologische omzetting wordt alle chemische restverontreiniging nagenoeg volledig geconverteerd. Volgens eigen ervaring en ook in de openbare literatuur wordt deze ultieme vorm van afvalverwerking gekenmerkt en omschreven als de Best Beschikbare Technologie (BBT). Ondanks de toepassing van deze technologie als finale zuiveringsstap, is de restconcentratie van 'totaal cyanide' in het effluent van de IAZI zodanig dat deze bijdraagt aan een overschrijding van de milieukwaliteitsnorm. Om deze reden is een plan van aanpak gemaakt om te onderzoeken welke de mogelijkheden zijn om hierin een verbeterstap te maken.

In bijgevoegde bijlage 13 is de status van het cyanide emissie-minimalisatieplan gegeven. De geplande nieuwe afvalwaterkolom (2023, zie toekomstige ontwikkelingen) zal leiden tot een reductie van 17.4 ton cyanide per jaar.

6. GENOMEN MAATREGELEN EN TOEKOMSTIGE ONTWIKKELINGEN

• Genomen maatregelen

De nikkelreductie vormt al enige tijd een aandachtspunt voor de ACN-fabrieken, omdat nikkel als prioritaire stof is aangemerkt. In 2005 respectievelijk 2007 is de nikkel bevattende katalysator welke gebruikt wordt in de ACN1/2 fluïdbed reactor gewisseld met een katalysator welke een hoger rendement geeft en lagere lozing van nikkel tot gevolg heeft.

Verder is door aanpassingen aan de cyclonen de katalysatorafscheiding verbeterd, waardoor er een kleinere emissie van katalysator naar het afvalwater is (aanpak aan de bron). Niet afgevangen katalysatordeeltjes komen uiteindelijk in de ZAV terecht. In de ZAV-fabriek zijn aanpassingen aan de

druppelvangers gerealiseerd waardoor entrainment van onder andere katalysatordeeltjes wordt geminimaliseerd waardoor deze niet via de ZAV in het riool naar de IAZI terechtkomen.

Ook door het verlagen van de spoelactiviteiten in de DAB-fabriek en het verbeteren van procedures en preventieve werkzaamheden aan de opvang- en bezinkputten is een verdere verlaging van de nikkelemisies bereikt.

Uit onderzoek in het verleden naar een ander type (nikkel-arme) katalysator voor de DAB-fabriek is gebleken dat vervanging vanuit milieutechnisch oogpunt ongunstig is. De beoogde katalysator bevat grote hoeveelheden kobalt. Nikkelemisies zouden derhalve worden vervangen door kobaltmissies. Dit is een ongewenste situatie en het project is dan ook gestopt.

In besluit Waterwet Vergunning IAZI (kenmerk: 2015.0122) zijn in artikel 20 de nikkel lozingsnormen ter plekke van de AE90 put weergegeven; vanaf 2018: 15 kg/week.

Er is een maatregel opgenomen om de entrainment van vloeistof (en daarmee molybdeen en nikkel) in de ammoniumsulfaat plant (ZAV) te verminderen.

- Vervangen van inhibitor HQ door een beter alternatief
De huidige inhibitor HQ wordt als vast stof aangevoerd en ter plaatse opgelost in acrylonitril. Door het vervangen van de HQ door een inhibitor waarin HQ is opgelost, wordt de emissie naar lucht tijdens het aanmaken vermeden. Door de voorgenomen verandering ontstaat mogelijke een geringe reguliere emissie die getoetst is door de IAZI.
- In 2019 is de tijdelijke tanktainer van de DAB-fabriek, vervangen door een vaste bezinkput.
- Het nikkelfilter in het DAB-proces is in een andere processtroom geplaatst, waardoor het verwijderingsrendement sterk is toegenomen.
- In 2020 is verdere inspanning verricht om analysemethoden te ontwikkelen om lage concentraties van de ZZS en Drinkwatercomponenten in het effluent van de IAZI te detecteren. Dit onderzoek zal de komende jaren doorlopen.
- In 2023 wordt een nieuwe afvalwaterkolom in de ZAV geplaatst (ZAV afvalwaterkolom) en de bestaande afvalwaterkolommen ASx02A/B gecombineerd tot een afvalwater kolom ASx02B, waardoor het verwijderingsrendement van nitrilen stijgt en tegelijkertijd energie wordt bespaard.