

For business enquiries:

Neckarweg 5, 3198 LJ Europoort-Rotterdam
P.O. Box 1334, 3180 AH Rozenburg ZH
The Netherlands
Tel: +31 (0)181 240150

Vergunningaanvraag

1. Toepassing Dissolved Air Flotation (DAF) unit en hulpstoffen in de waterzuivering.
2. Toepassing fijn bellen systeem in de bioloog van de waterzuivering
3. Wijziging analysemethode onopgelost bestanddelen
4. [Vervanging hulpstof ZETAG 9048FS door ReynFloc 390](#)

1 Aanleiding

Recentelijk is een aantal bijzondere voorvallen voorgevallen in de waterzuivering van VPR waarbij de VRG-10 (voortschrijdend rekenkundig gemiddelde over 10 monsters) vergunningswaarden voor Chemisch Zuurstof Verbruik (CZV) en Stikstof Kjeldahl (N-kj), zoals opgenomen in de waterwetvergunning van VPR Energy, zijn overschreden. Naar aanleiding daarvan heeft VPR een test uitgevoerd met een DAF-unit en flocculant en coagulant hulpstoffen (zie ook de evaluatiememo gestuurd naar RWS in bijlage [7]). Dit systeem wordt ingezet om het tank drainwater te ontdoen van geëmulgeerde olie en vaste delen alvorens het water in T-555 wordt gebracht bij de andere afvalwaterstromen van de raffinaderij van VPR. Het tank drainwater is afkomstig van de tanks waarin de grondstoffen en producten van VPR in zijn opgeslagen (zie voorschrift 1, lid 2 van de waterwetvergunning van VPR, RWS-2013/27595 d.d. 29 mei 2013).

Daarnaast heeft VPR een van de tanks van de bioloog voorzien van een fijn bellen systeem.

In deze memo worden de aanpassingen aan de waterzuivering aangevraagd aan de waterbeheerder, Rijkswaterstaat, om de wijzigingen zodoende definitief te maken en te legaliseren.

2 Aangevraagde veranderingen, doel en toepassing**2.1 DAF-unit**

De dissolved air flotation unit werkt door middel van het oplossen van lucht onder druk in het afvalwater, om het vervolgens door aflaten van de druk te laten vrijkomen in fijne bellen. De fijne bellen nemen olie en vaste bestanddelen mee naar boven en worden daar afgeschuimd en weggevoerd. Een schematisch overzicht van de unit is opgenomen in bijlage [1].

Doel van het de unit is het verlagen van het gehalte aan geëmulgeerde en opgeloste olie uit de waterstroom om de CZV-belasting op de biologie van de waterzuivering te verlagen. De hulpstoffen verhogen de effectiviteit van de DAF-unit.

2.2 Hulpstoffen

Om de afscheiding van olie en vaste bestanddelen te verbeteren worden een coagulant en een flocculant toegevoegd. Het doel van de coagulant is het neutraliseren van de elektrische lading van de deeltjes in de waterstroom zodat ze elkaar niet afstoten en iets grotere deeltjes gaan vormen. Het doel van de flocculant is het verder vergroten van de deeltjes in de waterstroom zodat een soort vlokken ontstaan die groot genoeg zijn om door de luchtbellen omhoog gedreven te worden.

De natronloog dient voor het neutraliseren van de zure ReynPac oplossing. Hiermee wordt voorkomen dat zuur water naar de bioloog gaat. Ook heeft de pH neutralisatie een rol in het coagulatieproces.

In onderstaande tabel zijn de aangevraagde hulpstoffen weergegeven.

Hulpstof	Doel	Dosering	Geschat verbruik	Aangevraagd verbruik
ReynPac 110	Coagulant	700 vppm	5 liter/uur (tijdens operatie van de DAF)	7 m ³ /jaar
ReynFloc 228	Flocculant	23 vppm	115 liter/uur (0.15% verdunning, tijdens operatie van de DAF)	2,3 m ³ /jaar (onverdund product)
Natronloog (NaOH, 20%)	pH neutralisatie	0.18 v%	14 liter/uur (tijdens operatie van de DAF)	20 m ³ /jaar

2.2.1 ABM Classificatie

In onderstaande tabel is de ABM-classificatie van beide hulpstoffen weergegeven, alsmede de reden waarom deze stoffen in betreffende klasse vallen.

Hulpstof	Constituenten	ABM-klasse (2016)	Reden
ReynPac 110	Polyaluminiumchloride	A(4)	Geclassificeerd als pZZS Afbreekbaarheid onbekend. EC50 98 mg/l, LC50 >1000 mg/l Geen detail informatie over oplosbaarheid en log Kow / BCF.
ReynFloc 228	- Niet-ionogene oppervlakte actieve stoffen (anionogene polyacrylamide) - Koolwaterstoffen, C11-C14, n-alkanen, iso-alkanen, cycloalkanen, <2% aromatische koolwaterstoffen	(11)B ¹	Geen ZZS De oppervlakte actieve stof(fen) in dit preparaat voldoet(n) aan de criteria voor biologische afbreekbaarheid vastgelegd in Verordening (EG) nr. 648/2004 betreffende detergentia. ² EC50 10-100 mg/l, LC50 1-10 mg/l. Log Kow <4 ³
Natronloog (NaOH, 20%)	Natriumhydroxide, waterige oplossing	B(3)	

¹ABM2000-Classificatie volgens de MSDS van de leverancier -> B(5) volgens ABM2016

²Gegevens ter ondersteuning van deze bewering worden ter beschikking van de bevoegde autoriteiten van de lidstaten gehouden en zullen aan hen beschikbaar worden gesteld na een rechtstreeks verzoek of op verzoek van een producent van detergentia (informatie op de MSDS van de leverancier).

³ECHA, Institute for Health and Consumer Protection, European Union Risk Assessment Report on acrylamide, ISBN 92-894-1250-X

De MSDS bladen van de hulpstoffen zijn bijgevoegd als bijlage bij deze aanvraag (bijlage [2, 3, 8]).

2.3 Fijn bellen systeem

VPR heeft een van de tanks van de bioloog voorzien van een fijn bellen systeem om de overdracht van zuurstof naar het water en naar de bacteriën te verbeteren en daarmee de omzetting van CZV/N-kj te verbeteren. Het systeem bestaat uit een header op de bodem van de tank met aftakkingen aan beide zijden voorzien van kleine openingen.

2.4 Analysemethode onopgeloste bestanddelen

Voor de analyse van onopgeloste bestanddelen in het effluent zal het extern laboratorium overgaan op EN 872 (in plaats van NEN 6621). De NEN 872 methode is de best beschikbare techniek conform de BREF Afgas- en Afvalwaterbehandeling (Sectie 4.2, BAT4, p. 544).

2.5 Vervanging ZETAG 9048FS door ReynFloc 390

In de slibcentrifuge van VPR wordt de hulpstof ZETAG 9048FS toegepast om het slib te binden ontwatering te verbeteren. Met als doel om een steekvast residu over te houden dat wordt afgevoerd naar een afvalverwerker. In oktober 2020 heeft VPR een test aangevraagd voor toepassing van ReynFloc 390 als vervanger van ZETAG 9048FS. Deze testaanvraag is goedgekeurd op 23 oktober 2020 (kenmerk RWSZ2020-00015824).

Uit de test is gebleken dat met een lagere dosering met ReynFloc 390 een beter ontwateringsresultaat kan worden behaald. Het droge stofgehalte van het ontwaterde slib is gestegen van ca. 16% naar 18%.

De hulpstoffen zijn vergelijkbaar in samenstelling en gevaareigenschappen. Beide zijn emulsies van kationisch polyacrylamide. De MSDS van ReynFloc 390 is bijgevoegd in het OLO.

In onderstaande tabel is het verbruik van de aangevraagde hulpstof weergegeven.

Hulpstof	Doel	Dosering	Geschat verbruik	Aangevraagd verbruik
ReynPac 390	Waterbehandelingmiddel, ontwatering van bioslib.	1.3 ml/l	0.65 liter/uur	6 m ³ /jaar

2.5.1 ABM-classificatie

In onderstaande tabel is de ABM-classificatie van de hulpstof weergegeven, alsmede de reden waarom de stof in betreffende klasse valt.

Hulpstof	Constituenten	ABM-klasse (2016)	Reden
ReynPac 390	- Kationisch polyacrylamidepolymeer, in emulsie - Koolwaterstoffen, C12-C15, n-alkanen, iso-alkanen, cycloalkanen, <2% aromatische koolwaterstoffen - Koolwaterstoffen, C13-C15, n-alkanen, iso-alkanen, cycloalkanen, <2% aromatische koolwaterstoffen - Koolwaterstoffen, C13-C16, n-alkanen, iso-alkanen, cycloalkanen, <0.03% aromatische koolwaterstoffen - Citroenzuur - Alcoholen, C10-16, geëthoxyleerd - Alcoholen, C12-14, geëthoxyleerd	B(4) ⁴	Geen (p)ZZS De oppervlakte actieve stof(fen) in dit preparaat voldoet(n) aan de criteria voor biologische afbreekbaarheid vastgelegd in Verordening (EG) nr. 648/2004 betreffende detergentia.⁴ EC50/48h: 10-100 mg/l, LC50/96h: 1-10 mg/l. Log Kow <4⁵

⁴Gegevens ter ondersteuning van deze bewering worden ter beschikking van de bevoegde autoriteiten van de lidstaten gehouden en zullen aan hen beschikbaar worden gesteld na een rechtstreeks verzoek of op verzoek van een producent van detergentia (informatie op de MSDS van de leverancier).

⁵ECHA, Institute for Health and Consumer Protection, European Union Risk Assessment Report on acrylamide, ISBN 92-894-1250-X

3 Beoordeling van het effect op de afvalwatersamenstelling en toetsing aan BBT

3.1 DAF-unit

In de BREF-raffinaderijen (sectie 4.24.4.2) wordt de DAF-unit als tweede stap in het waterzuiveringsproces genoemd, na de afscheiding van vrije olie. Ook de BREF Afvalwater en Afgasbehandeling wordt de DAF-unit als BBT genoemd (sectie 3.3.2.3.3.5). In beide BREFs wordt ook de toepassing van coagulant en flocculant als noodzakelijk genoemd om de oliedeeltjes en kleine vaste deeltjes (eventueel in emulsie) te verwijderen die door de olie/waterscheider niet afgevangen zijn. Daarnaast wordt de toepassing van pH correctie genoemd om de flocculatie te verbeteren. Dat wordt bij VPR ook toegepast in de vorm van natronloog injectie. Dit omdat de coagulant (poly aluminiumchloride) zuur is (pH 1). In de BREF Afvalwater en Afgasbehandeling wordt poly aluminiumchloride expliciet genoemd als veel toegepaste coagulant.

Toepassing van de DAF, inclusief coagulant en flocculant verlaagd en stabiliseert de CVZ-belasting van de bioloog en voorkomt opzamelen van vaste stof in de tanks van de bioloog.

3.2 Hulpstoffen

De coagulant ReynPac 110 en flocculant ReynFloc 280 worden door middel van een geregelde pomp gedoseerd in de afvalwaterstroom. De dosering wordt automatisch geregeld op het afvalwaterdebiet over de DAF-unit. Hierdoor wordt overdosering voorkomen. Beide stoffen zijn slecht oplosbaar in water waardoor ze makkelijk uit de waterfase verwijderd worden. In geval van overdosering is doorslag via het effluent van de DAF-unit niet heel waarschijnlijk. Mocht dit toch optreden dan komt het met de waterstroom in de tank T-555 met de andere afvalwaterstromen. In T-555 of in de tanks van de biologie zal het binden aan de daarin aanwezige vaste deeltjes en via de slibcentrifuge alsnog uit het systeem gehaald worden. Na de bioloog zijn nog een zand- en koolfiltersysteem geplaatst waar eventuele resten van de hulpstoffen kunnen worden afgevangen. Het slib van de zuivering wordt ingedikt en afgevoerd naar een afvalverwerker (draai-trommeloven). De milieugevaarlijke stoffen kunnen daardoor niet meer in het milieu terechtkomen.

3.3 Fijn bellen systeem

Stabiele, goed verdeelde beluchting in de bioloog draagt bij aan goede omzetting van CVZ en N-kj door de goede overdracht van luchtzuurstof aan de biomassa en een goede verdeling in de tank en daarmee optimaal contact tussen biomassa en vuilbelasting in het water.

In de BREF-raffinage wordt in sectie 4.24.4.2 het gebruik van luchtdoseersystemen (zoals een fijn bellen systeem) genoemd als maatregel om emissie van vluchtige koolwaterstoffen tijdens beluchting te verminderen.

3.4 Vervanging ZETAG 9048FS door ReynFloc 390

Zoals ZETAG 9048FS als ReynFloc 390 hebben een ABM classificatie B(4) – weinig schadelijk voor in water levende organismen. Daarnaast is de samenstelling van de hulpstoffen vergelijkbaar, in beide gevallen een emulsie van kat-ionisch polyacrylamide. Voor een stof met saneringsinspanning B geldt dat de lozing van deze stoffen zoveel mogelijk moet worden voorkomen. Door toepassing van ReynFloc390 in plaats van ZETAG 9048FS blijkt uit de test dat een lagere dosering kan worden toegepast om een beter ontwateringsresultaat te bereiken.

Ten aanzien van het effect op de afvalwatersamenstelling kan het volgende worden gezegd. Het polymeer zal binden aan het slib en via deze afvalstroom afgevoerd worden naar een extern

verwerker. Het water uit de centrifuge wordt teruggevoerd in het zuiveringsproces. De andere constituenten van de hulpstof zijn goed biologisch afbreekbaar. Tijdens de test is er geen effect op de kwaliteit van het effluent van de waterzuivering waargenomen.

4 Beoordeling (p)ZZS stoffen

Polyaluminiumchloride is geplaatst op de lijst van potentiële zeer zorgwekkende stoffen (pZZS). De aanleiding voor deze classificatie is dat polyaluminium op de CoRAP lijst is geplaatst. Dat wil zeggen dat een de lidstaten van de EU de stof heeft geëvalueerd of zal evalueren in de komende jaren. In dit geval is dat Frankrijk en is de voornaamste aanleiding is dat de stof CMR (carcinogene, mutagene, reprotoxische) eigenschappen zou hebben. De uitkomst van een dergelijke evaluatie kan betekenen dat de stof de classificatie ZZS krijgt, maar ook dat de classificatie (p)ZZS vervalt. De stof komt niet voor op de lijst van prioritaire stoffen op het gebied van het waterbeleid (Richtlijn 2008/105/EG).

Vanwege de A-classificatie in de ABM en de classificatie als pZZS is voor de hulpstof ReynPac110 (polyaluminiumchloride) nader gekeken naar alternatieven.

Polyaluminiumchloride is een veelvuldig toegepast coagulant, ook in de drinkerwaterzuivering. Maar er zijn wel alternatieven op de markt. Voor de specifieke toepassing van een coagulant in de DAF-unit van VPR is door de leverancier getest met de volgende coagulanten:

1. ReynPac 110 (polyaluminiumchloride)
2. IJzerchloride
3. ReynFloc120 (gebaseerd op een poly amine- Epichlorohydrin/Dimethylamine)
4. ReynFloc130 (gebaseerd op poly dadmac - Poly diallyl dimethyl ammonium chloride)

De MSDS-sheets van de geteste coagulanten zijn bijgevoegd als bijlagen [4, 5, 6].

De test zijn uitgevoerd op laboratoriumschaal met afvalwater van de VPR-zuivering.

In onderstaande tabel zijn kort de eigenschappen van de coagulanten en het resultaat van de test weergegeven.

Hulpstof	Constituenten	ABM-klasse (2016)	Coagulatietest met VPR-afvalwater
ReynPac 110	Polyaluminiumchloride	A(4)	Goede vlokvorming en verlaging van het CZV-gehalte van het afvalwater (zie ook de evaluatiememo, bijlage [7]).
IJzerchloride	IJzerchloride	11B B(5)/B(4)	Beperkte vlokvorming, minder effect op verlaging van CZV-gehalte.
Reynfloc 120	Poly amine- Epichlorohydrin/Dimethylamine	8A A(3)	Doorslag van vaste delen door slechte vlokvorming
Reynfloc 130	Poly diallyl dimethyl ammonium chloride	8A A(3)	Meer doorslag dan ReynPac110, minder CZV-verlaging.

Wat in de afweging van de keuze voor ReynPac110 doorslaggevend is geweest zijn de volgende punten:

1. ReynPac110 laat de beste vlokvorming zien en daarmee de beste verwijdering van vaste deeltjes en verlaging van CZV.

2. Indien het aluminiumchloride doorstroomt na de DAF-unit dan zal het in de bioloog tanks neerslaan; door binding aan het actief slib of door neerslag als aluminiumfosfaat dat erg slecht oplosbaar is.
3. Polyaluminium is veelvuldig toegepast, ook in drinkwaterzuivering.

Doordat de kans dat de hulpstof aluminiumchloride in het oppervlaktewater terecht komt minimaal is en dat gebruik van deze stof de beste prestaties laat zien in de zuivering, acht VPR het gebruik ervan gerechtvaardigd. Mocht de stof na beoordeling in CoRAP alsnog op de ZZS lijst komen dan zal een nieuwe afweging gemaakt moeten worden.

5 Conclusie

Op basis van bovenstaande beschrijvingen en analyse voorziet VPR dat toepassing van genoemde systemen en hulpstoffen een positieve bijdrage gaat leveren aan de stabiel houden van de afbraak van CZV en N-Kj in de waterzuivering van VPR. Indien restanten van de beschouwde hulpstoffen in het effluent van de DAF-unit terechtkomen, dan voldoet de zuivering van VPR aan BBT door de combinatie van de bioloog en de zand- en koolfilters. Toepassing van deze hulpstoffen heeft derhalve een verwaarloosbaar effect op de effluent- en oppervlaktewaterkwaliteit.

Daarnaast worden de DAF-unit, inclusief gebruikte hulpstoffen en het fijn bellen systeem genoemde als best beschikbare techniek in de BREF-documenten. Om deze redenen is VPR de mening toegedaan dat de betreffende systemen en hulpstoffen zonder bezwaar kunnen worden toegepast in haar raffinaderij.

6 Bijlagen

[1] Process and Instrumentation Diagram (P&ID) Dissolved Air Flotation (DAF) unit, logisticon

[2] MSDS ReynPac 110 coagulant

[3] MSDS ReynFloc 280 flocculant

[4] MSDS IJzerchloride

[5] MSDS ReynFloc 120 coagulant

[6] MSDS ReynFloc 130 coagulant

[7] Evaluatiememo VPR – test DAF-unit en hulpstoffen

[8] MSDS Natronloog 20%

[9] [MSDS ReynFloc 390](#)