

NOTITIE

Onderwerp	Literatuuronderzoek PAK verbranding		
Project	PAK-emissie onderzoek ESD-SIC		
Opdrachtgever	ESD-SIC		
Projectcode	137546		
Status	Concept 01		
Datum	7 juni 2023		
Referentie	137546_23-009.659		
Auteur(s)	ir. [REDACTED]		
Gecontroleerd door	ir. [REDACTED]		
Goedgekeurd door	ir. [REDACTED]		
Paraaf	[REDACTED]		
Bijlage(n)	I	Boiler performance	
	II	Tabellen - BREF 'Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector'	
Aan	ESD-SIC	-	
Kopie	-		

1 INLEIDING

ESD-SIC B.V. produceert in hun installatie te Farmsum siliciumcarbide uit de grondstoffen zand en petroleumcoke. Onderdeel van deze installatie is een waterzuivering, waarvan het effluent nabehandeld wordt met een stripsectie om de sulfideconcentratie en concentratie polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAK's) te verlagen. De ontstane luchtstroom met de vervuiling aan PAK en sulfide gaat via een demister/druppelvanger naar een compostfilter, die de luchtstroom zuivert van deze stoffen. Uit eerder uitgevoerde metingen door Witteveen+Bos in 2021 is gebleken dat deze maatregelen onvoldoende zijn om onder de luchtemissie-eis van PAK te komen. Waar de emissie-eis voor PAK (MVP-1 stof) $0,05 \text{ mg/Nm}^3$ met een grensmassastroom $0,15 \text{ g/uur}$ bedraagt, werden waardes gemeten van circa 1 mg/Nm^3 en een vracht van 2 - 3 g/uur.

Om aan de emissie-eis te voldoen, heeft ESD-SIC B.V. zich voorgenomen om het compostfilter te vervangen en in plaats daarvan de PAK-houdende luchtstroom aan te sluiten op een verbrandingsluchtventilator en zo in te zetten voor de branders van een ketel binnen de installatie. Hiermee wordt verwacht dat de PAK's in voldoende mate verbranden/oxideren, en daardoor de emissie uit de schoorsteen van de branders wordt gereduceerd tot onder de emissie-eis.

Deze notitie bevat een procesomschrijving van de behandelingsstap, relevante literatuur voor PAK's verbranding, en de beoordeling of het voldoende aannemelijk is dat PAK's in voldoende mate verwijderd worden in de verbrandingsketel.

2 PROCES BESCHRIJVING

De ontstane luchtstroom van de waterzuivering met de vervuiling aan PAK's wordt aangesloten op een bestaande verbrandingsluchtventilator. De luchtstroom heeft een maximaal debiet van 3.000 m³/uur (ventilatorcapaciteit) met een concentratie PAK's van circa 1 mg/Nm³. In deze gasketel wordt al procesgas (10.000 Nm³/uur) verbrandt met een luchttoevoer van 20.000 Nm³/uur. De totale luchttoevoer, waarvan in de beoogde situatie deels vervuilde lucht, zal gelijk blijven.

Tabel 2.1 Samenstelling procesgas

Component	avg. vol%	min. vol%	max. vol%
H ₂	40	30	50
CO	28	10	50
CO ₂	25	15	45
CH ₄	3,6	2	5,5
N ₂	2,2	0,5	8
O ₂	0,4	0,1	2
H ₂ S	0,001	0	0,01
COS	0,05	0,02	0,12
CS ₂	0,01	0,003	0,05
CH ₃ SH	0,001	0,0002	0,004

De gasketel bestaat uit 3 stappen, waarvan het eerste deel de verbrandingsoven is. Deze is voor de verwijdering van PAK's het meest relevant, aangezien hier de verbranding plaats vindt en de temperaturen het hoogst zijn. Vervolgens gaan de rookgassen door een verdamper scherm naar het tweede deel. Hier bevinden zich 2 oververhitters. Het derde deel bevat 2 economizers.

De verbrandingsoven bevat 2 identieke branders, waar het procesgas wordt verbrand. De luchttoevoer gaat via verschillende poorten. De ingang van de verbrandingsoven is verkleind om menging te verbeteren. De prestatie van de gasketel is opgenomen in bijlage I.

De temperatuur van de rookgassen is bij het verdamper scherm (uitgang van de oven) in het laagste geval 1133 °C, waaruit we kunnen concluderen dat de temperatuur in de verbrandingsoven zelf in ieder geval hoger is dan deze waarde. Daarnaast is een aantal meetgegevens bekend van de rookgassen, zoals het NO_x, CO-gehalte, en voldoende zuurstof (minimaal 3 %). De verhouding proces/verbrandingslucht is dusdanig dat de overmaat zuurstof wordt gegarandeerd.

Voor een goede verbranding is, naast de temperatuur ook de verblijftijd relevant. De verblijftijd van de lucht kan berekend worden via het debiet en het volume van de verbrandingsoven:

- Debiet: 30.000 Nm³/uur bij 1133 °C = 154.505 m³/uur = 43 m³/s
- Volume ketel: 4,5 m x 3 m x 7,4 m = 99,9 m³
- Verblijftijd: 2,3 seconden

Het volume van de ketel (en de overige details van de eerste stap) zijn terug te vinden in bijlage I.

3 LITERATUURSTUDIE

De reductie van (lucht)emissies van organische componenten worden beschreven in verschillende BREFs, waarin de beste technieken en eisen voor deze reductie systemen worden beschreven. De BREF 'Waste Incineration' (2019) gaat specifiek in op de reductie van PAK's. In paragraaf 2.5.8 wordt beschreven dat effectieve verbranding gezien wordt als de belangrijkste manier om de emissies van organische componenten te reduceren (inclusief PAK's).

De BREF 'Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector' (2016) gaat in op verschillende gas behandelingstechnieken, waaronder thermische oxidatie of verbranding (paragraaf 3.5.1.3.5). De verwijderingsrendementen bedragen 98 % of hoger als voldaan wordt aan criteria voor een efficiënte verbranding. De efficiëntie van de verbranding hangt af van de tijd, temperatuur (boven de ontbrandingstemperatuur), turbulentie (menging), en de beschikbaarheid van zuurstof. Er zijn specifieke eisen opgesteld voor verbrandingsinstallaties van vluchtige organische stoffen (VOC's):

- temperatuur > 850 °C;
- verblijftijd > 2 seconden;
- zuurstofconcentratie > 3 %.

De genoemde temperatuur geldt voor lucht met minder dan 1 % gehalogeneerde organische stoffen. Dit is het geval, aangezien PAK's geen halogenen bevatten.

4 BEOORDELING

De reductie van PAK's emissies in rookgassen kan worden behaald door verbranding. Voor een effectieve verbranding van organische componenten zijn eisen opgesteld in de BREF 'Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector' waar een verbrandingsoven/naverbrander aan moet voldoen.

De in te zetten verbrandingsoven voor de verbranding van PAK's voldoet aan de opgestelde eisen, namelijk:

- temperatuur > 850 °C;
- verblijftijd > 2 seconden;
- zuurstofconcentratie > 3 %;
- turbulentie/menging.

Geconcludeerd kan worden dat de behandeling van de met PAK's verontreinigde lucht in de bestaande verbrandingsketel ruim voldoet aan de criteria voor BBT uit de relevante BREF's.

De (ongereinigde) afgasstroom van 3.000 m³/uur bevat circa 1 mg/m³ PAK's. Door het toevoegen aan de verbrandingslucht van de ketel treedt een grote verdunning op, waardoor het evalueren van de emissieconcentratie na de ketel niet 1-op-1 mogelijk is. Om echter in de originele afgasstroom te voldoen aan een emissiegrenswaarde van 0,05 mg/m³, is in principe een verwijdering van 95 % benodigd (reductie van 1 mg/m³ naar 0,05 mg/m³). Gezien de zeer hoge verbrandingstemperatuur (meer dan 280 °C boven de vereiste 850 °C) en voldoende lange verblijftijd, zal er vrijwel volledige verbranding plaatsvinden en zal de in de BREF's genoemde prestatie van minimaal 98 % verwijdering zeker gehaald worden. De emissie voldoet daarmee (ruim) aan de betreffende emissiegrenswaarde (betrokken op de onverdunde afgasstroom).

BIJLAGE: BOILER PERFORMANCE

Table 3.1 Boiler performance					
Description		100% MCR	84% MCR	75% MCR	53% MCR
Steam production –outlet Boiler	t/h	60.0	50.0	45.0	31.7
Combustion air composition :					
O ₂	vol%	20.73	20.73	20.73	20.73
N ₂	vol%	77.31	77.31	77.31	77.31
CO ₂	vol%	0.03	0.03	0.03	0.03
H ₂ O	vol%	1.01	1.01	1.01	1.01
Ar	vol%	0.92	0.92	0.92	0.92
Fuel flow rate	Nm ³ /s	4.4	3.66	3.30	2.32
Flue gas temperature at					
Evaporator screen outlet furnace	°C	1343	1291	1255	1133
Primary superheater – inlet	°C	1206	1140	1107	971
Primary superheater - outlet	°C	892	831	797	689
Secondary superheater – inlet	°C	861	801	766	661
Secondary superheater – outlet	°C	748	697	669	622
Evaporator screen outlet second pass	°C	719	669	641	560
Economizer 2 – outlet	°C	265	246	237	212
Economizer 1 - outlet	°C	<185	<185	<185	<185

Table 5.1 First pass			
Description		Value	Unit
Width		4.5	m
Depth		3.0	m
Total height (0-floor-centerline upper header)		9.0	m
Distance upper-lower header		7.4	m
Tubes furnace enclosure	Diameter	57.0	mm
	Wall thickness	4.5	mm
	Material	P235GHTCII	
Side walls	Number of tubes	38 + 38	
	Pitch	80	mm
Front wall	Number of tubes	56	
	Pitch	80	mm

BIJLAGE: TABELLEN - BREF 'COMMON WASTE WATER AND WASTE GAS TREATMENT/MANAGEMENT SYSTEMS IN THE CHEMICAL SECTOR'

Table 3.204: Application limits and restrictions associated with thermal oxidation

Issue	Limits/Restrictions
Typical gas flows (Nm ³ /h)	900–86 000 (straight and regenerative thermal oxidiser) ^(1,2) 90–86 000 (recuperative thermal oxidiser) ⁽³⁾
Temperature (°C)	750–1 000 ⁽⁴⁾ (depending on the type of pollutant ⁽⁵⁾) 980–1 200 with hazardous compounds ^(1,2,3)
Pressure	Atmospheric ⁽⁵⁾
Pressure drop (mbar)	10–50 ⁽⁵⁾
VOC concentration in waste gas	< 25 % LEL ^(1,2,3)
Dust concentration in waste gas	< 3 ⁽⁵⁾
Residence time (s)	0.5–2 ⁽⁶⁾ (dependent on temperature)
Substances	No substances that can generate corrosive compounds when gas engines or steam boilers are used
⁽¹⁾ [55, US EPA 2003]. ⁽²⁾ [54, US EPA 2003]. ⁽³⁾ [53, US EPA 2003]. ⁽⁴⁾ [250, Ullmann's 2011]. ⁽⁵⁾ [176, Schenk et al. 2009]. ⁽⁶⁾ [9, BASF 1999].	

Table 3.205: Advantages and disadvantages associated with thermal oxidation

Advantages	Disadvantages
• Good and constant performance • Simple principle • Reliable in operation • Recuperative and regenerative oxidation have a high thermal efficiency, with the effect of lowering extra fuel consumption and hence lowering carbon dioxide emission • Process integration of waste heat or steam generation is possible	• Emission of carbon monoxide and nitrogen oxides • Risk of dioxin formation, when chlorinated compounds are incinerated • Flue-gas treatment necessary for VOCs which contain sulphur and/or halogens • Additional fuel needed, at least for start-up operations, and VOC concentration below auto-ignition point (not cost-effective with low concentrations and high flow)