

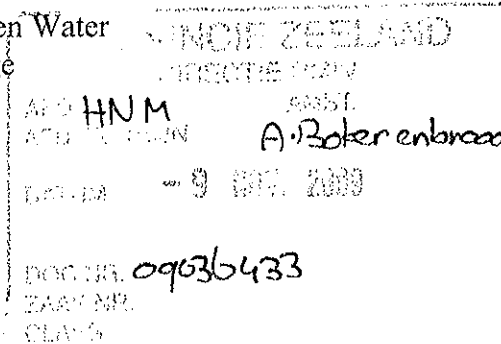


09036433

thermPhos

Thermphos International B.V.
Postbus 406 • 4380 AK Vlissingen (NL)

Provincie Zeeland
Directie Ruimte Milieu en Water
t.a.v. de heer A. de Lange
Postbus 165
4330 AD Middelburg



Thermphos International B.V.

HSEQ

Postbus 406 • 4380 AK Vlissingen
Haven 9890 • 4389 PD Vlissingen-Oost
Datum: 4-11-2009
Referentie: CSS-HSEQ 1995
Telefoon: 0113-689811
Telefax: 0113-689528
E-mail: jacquetien.wijkhuijs@thermpos.com
Website: <http://www.thermpos.com>

Betreft: verzoek tot gedogen

Geachte heer de Lange,

Inleiding

Op 6 januari 2009 hebben wij u gemeld dat wij tijdens een inventariserend onderzoek een emissie van dioxine hebben gemeten in één van de schoorstenen van de sinterfabriek.

In overleg en in voortdurende samenspraak met u, hebben wij aan de hand van een met u besproken plan van aanpak inmiddels onderzoek uitgevoerd naar het al dan niet structureel vrijkomen van dioxine. Uit het onderzoek blijkt dat sprake is van een structurele emissie van dioxine. Ook is tijdens het onderzoek vastgesteld dat sprake is van emissie van ammoniak. Deze emissies zijn niet in onze geldende Wet milieubeheervergunning opgenomen.

Naast de emissie van dioxine en ammoniak is op dit moment ook sprake van niet vergunde emissies van koper, chroom en kwik. Deze emissies waren opgenomen in de revisievergunning voor de Elemental Phosphorus Plant (EPP) van 11 maart 2008 (nr. 08006344/Wm.07.058/39/24) en niet eerder vergund. Op 22 april 2009 is deze revisievergunning door de Raad van State vernietigd. Hierdoor is een hiaat in de vergunning ontstaan.

Door middel van deze brief willen wij u verzoeken om de emissie van dioxine, ammoniak, koper, chroom en kwik toe te staan tot het moment dat deze emissies via een aanvulling van de vergunning zijn geformaliseerd.

Onderstaand zullen wij ons verzoek nader toelichten en motiveren.

Toetsing aan provinciaal gedoogbeleid

In uw Nota "Oog op Zeeland" is het beleid ten aanzien van gedogen weergegeven. In beginsel wordt door de Provincie op basis van de Nota alleen gedoogd in overmacht- en overgangssituaties. De ontstane situatie, waarbij sprake is van een aantal niet vergunde emissies, is te beschouwen als een overgangssituatie zoals beschreven is in uw Nota.

Ten aanzien van de niet vergunde emissie van dioxine is er sprake van nieuwe inzichten die verkregen zijn uit de hierboven genoemde recent uitgevoerde onderzoeken. Hieruit blijkt dat geen sprake (meer) is van een toereikende vergunning.

Het niet toereikend zijn van de vergunning ten aanzien van de emissies van koper, chroom en kwik vloeit voort uit de uitspraak van de Raad van State, waarbij de eerder verleende vergunning voor deze emissies vernietigd is.

In uw nota "Oog op Zeeland" zijn de volgende gedoogcriteria vastgelegd:

1. Er mag geen sprake zijn van verwijtbaarheid van de verzoeker,
2. De verzoeker moet voor de te gedogen situatie een ontvankelijke aanvraag om vergunning of ontheffing bij de Provincie hebben ingediend. Daarbij moet een redelijke kans bestaan dat deze kan worden verleend;
3. Er moeten dringende redenen zijn, die de afgifte van een gedoogbeschikking rechtvaardigen;
4. De te gedogen activiteit moet uit oogpunt van de leefomgeving op verantwoorde wijze kunnen plaatsvinden;
5. Afgifte van een gedoogbeschikking mag niet onredelijk zijn ten opzichte van derde belanghebbenden;
6. Er is sprake van een zwaarder wegend belang dan stringente handhaving van de norm (een belang dat niet gebaat is bij het toepassen van een sanctie);
7. Er moet vertrouwen zijn in het naleefgedrag van de betrokken vergunning- of ontheffinghouder;
8. Gedogen kan niet alleen een tegemoetkoming richting de aanvrager zijn.

Ad 1

Van verwijtbaarheid is naar onze mening geen sprake.

De emissie van dioxine is gebleken uit een inventariserende meting die wij op eigen initiatief hebben uitgevoerd. Na het bekend worden van de resultaten zijn wij met u in overleg getreden en hebben wij in overleg met u aan de hand van een afgestemd plan van aanpak een omvangrijk onderzoek uitgevoerd om inzicht te verkrijgen in de aard en omvang van de emissies.

Volledigheidshalve verwijzen wij u hier naar het 'Plan van aanpak reductieonderzoek dioxine emissie sinterfabriek' (zie onze brief van 18 juni 2009 met kenmerk CSS-HSEQ 1953).

De informatie die uit het onderzoek verkregen is, vormt de basis voor een verzoek tot aanvulling van de vergunning. Tevens is met het onderzoek de basis gelegd voor nader onderzoek naar reductiemogelijkheden.

Ook het niet toereikend zijn van de vergunning voor de emissies van koper, chroom en kwik is niet verwijtbaar. Tot het moment van de uitspraak van de Raad van State was sprake van een actuele vergunning.

Ad 2

Separaat en gelijktijdig met dit verzoek dienen wij een verzoek tot aanvulling van de geldende Wet milieubeheervergunning voor de sinterfabriek in.

Ad 3

Een dringende reden voor de gedoogsituatie is de noodzaak om de bedrijfsactiviteiten te continueren en het behoud van de werkgelegenheid (economische gronden). Deze reden weegt zwaar.

Ad 4

Uit bodemonderzoeken die het RIVM op uw verzoek heeft uitgevoerd is gebleken dat er geen sprake is van risico's voor de volksgezondheid. Mede door het stellen van voorwaarden aan de beschikking kan aan dit criterium worden voldaan.

Ad 5, 6, 7 en 8

Gelet ook op het geconstateerde geringe effect op het milieu en de leefomgeving en de grote maatschappelijke belangen van de continuïteit van de activiteiten van Thermphos, is een gedoogbeschikking naar onze mening gerechtvaardigd. Bovendien lijkt legalisatie van de emissies binnen afzienbare tijd mogelijk. Gelet op het feit dat wij zelf de emissie aan u hebben gemeld en in voortdurende samenspraak met u een onderzoek hebben uitgevoerd, zijn wij van mening dat vastgesteld kan worden dat aan voorwaarde 7 (vertrouwen in het naleefgedrag van de vergunninghouder) zonder meer is voldaan.

Gedoogverzoek nader toegelicht

Uit onderzoek, dat wij onlangs hebben uitgevoerd, blijkt dat bij het sinterproces van de EPP dioxine vrijkomt. Doel van het onderzoek was inzicht verkrijgen in het ontstaan van dioxines: de plaats in het proces waar dioxinevorming plaatsvindt en de vorm waarin dioxines vrijkomen. Daarbij is nagegaan wat de invloed van diverse procesomstandigheden op de emissies is.

De resultaten van het onderzoek zijn beschreven in het bijgevoegde rapport 'Kwantificering dioxine-emissie sinterfabriek'.

Uit het onderzoek blijkt dat de dioxine-emissie voor 98 % gasvormig is en dat dioxines vrijkomen in de sinterzone. Ook blijkt uit het onderzoek dat de emissies sterk fluctueren en over het algemeen boven de grenswaarde van de Nederlandse emissie Richtlijn (NeR) liggen.

Op basis van het onderzoek kan geconcludeerd worden dat een aantal parameters mogelijk van invloed is op de vorming van dioxine. Omdat die parameters naar alle waarschijnlijkheid op elkaar inwerken, is er nog geen eenduidig beeld over welke combinatie van factoren de hoogte van de emissie van dioxines bepaalt.

Uiteraard zullen wij met de meest actuele kennis en inzichten, alles in het werk stellen om de emissie van dioxine zo laag mogelijk te houden. Het uitvoeren van onderzoek naar de relatie tussen procesomstandigheden en de omvang van de dioxine-emissie is daarbij van groot belang.

Best Beschikbare Technieken (BBT)

De emissie van dioxine als gevolg van een sinterproces, zoals dat bij Thermphos plaatsvindt, is niet specifiek beschreven in een Best Available Technology Reference Document (BREF). Wel zijn er overeenkomsten met de sinterprocessen zoals deze beschreven zijn in de BREF voor de productie van ijzer en staal. Volgens deze BREF is met toepassing van de best beschikbare technieken, waaronder natte wassystemen, een concentratie van dioxine in de afgassen kleiner dan 0,4 ng TEQ/Nm³ haalbaar. De sinterfabriek is voorzien van gaswassers. Op basis van het huidige, beperkte aantal metingen kan geconcludeerd worden dat het rendement van de gaswassers op dioxineverwijdering ca 95 % is. Dit rendement komt overeen met het rendement dat in de BREF voor de productie van ijzer en staal wordt vermeld.

Uit het uitgevoerde onderzoek blijkt dat in de derde meetperiode, dit is de periode waarin de laagste emissies zijn gemeten, een maximale concentratie van 0,4 ng TEQ/ Nm³ is bereikt.

Zowel het in onze installatie gemeten zuiveringsrendement als de emissieconcentratie komen overeen met BBT volgens de BREF voor de productie van ijzer en staal.

Geen verhoging van het achtergrondniveau voor bodem

Uit bodemonderzoeken die het RIVM op uw verzoek heeft uitgevoerd, is gebleken dat de emissie van dioxine tot nu toe niet heeft geleid tot verhoging van het dioxine-gehalte in de bodem. Er zijn geen aanwijzingen dat er sprake is van overschrijding van enige norm voor dioxines in gewassen en dierlijke producten uit de omgeving van Thermphos. Er lijkt geen risico te bestaan voor de volksgezondheid via belasting van de voedselketen door dioxineverontreiniging als gevolg van de emissies die tot nu zijn opgetreden.

Termijnen en grenswaarde

Uit het uitgevoerde onderzoek blijkt dat de emissie van dioxine op dit moment niet aan de grenswaarde van de NeR voldoet. De concentratie-norm die in de ijzer- en staalindustrie wordt toegepast (conform de voor die sector geldende BREF) lijkt op basis van het uitgevoerde onderzoek wel haalbaar.

Conform de NeR zullen wij vervolgonderzoek uitvoeren naar de mogelijkheden voor vermindering of reductie van de emissie van dioxine. Vervolgonderzoek zal gericht zijn op twee sporen, namelijk bronbestrijding en nageschakelde technieken. Op dit moment hebben wij op het gebied van dioxine-emissie nog onvoldoende kennis en ervaring om te beoordelen óf, en op welke manier, de emissie van dioxine gereduceerd kan worden. Het is op dit moment niet zeker of de grenswaarde van de NeR voor ons proces technisch en redelijkerwijs haalbaar is. Naast een technische beoordeling zullen mogelijke reductietechnieken beoordeeld worden aan de hand van totale investeringskosten en de BREF economische aspecten en cross-media-effecten.

Het vervolgtraject voor nader onderzoek is complex en zal om onderstaande redenen geruime tijd in beslag nemen.

- Er is pas sinds kort bekend dat bij ons bedrijf sprake is van een structurele emissie van dioxine. Er zijn, behalve het onlangs uitgevoerde onderzoek, geen emissiegegevens bekend. Wij beschikken dus niet over historische gegevens. De nu beschikbare metingen laten grote fluctuaties zien en een eenduidig beeld welke factoren daarvoor bepalend zijn is er nog niet. Omdat metingen van dioxine een grote meetonzekerheid hebben (ca. 50 % tot 150 % op bemonstering en analyse) is het belangrijk om conclusies te baseren op meerdere meetgegevens.
- Dioxinemetingen kennen een lange responstijd, tussen monsternamen en rapportage wordt door de verschillende meetbureau's een periode van 14 werkdagen gehanteerd. Dit heeft tot gevolg dat emissieonderzoeken een relatief lange doorlooptijd hebben.
- De sinterfabriek van Thermphos is uniek, in Europa zijn geen vergelijkbare fabrieken. Het uitwisselen van ervaringen over maatregelen en voorzieningen met soortgelijke bedrijven is daarom niet mogelijk. Uiteraard hebben wij wel contacten gelegd met andere bedrijven die reductie van dioxine-emissie hebben gerealiseerd (onder andere uit de staal- en ijzersector). Ervaringen van andere bedrijven en elders toegepaste technieken zullen wij zoveel mogelijk in ons vervolgonderzoek betrekken. Toetsing op effectiviteit in ons proces is echter noodzakelijk.
- Vooralsnog gaan wij ervan uit dat een eventueel te plaatsen nageschakelde techniek specifiek voor onze installaties ontwikkeld zal moeten worden. Voorafgaand aan de technische ontwikkeling zal rekening gehouden moeten worden met tijd voor procestechnologische ontwikkeling en eventueel het bouwen en testen van een proefinstallatie.

- Bij het uitvoeren van onderzoek en proeven moet rekening gehouden worden met de proceduretijd die nodig is voor goedkeuring.

Alles overziend verwachten wij dat in 2015 de engineering voor een eventueel nageschakelde techniek kan zijn afgerond. Op dat moment zal duidelijk zijn welke emissie-reductie technisch en redelijkerwijs haalbaar is.

In bijlage 2 hebben wij het onderzoekstraject met bijbehorende rapportage-momenten verder uitgewerkt.

Overigens kan zich ook de situatie voordoen dat al in een vrij vroeg stadium van het vervolgonderzoek blijkt dat bronmaatregelen mogelijk zijn om een reductie te realiseren. In dat geval zullen wij die maatregelen uiteraard zo spoedig mogelijk uitvoeren.

Gelet op bovenstaande en op alle onzekerheden omtrent de reductiemogelijkheden, verzoeken wij u om concentratie van maximaal 0,4 ng TEQ/Nm³ in de afgassen van de sinterfabriek toe te staan.

In onderstaande tabel zijn de relevante gegevens samengevat.

Tabel 1: dioxine

Emissiepunt	Sinterrooster 1 (1.20)	Sinterrooster 2 (1.21)	Sinterrooster 3 (1.22)
Actuele emissie in ng TEQ/Nm ³ bij het heersende zuurstofgehalte	Niet bepaald	0,02 - 5,6	Niet bepaald
NeR-waarde in ng TEQ/Nm ³	0,1	0,1	0,1
Aangevraagde grenswaarde in ng TEQ/Nm ³ bij het heersende zuurstofgehalte	0,4	0,4	0,4

Nader onderzoek reductie dioxine-emissie

Om de mogelijkheden voor bronbestrijding en nageschakelde technieken nader te onderzoeken zal het noodzakelijk zijn om parameters te variëren. Voorafgaand aan elke stap van verder onderzoek zullen wij een plan van aanpak met bijbehorende planning aan u ter goedkeuring overleggen.

Op voorhand kan het niet uitgesloten worden dat tijdens onderzoeksperioden (tijdelijk) een verhoogde emissie van dioxine plaatsvindt ten opzichte van de aangevraagde grenswaarde.

Uiteraard zullen wij met de meest actuele kennis alles in het werk stellen om de emissie van dioxine zo laag mogelijk te houden.

Emissie van koper, chroom en kwik

In onderstaande tabellen zijn de actuele gegevens van de emissies van koper, chroom en kwik weergegeven.

Tabel 2: Koper

Emissiepunt	Sinterrooster 1 t/m 3 (1.20 t/m 1.22)	Ontzinking (1.44)	Slurrystation (1.43)
Actuele emissie juli 08 t/m aug 09 mg/Nm ³	Gem.: 0,270 St.dev.: 0,250 Max.: 5	Gem.: 0,175 St.dev.: 0,130 Max.: 0,4	Gem.: 0,145 St.dev.: 0,140 Max.: 0,3
NeR-waarde mg/Nm ³	5	5	5
Aangevraagde grenswaarde mg/Nm ³	5	1	1

Tabel 3: Chroom

Emissiepunt	Sinterrooster 1 t/m 3 (1.20 t/m 1.22)	Ontzinking (1.44)	Slurrystation (1.43)
Actuele emissie juli 08 t/m aug 09 mg/Nm ³	Gem.: 0,045 St.dev.: 0,055 Max.: 0,4	Gem.: 0,055 St.dev.: 0,040 Max.: 1,1	Gem.: 0,035 St.dev.: 0,020 Max.: 0,05
NeR-waarde mg/Nm ³	5	5	5
Aangevraagde grenswaarde mg/Nm ³	5	1	1

Tabel 4: Kwik

Emissiepunt	Sinterrooster 1 t/m 3 (1.20 t/m 1.22)	Ontzinking (1.44)	Slurrystation (1.43)
Actuele emissie juli 08 t/m aug 09 mg/Nm ³	Gem.: 0,0035 St.dev.: 0,0025 Max.: 0,010	Niet aangetoond	Niet aangetoond
NeR-waarde mg/Nm ³	0,05	n.v.t.	n.v.t.
Aangevraagde grenswaarde mg/Nm ³	0,02	n.v.t.	n.v.t.

Best Beschikbare Technieken (BBT)

De emissie van koper, chroom en kwik voldoen aan de concentratie-eisen van de Nederlandse emissie Richtlijn. Daarmee wordt invulling gegeven aan BBT.

Aangevraagde grenswaarden

De marktsituatie en beschikbaarheid van verschillende ertssoorten is sterk aan verandering onderhevig. Omdat fosfaaterts een natuurlijke grondstof is wordt de keuze steeds beperkter. In zijn algemeenheid geldt dat zuivere ertssoorten sneller uitgeput raken. Als gevolg hiervan is, ondanks een zorgvuldige selectieprocedure van ertsen, sprake van wisselingen in samenstelling. Deze wisselingen kunnen leiden tot variaties in emissies die niet altijd op voorhand te voorspellen zijn. Om die variaties op te kunnen vangen is het noodzakelijk enige ruimte in de normstelling te hanteren waarbij de concentratiegrenswaarde volgens de NeR leidend is.

Emissie van ammoniak

Tijdens het onderzoek 'Kwantificering dioxine-emissie sinterfabriek' is vastgesteld dat sprake is van een emissie van ammoniak.

Tabel 5: Ammoniak

Emissiepunt	Sinterrooster 1 t/m 3 (1.20 t/m 1.22)
Actuele emissie mg/Nm ³	Gem.: 16,7 St.dev.: 10,4 Max.: 28,5
NeR-waarde mg/Nm ³	30
Aangevraagde grenswaarde mg/Nm ³	30

Best Beschikbare Technieken (BBT)

De emissie van ammoniak voldoet aan de concentratie-eisen van de Nederlandse emissie Richtlijn. Daarmee wordt invulling gegeven aan BBT.

Monitoring

De relevante puntbronnen worden regelmatig bemonsterd. In het meetprogramma, dat onderdeel uitmaakt van het managementsysteem van Thermphos International B.V., is vastgelegd met welke frequentie de puntbronnen worden bemonsterd en op welke stoffen de monsters worden geanalyseerd.

Voor de emissies die voor dit verzoek relevant zijn zullen minimaal de volgende meetfrequenties worden gehanteerd:

Tabel 6: Meetfrequentie

Emissiepunt	Sinterrooster 1 t/m 3 (1.20 t/m 1.22)	Ontzinking (1.44)	Slurrystation (1.43)
Koper, chroom	3 keer per maand	1 keer per kwartaal	1 keer per jaar
Kwik	1 keer per maand	1 keer per kwartaal	1 keer per jaar
Dioxine	1 keer per kwartaal	n.v.t.	n.v.t.
Ammoniak	1 keer per kwartaal	n.v.t.	n.v.t.

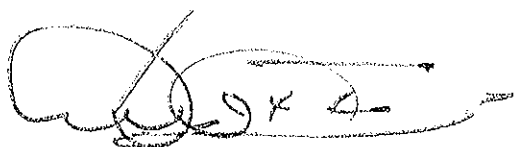
Bovenstaande tabel geeft nadrukkelijk een minimumfrequentie aan. Vooral voor dioxine zullen ten behoeve van vervolg onderzoek tijdens vooraf geplande periodes meer metingen worden uitgevoerd.

De meetfrequenties zijn getoetst aan hoofdstuk 3.7.2. van de NeR (Nederlandse emissie richtlijn). Volgens dit hoofdstuk dient voor het strengste controleregime een meetfrequentie van minimaal 2 keer per jaar te worden toegepast. De in tabel 5 aangegeven meetfrequenties voldoen ruim aan deze eis.

De bepaling van de dioxine-concentratie in de afgassen wordt uitgevoerd conform NEN-EN 1948-1. Bemonstering van de afgassen en bepaling van zware metalen vindt plaats conform Standard Operating Procedures 183 en 243. Deze Standard Operating procedures zijn eveneens vastgelegd in ons managementsysteem. Voor de analyse van ammoniak wordt NEN 2826 toegepast.

Wij hopen u hiermee voldoende te hebben geïnformeerd en zien uw reactie graag tegemoet.

Met vriendelijke groeten,



D. den Ottelander
Manager Environment, Safety,
Health & Quality



C.A. Thomas
Plantmanager EPP



Thermphos International B.V.
PPE 275-09-2009

Kwantificering Dioxine emissie sinterfabriek

R.A.J. van Laarhoven
Vlissingen, september 2009

Verdeellijst:

- Deger
- de Ruiter
- Thomas
- Ottelander
- Schipper
- Wijkhuijs
- Sijbinga

Trefwoorden:

- Dioxine
- Emissie
- Secundaire fosfaten
- Grondstoffen
- TOC
- Chloride

Summary

This report describes the investigation into the formation of dioxins and the influence of various process parameters on the emissions from the stack of the sintering plant.

During 3 2 week periods, under varying process conditions, dioxin measurements were performed at the stack of sintering plant #2. Several dioxin measurements were made of the off-gasses from the sintering zone and drying zone. During all these measurements additional process samples were taken and analysed.

The results show that the major part of the dioxins are formed in the sintering zone. A relatively small part is emitted in the drying zone, due to leakage of air between these 2 zones.

The congener distribution is uniform for all measurements. Mainly the congeners 8 and 10 are emitted. The distribution is nearly identical for all process streams in the sintering plant which indicates that the formation mechanism for dioxins is specific for this process.

98% of the dioxins measured are in the gas phase while only 2% are absorbed onto dust. A slightly higher percentage of the heavy congeners are absorbed onto the dust.

There is no correlation between the amount of chlorides in the sintering process and the emission of dioxins.

The influence of organic carbon in the system is not completely clear. There is no correlation between organic carbon in the (secondary) raw materials and the formation of dioxins. Coke drying in sintering plant #3 is possibly of influence to the emissions but more research and testing are required to confirm this.

Sulphate in the raw materials seems to reduce the formation of dioxins. It is unclear if this effect is caused by the sulphate itself or that it is just an indicator for another phenomenon caused by a specific phosphate rock.

There is no difference in emissions between the use of POG and natural gas.

The level of dioxin emissions is not determined by a single parameter. A number of different parameters determine if there is an increase in the emission of dioxins.

Dioxins in the raw materials do not have an influence on the emission at the stack. 99% of the dioxins are destroyed during the sintering process.

No relation is found between the use of secondary phosphates and an increase in the emission levels of dioxins. Two types of secondary phosphates were tested during this investigation. In one case there was absolutely no relation found with the emission levels of dioxins; during the processing of the other material the emission levels increased. At least two other causes which may lead to an increased dioxins level occurred in this period. Further investigation is needed to determine if there is any relation.

Samenvatting

Dit rapport beschrijft het onderzoek naar het ontstaan van dioxines in het sinterproces en de invloed van diverse procesomstandigheden op de emissie aan de schoorsteen.

Gedurende 3 periodes van telkens 2 weken zijn onder verschillende procesomstandigheden emissiemetingen aan de schoorsteen van sinterrooster 2 uitgevoerd. Daarnaast is een aantal metingen uitgevoerd aan de rookgassen en afgassen van de droogzone voor de afgasreiniging en zijn analyses op processtromen uitgevoerd.

Uit het onderzoek is naar voren gekomen dat dioxines vrijkomen in de sinterzone. Een relatief klein deel komt vrij via de droogzone, deze emissie wordt veroorzaakt doordat leklucht van de sinterzone naar de droogzone stroomt.

De verdeling dioxines is constant. Het zijn met name de furanen die worden gemeten met de nadruk op de congenen 8 en 10. De verdeling is nagenoeg identiek voor alle processtromen wat duidt op een processpecifiek vormingsmechanisme.

98% van de dioxines bevindt zich in de gasfase terwijl slechts 2% zich aan het stof in afgassen heeft gebonden.

De congeneerverdeling van de gasvormige en stofgebonden dioxines is nagenoeg identiek. De congenen met een grotere molecuulmassa lijken zich iets meer aan het stof te binden.

De chloridenspiegel in het sinterproces heeft geen invloed op hoogte van de dioxine emissie

Invloed van TOC is nog niet helemaal duidelijk. Er is geen relatie aangetoond met het TOC in secundaire grondstoffen. Er lijkt wel een verband met het drogen van kooks op rooster 3, dit is nog onderwerp van vervolgstudie.

Er lijkt een verband met de SO_4 -spiegel in het sinterproces. Of sulfaat een remmende factor is op vorming van dioxines of het erts wat de verhoging veroorzaakt is nog onderwerp voor de vervolgstudie.

Er is geen verschil aangetoond tussen de inzet van FOG en aardgas op de sinterroosters op de emissie van dioxines.

Het lijkt er sterk op dat de emissie van dioxines niet door een enkele factor wordt bepaald maar een door een combinatie van factoren die tegelijkertijd moeten plaatsvinden.

Dioxines in de grondstoffen hebben geen invloed op de emissie van dioxines. Zij worden voor bijna 99% afgebroken tijdens het sinterproces.

Er is geen algemeen verband aangetoond tussen de inzet van secundaire grondstoffen en verhoogde dioxine-emissie. Bij één van de twee ingezette secundaire grondstoffen is dit verband er in het geheel niet; bij de tweede is wel sprake van verhoogde emissie, maar zijn minstens twee mogelijke oorzaken aan te wijzen en zal onderzoek moeten uitwijzen of het verband voor deze grondstof wel aanwezig is.

1 Inleiding

Naast de reguliere emissiemetingen die in het kader van Wet milieubeheer worden uitgevoerd, voert Thermphos van tijd tot tijd metingen uit om in het verleden vastgestelde emissiefactoren te controleren en zonodig te actualiseren. Zo is eind 2008 een meting uitgevoerd naar emissies van dioxine.

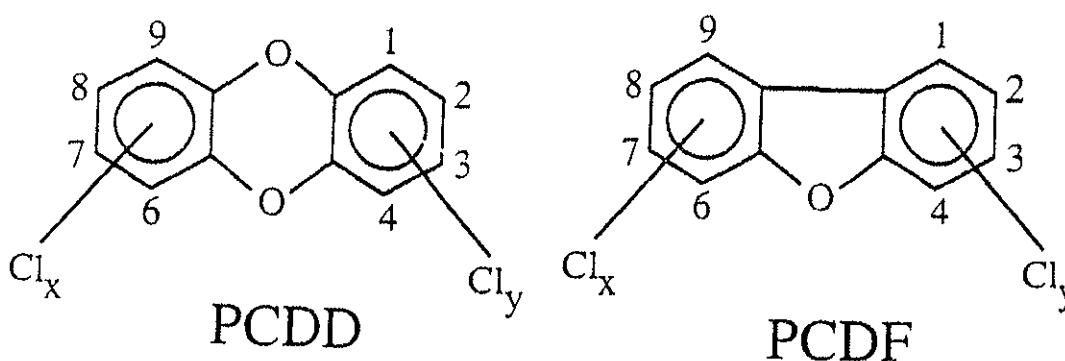
Belangrijkste aanleiding hiertoe was dat in het verleden in de milieujaarverslagen altijd een emissie van 1 g TEQ (toxiciteitequivalent) per jaar werd gerapporteerd.

Tijdens de meting (op 21 oktober 2008) is een concentratie van 0,117 ng TEQ/Nm³ in de afgassen van sinterrooster 2 gemeten. Uitgaande van deze concentratie en de aanname dat de emissie van alle drie de sinterroosters even hoog is, is de jaarvrucht aan dioxine in 2008 bepaald op 0,4 g TEQ.

De NER geeft een concentratie van 0,1 ng-TEQ/Nm³ daarop is besloten om de emissie van dioxines nader te onderzoeken.

Dioxine is de verzamelnaam van polychloordibenzo-p-dioxinen en polychloordibenzofuranen, ook wel afgekort tot PCDD/PCDF.

De structuur van het basisskelet van de PCDD en PCDF is hieronder weergegeven.



De subgroep van de dioxines bevat twee zuurstofatomen en bestaat uit 75 isomeren. De subgroep van de dibenzofuranen bevat één zuurstofatoom en bestaat uit 135 isomeren. In totaal zijn er 210 verschillende zogeheten congenen.

Niet alle dioxines en dibenzofuranen zijn even giftig. Alleen de 17 congenen die op de 2-, 3-, 7- en 8-plaats gesubstitueerd zijn met een chlooratoom blijken een toxiciteit te hebben die van betekenis is (de zogenaamde 'dirty seventeen'). Deze 17 verbindingen hebben allen een zogeheten toxiciteit-equivalentfactor (TEF) gekregen, waarmee de toxiciteit van het congeneer ten opzichte van 2,3,7,8-tetrachloordibenzodioxine (2,3,7,8-TCDD) wordt gegeven. Alle meetresultaten worden uitgedrukt in toxicologische equivalenten (TEQ) ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD.

Dioxines zijn stabiele verbindingen. Ze lossen moeilijk op in water en die eigenschap versterkt met het aantal chlooratomen. Ze lossen daarentegen wel goed op in vet.

Vorming van dioxine is mogelijk onder de volgende combinatie van procesomstandigheden:

- temperatuur tussen 200 en 800 °C (ideale gebied tussen 200 en 400 °C)
- aanwezigheid van chloor
- aanwezigheid van organisch (vooral aromatisch) materiaal
- aanwezigheid van zuurstof (in uitgangsmateriaal of omgeving).

Een aantal metaalverbindingen, met name koper treedt hierbij op als katalysator. Ook kan de aanwezigheid van vaste stof of aerosolen de vorming bevorderen.

Bij voldoende hoge temperatuur, tenminste 2 seconden op minimaal 800 °C worden dioxines volledig afgebroken.

Dit rapport beschrijft het onderzoek dat is uitgevoerd naar de vorming en emissie van dioxines in de sinterfabriek. Gekeken is naar de invloed van diverse procesomstandigheden, inzet van grondstoffen en chemisch samenstelling van de diverse processtromen. Daarnaast is gekeken naar de plaats in het proces waar dioxines worden gevormd en in welke vorm zij voorkomen (congeneerverdeling, gasvormig/stofgebonden).

2 Werkwijze

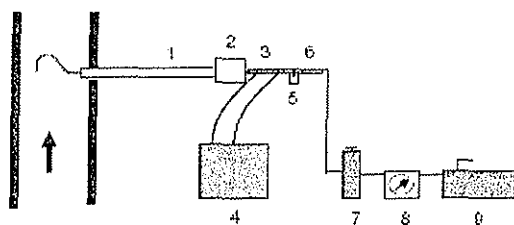
Gedurende 3 perioden van 2 aangesloten weken zijn onder gekozen procesomstandigheden emissiemetingen aan de afgassen van rooster 2 gemeten.

Belangrijkste verschillen in procesvoering is de inzet van secundairefosfaten. In de eerste meetperiode is alleen op fosfaaterts gedraaid, in de tweede periode is 5% rioolslibas ingezet en in de derde meetperiode 5% vlees- en beendermeelas (MBM-as). In principe zijn alle andere procesvariabelen zo constant als mogelijk gehouden. Waar dit toch sterk afwijkt wordt dit meegenomen in de bespreking van de resultaten.

De metingen omvatten de volgende monsternamen en analyses:

- ca 6 uur bemonstering van de afgassen en analyse op Dioxines en Furanen. Deze meting wordt uitgevoerd met de zogenaamde condensatiemethode. Voor de bepaling van de zogenaamde dirty 17 dibenzo-p-dioxines en dibenzofuranen wordt gebruik gemaakt van verwarmde glassondes. Na stofafscheiding op een kwartsvezelfilter (0,45µm) worden de gassen afgekoeld in een glazen koeler waarvan het condensaat wordt opgevangen in een glazen fles. Vervolgens worden de gassen door een met XAD-2 gevulde adsorptiepatroon, waaraan ¹³C-gemerkte congenere werden toegevoegd, geleid. Het volume droog gas wordt bepaald met een gasteller. De analyse wordt uitgevoerd met hoge resolutie gaschromatografie in combinatie met massaspectrometrie. Door het kwartsvezelfilter en het condensaat apart te analyseren wordt een onderscheid gemaakt tussen gas- en stofvormige dioxines.

Figuur 2.1 Meetopstelling voor bemonstering van PCDDs / PCDFs



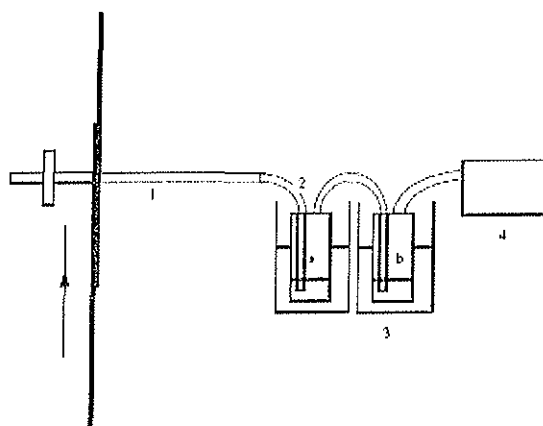
- 1: Verwarmde sonde met glazen binnenbuis.
- 2: Verwarmde glazen filterhouder.
- 3: Spiraalkoeler.
- 4: Elektrische koelunit.
- 5: Wasfles.
- 6: XAD-2 patroon.
- 7: Silicageltoren.
- 8: Droge gasteller met thermometer en manometer.
- 9: Monsternamerpomp.

- Tijdens de bemonstering van de afgassen t.b.v. bepaling van dioxines en furanen is gedurende 3 maal een halfuur bemonsterd op TOC. Het bepalen van het TOC-gehalte gebeurt door middel van een draagbaar FID (vlamionisatiedetectie)-toestel. De gassen worden via een verwarmde inox sonde met ingebouwde filter en een verwarmde teflon leiding aangezogen en naar de vlamionisatiedetector (FID) geleid. Dit toestel laat

toe om het TOC-gehalte continu te meten. Het toestel wordt gekalibreerd met propaan, zodat alle componenten ook gemeten worden ten opzichte van propaan. Omdat de responsfactoren (de mate waarin het toestel reageert voor een bepaalde component ten opzichte van de reactie voor propaan) verschillen voor alle gemeten componenten, geeft het resultaat slechts een indicatief beeld van het totaal gehalte aan TOC.

- Tijdens de bemonstering van de afgassen t.b.v. bepaling van dioxines en furanen is gedurende 3 maal een halfuur bemonsterd op chloriden. Een bepaald volume van de gasstroom wordt via een verwarmde sonde aangezogen over een verwarmde kwartsvezelfilter (0,45µm). De gassen worden vervolgens via een teflonleiding doorheen twee wasflessen gevuld met gedestilleerd water (H₂O_d) geleid. De gasvormige chloriden worden geabsorbeerd in de oplossing en de concentratie wordt bepaald via ionenchromatografie. Ook is het chloride in het kwartwezel geanalyseerd. Deze chloride zijn benoemd als stofvormig chloriden. De aanzuiging wordt uitgevoerd met behulp van een gaspomp en een volumemeter.

Figuur 2.2 Meetopstelling voor bemonstering van chloriden



1: Verwarmde sonde met verwarmde filter

2: Teflon leiding

3: In serie geplaatste wasflessen (met gesinterd glas) gevuld met ± 40 ml H₂O_d.

4: pomp + gasteller.

Naast bemonstering van de gassen zijn gedurende de metingen monsters genomen van diverse processtromen in de sinterfabriek. Afhankelijk van de processtroom zijn deze monsters geanalyseerd op chloride, gloeiverlies, totaal organisch koolstof (TOC) en/of semi-kwantitatieve samenstelling (XRF-Uniquant[®]). Daarnaast is na de eerste meetresultaten een geselecteerd aantal monsters aanvullend geanalyseerd op koper en Kjeldahl-N. Een overzicht van deze processtromen en de uitgevoerde analyses is opgenomen in bijlage 1.

3 Resultaten

In dit hoofdstuk worden de analyseresultaten besproken. De resultaten van emissiemetingen worden in verband gebracht met de procesvoering en de analyse van de verschillende processtromen.

In bijlage 2 zijn de gemiddelden vermeld van de belangrijkste procesparameters zoals procestemperaturen en samenstelling van de grondstof. Bij de grondstofmix moet worden vermeld dat dit de mix is de dag voorafgaand aan de emissiemeting. Dit is zo gedaan om te corrigeren voor verblijftijden in de tussenbunkers.

3.1 Emissie van dioxines

Van alle dioxine-metingen is het stof- en gasvormige voorkomen apart geanalyseerd. Een overzicht van de meetresultaten is weergegeven in tabel 3.1.1.

Tabel 3.1.1 overzicht emissiemetingen sinterfabriek

datum		Dioxine g ngTEQ/Nm ³	Dioxine s ngTEQ/Nm ³	Dioxine tot ngTEQ/Nm ³	Rato gas/stof
19-6		0,69	1,56	2,25	0,442
23-6	Zuivere ertsen	0,96	0,018	0,98	53,0
24-6	Zuivere ertsen	0,83	0,046	0,87	18,0
25-6	Zuivere ertsen	0,13	0,007	0,14	18,9
26-6	Zuivere ertsen	0,15	0,003	0,16	47,8
29-6	Zuivere ertsen	0,28	0,005	0,28	58,9
30-6	Zuivere ertsen	0,18	0,007	0,19	26,7
1-7	Zuivere ertsen	0,17	0,002	0,18	97,4
2-7	Zuivere ertsen	0,074	0,001	0,08	57,4
14-7	Erts+ Rioolslibas	4,21	0,069	4,27	60,9
15-7	Erts+ Rioolslibas	1,69	0,039	1,73	43,7
16-7	Erts+ Rioolslibas	2,44	0,039	2,49	63,0
20-7	Erts+ Rioolslibas	0,66	0,016	0,68	41,1
21-7	Erts+ Rioolslibas	0,73	0,007	0,73	108,6
22-7	Erts+ Rioolslibas	2,25	0,023	2,27	95,9
23-7	Erts+ Rioolslibas	5,49	0,094	5,63	57,9
24-7	Erts+ Rioolslibas	5,44	0,093	5,50	58,5
11-8	Erts+MBM-as	0,24	0,016	0,25	15,0
12-8	Erts+MBM-as	0,016	0,002	0,018	7,7
13-8	Erts+MBM-as	0,30	0,010	0,30	30,6
14-8	Erts+MBM-as	0,11	0,011	0,12	10,4
17-8	Erts+MBM-as	0,080	0,003	0,083	23,0
18-8	Erts+MBM-as	0,38	0,005	0,38	74,1
20-8	Erts+MBM-as	0,31	0,008	0,32	37,1
Gemiddeld		1,180	0,0229	1,203	48,07
Stdev		1,685	0,0282	1,713	28,07

Meting van 19-6 is beschouwd als uitschieter en niet meegenomen in de

berekening van gemiddelde en standaardafwijking

De meting van 19-6 wijkt duidelijk af van de overige 23 metingen. Deze meting is uitgevoerd onder een niet gedefinieerde situatie. Op deze datum was niet

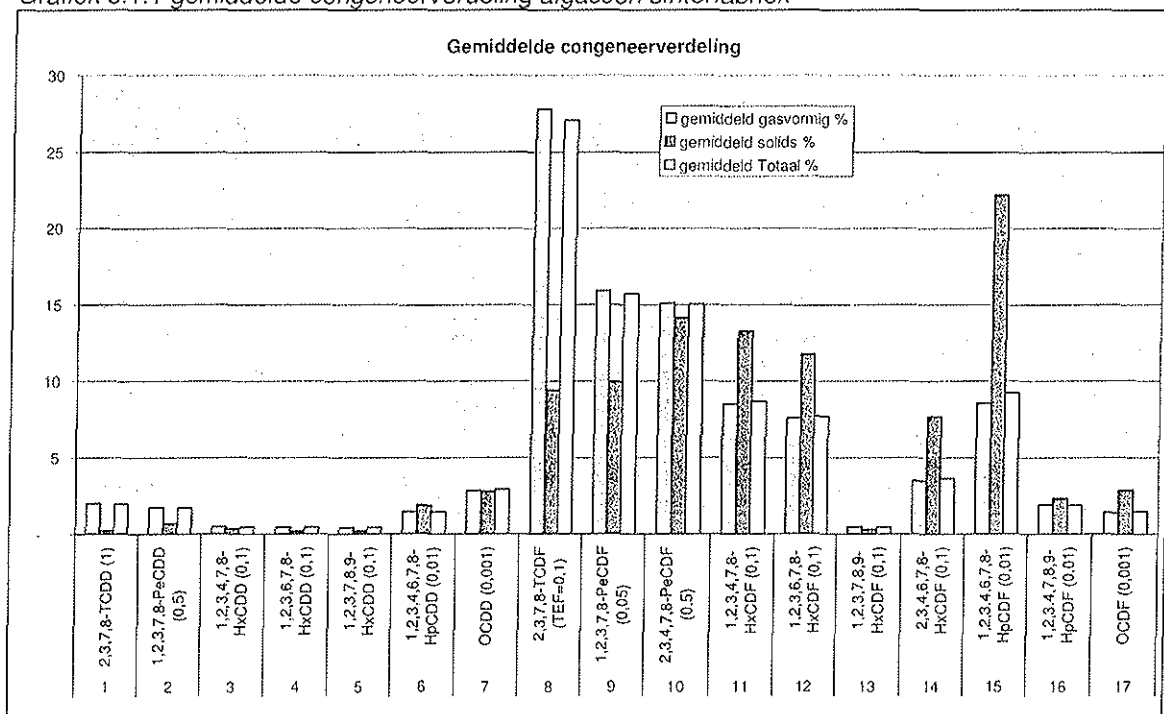
eenduidig de samenstelling van de grondstoffen vast te stellen als gevolg van een te korte periode tussen opstart na stilstand van 3 maanden en de meting. De resultaten van deze meting zijn dan ook niet meegenomen in de analyse van de verzamelde data.

De emissie van dioxine laat een grote variatie zien welke varieert van 0,018 ng-TEQ/Nm³ tot 5,63 ng-TEQ/Nm³. Niet alle metingen zijn onder identieke omstandigheden uitgevoerd. De volgende paragrafen evalueren of er een mogelijk verband is met een specifieke bedrijfssituatie en of samenstelling van processtromen.

Tabel 3.1.1 laat overduidelijk zien dat het overgrote deel van de dioxines zich in gasfase bevindt. Gemiddeld komt 98% van de dioxines voor in de gasfase, tegen 2 % aan deeltjes groter dan 0,45µm.

In bijlage 3 is voor elke meting de congeneer verdeling weergegeven voor de gasvormige, stofvormige en het totaal. Grafiek 3.1.1 geeft voor elke fase het gemiddelde van al metingen weer.

Grafiek 3.1.1 gemiddelde congeneerverdeling afgassen sinterfabriek



Het zwaartepunt van congeneerverdeling ligt vanaf congeneer 8. Dit betekent dat voornamelijk de furanen aanwezig zijn in de afgassen. De verdeling is zeer consistent. Congeneren 8 komt het meest voor en de concentratie loopt daarna geleidelijk af. Het lijkt erop dat de verdeling van de stof gebonden dioxines iets verschoven is naar de zwaardere congenen. Vanwege het feit dat maar 2% van de dioxines stof gebonden is, is dit niet terug te zien in de totale emissie.

3.2 Invloed chloriden op emissie van dioxines

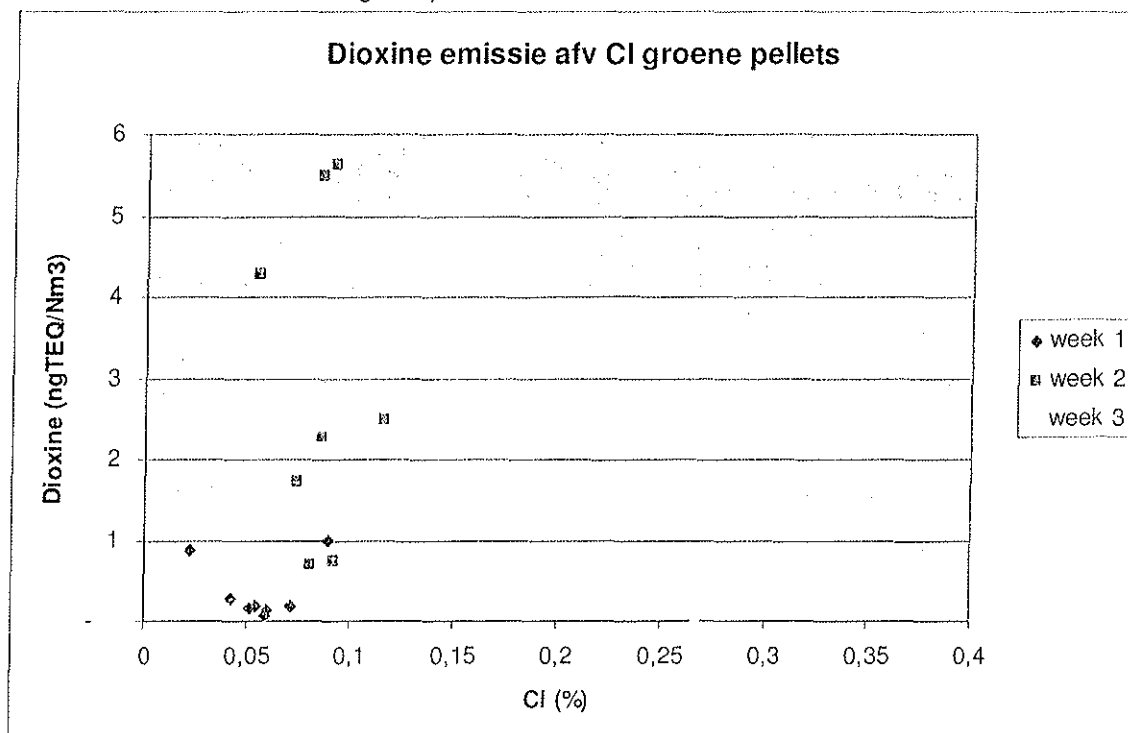
Voor de vorming van dioxines is de aanwezigheid van chloriden vereist. Belangrijkste bronnen van chloriden in het sinterproces zijn fosfaaterts, secundaire fosfaten en cottrellslurry uit het ovenhuis. In tabel 3.2.1 is de gemiddelde chloride concentratie van elke meetperiode van de processtromen die direct aan het sinterproces zijn gerelateerd weergegeven.

Tabel 3.2.1 gemiddelde chloride en dioxine emissie 3 meetperioden

	fosfaatmeel	groene pellets	gesinterde pellets	Afgassen sinter
	Cl-%	Cl-%	Cl-%	Dioxine ngTEQ/Nm3
periode 1	0,04	0,06	0,03	0,36
periode 2	0,05	0,08	0,04	2,91
periode 3	0,14	0,23	0,24	0,21

De tabel laat duidelijk het verschil in de chloridespiegel zien tijdens de 3 meetperioden. In de eerste twee meetperioden ligt de chloride spiegel relatief laag. Aanbod van chloriden is alleen afkomstig uit het fosfaaterts en cottrellslurry. In tweede meetperiode ligt de spiegel hoger t.o.v. de eerste meetweek door de inzet van een andere ertsmix met een hoger chloride aanbod. In de derde en laatste meetperiode is ca. 5% MBM-as ingezet met gemiddeld 5% chloride. De gevolgen voor de chloridespiegel zijn hiervan duidelijk zichtbaar, chloride in de groene pellets stijgt van <0,1% naar ongeveer 0,2%.

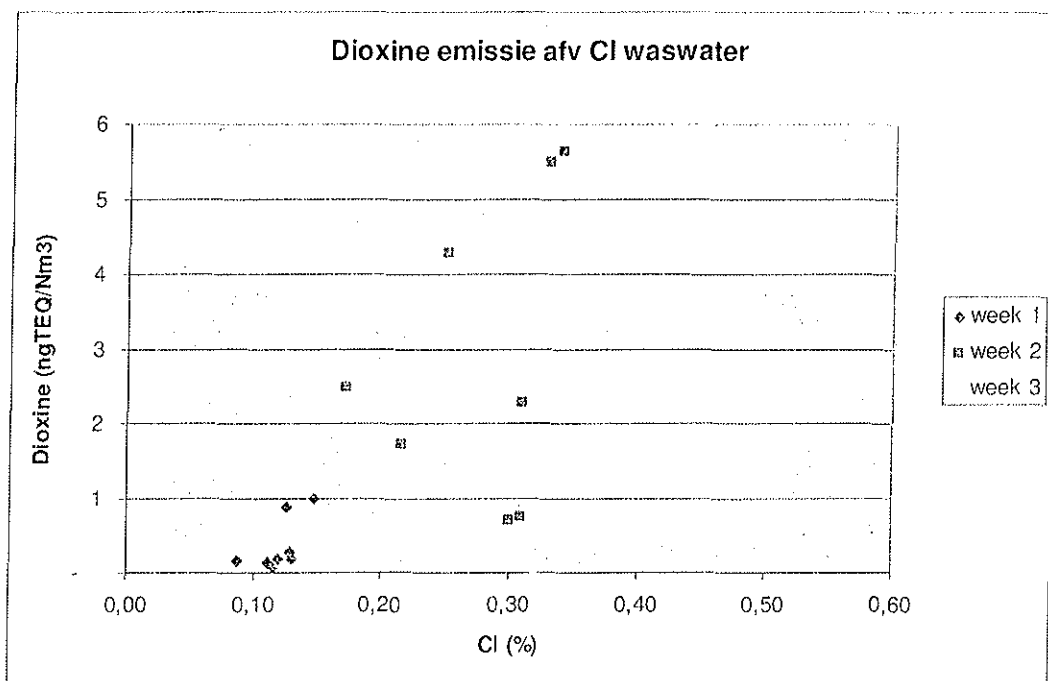
Grafiek 3.2.1 relatie chloride in groen pellets en emissie van dioxines.



In grafiek 3.2.1. is het verband tussen het chloride gehalte in de groene pellets en de emissie van dioxines weergegeven. Ook wanneer de meetperioden afzonderlijk worden beken is geen relatie tussen chloride in de processtromen en de emissie van dioxines waarneembaar.

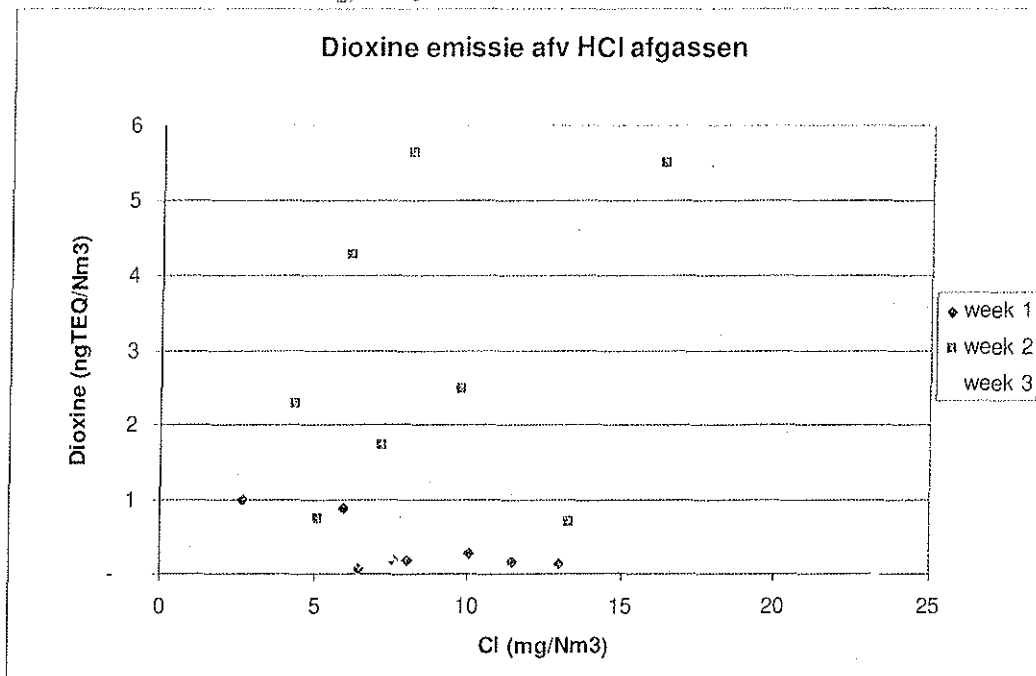
Niet al het chloride wordt tijdens het sinterproces uitgestookt. Een afgeleide van de hoeveelheid uitgestookt chloriden is de chloride concentratie in het waswater van het afgasreinigingssysteem¹. Figuur 3.2.2. laat het verband zien tussen de concentratie chloride in het waswater en de emissie van dioxines. Figuur 3.2.3. laat het verband zien tussen de hoeveelheid gasvormig geëmitteerd chloride en dioxines

Grafiek 3.2.2. Relatie chloride in waswater en emissie van dioxines.



¹ Voorwaarde is een constante spui uit dit systeem (chloride spui). Deze spui is gedurende de volledige meetcampagne op 10 m³/h ingesteld bij een waswaterdebiet van 65 m³/h naar de valpijp.

Grafiek 3.2.3 Relatie chloride_(g) in afgassen en emissie van dioxines



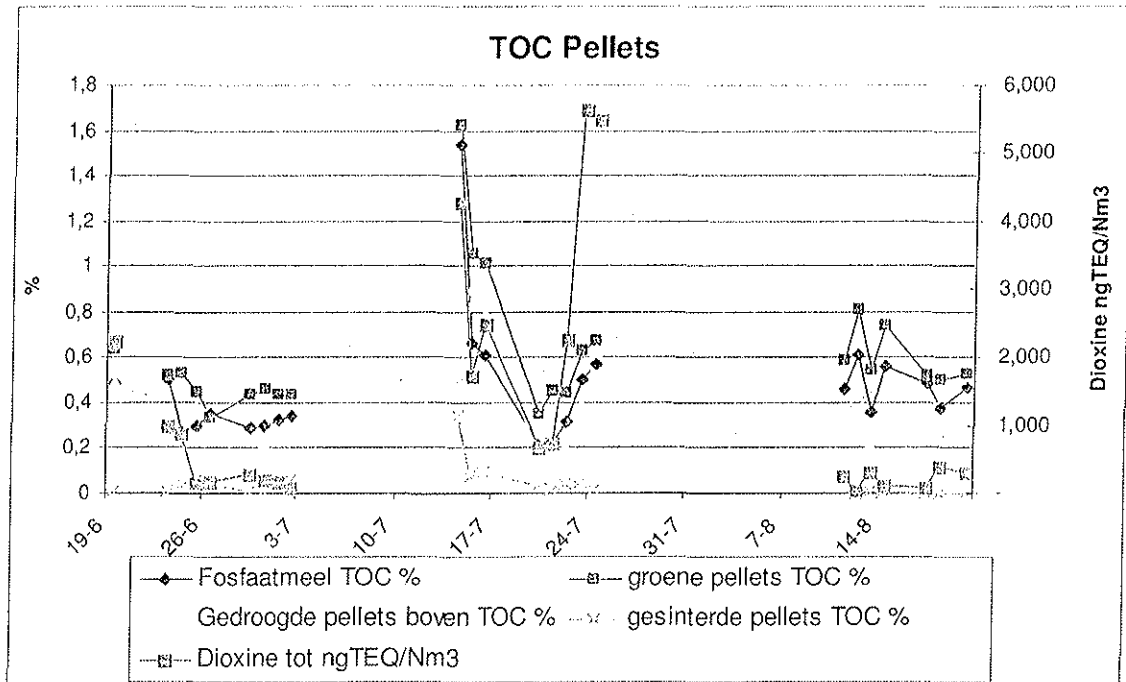
Beide verbanden zijn strikt willekeurig, er is geen relatie tussen de hoeveelheid uitgestookt chloride en de emissie van dioxines.

Uit bovenstaande kan worden geconcludeerd dat de chloride spiegel in het sinterproces geen invloed heeft op de emissie van dioxines. Zowel bij hoge (0,3%) als lage (0,05%) concentraties chloride kan een dioxine emissie van 0,05-0,3 ng-TEQ/Nm³ worden gemeten. Bij relatief lage chloride concentraties (0,08%) in de groene pellets zijn emissies van dioxines gemeten van ruim 5 ng-TEQ/Nm³.

3.3 Invloed organisch koolstof op de emissie van dioxines

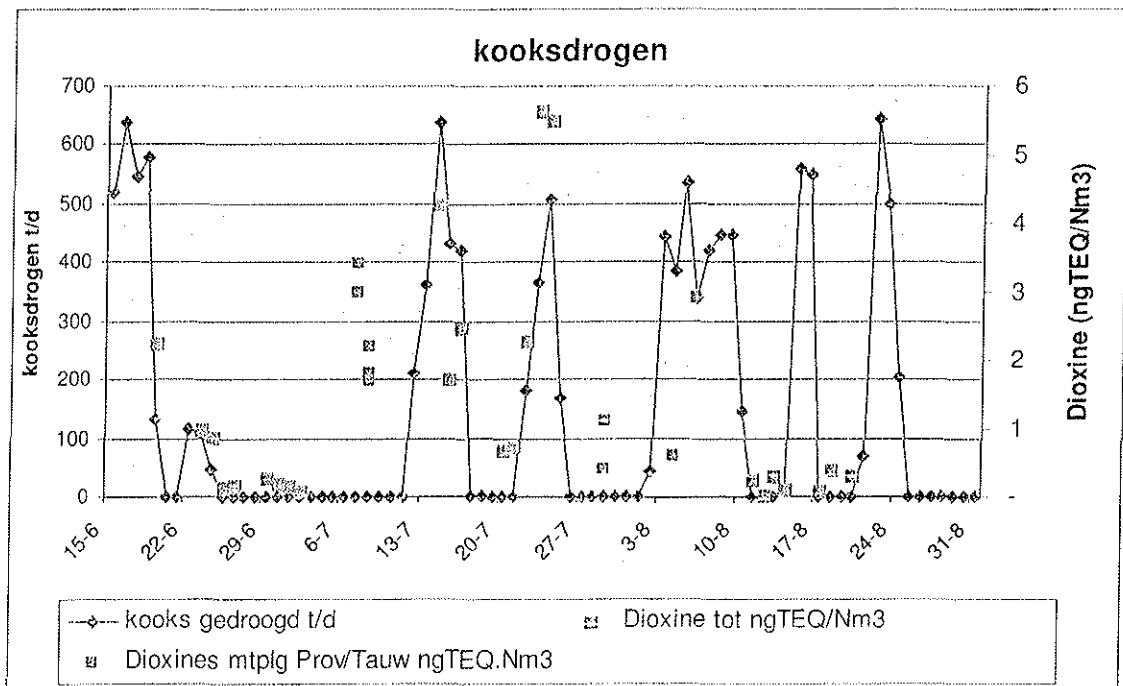
Voor de vorming van dioxines is de aanwezigheid van organisch koolstof (TOC) een voorwaarde. Afhankelijk van de oorsprong bevatten fosfaatertsen geen (magmatisch erts) tot 1300-3000ppm TOC. Klei en secundaire fosfaten bevatten een aanzienlijk grotere hoeveelheid TOC dat kan oplopen tot enkele procenten. Daarnaast komt kooksstof vrij bij het drogen van kooks op rooster 3. Dit kooksstof komt via het waswaterreinigingssysteem in de pellets. Kooksstof bestaat voor 75-90% uit TOC.

Grafiek 3.3.1 TOC gehalten processtromen sinterproces



Verwachting was dat de stijging van het TOC-gehalte in de groene pellets tijdens meetperiode 2 niet significant zou zijn en een kleine verhoging tijdens meetperiode 3 als gevolg van de inzet van MBM-as. Er wordt echter een significante verhoging gemeten in meetperiode 2 die niet kan worden verklaard uit de inzet van primaire als secundaire grondstoffen.

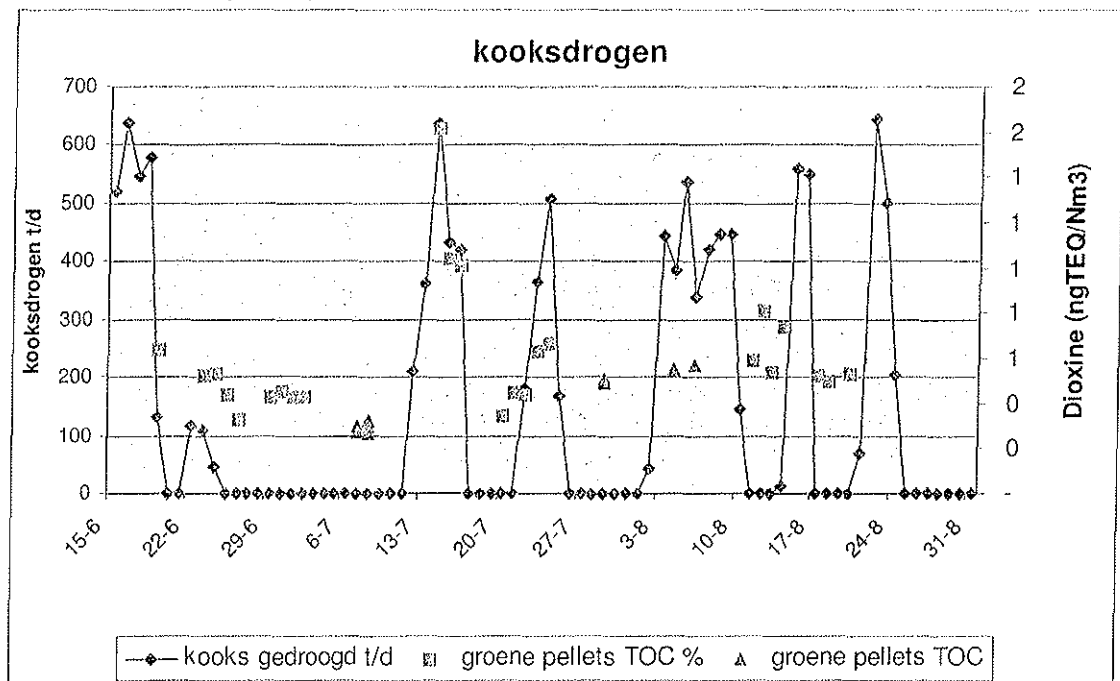
Grafiek 3.3.2 Kooksdrogen



Grafiek 3.3.2 geeft de dagelijkse productie voor kooksdrogen weer. Daarnaast zijn ook de emissie gegevens meegenomen die zijn uitgevoerd door en in opdracht van de provincie Zeeland. Deze grafiek geeft alleen aan wanneer kooksstof in de pellets kan zitten maar niets over de hoeveelheid koolstof. Dit is grote mate afhankelijk van productiecapaciteiten en de kwaliteit van de kooks.

Opvallend is wel dat tijdens kooksdrogen altijd een hogere emissie wordt gemeten dan wanneer geen kooks wordt gedroogd. Grafiek 3.3.2. geeft het verloop van TOC in de groene pellets aan. Ook hier lijkt het erop dat het drogen van kooks een bijdrage levert aan het TOC-gehalte in de groene pellets. Geen correlatie is waarneembaar tussen de hoeveelheid gedroogde kooks en de toename van het TOC in de groene pellets (grafiek 3.3.3).

Grafiek 3.3.2 TOC groene pellets



Dioxine emissie afv TOC groene pellets

Y-axis: Dioxine (ngTEQ/Nm3)

X-axis: TOC (%)

Legend:

- ◆ week 1
- week 2
- week 3
- provincie

TOC (%)	Dioxine (ngTEQ/Nm3)	Category
0.32	0.2	week 1
0.35	0.7	provincie
0.40	0.3	week 1
0.40	0.4	week 3
0.42	0.2	week 1
0.45	0.8	provincie
0.48	0.3	week 1
0.52	0.9	week 1
0.65	5.6	week 2
0.68	5.4	week 2
1.00	2.5	provincie
1.05	1.7	provincie
1.60	4.2	provincie

[illegible]

pagina 14 van 23

waarbij een relatief hogere dioxine emissie is gemeten. In de tweede meetperiode wordt een flinke stijging van de TOC in de afgassen gevonden. Deze ligt gemiddeld een factor 40 hoger dan het gemiddelde in de eerste periode. Het TOC in de groene pellets ligt in de tweede periode nog geen factor 2 hoger in vergelijking met de eerste periode. De verhoging van TOC kan niet worden verklaard uit de inzet van rioolslib as. Hier zit immers maar een verwaarloosbare hoeveelheid TOC in. In de derde periode worden extreem hoge TOC-waarden gemeten welke niet kunnen worden herleid naar de inzet van MBM-as. MBM as bevat ca. 3% TOC, wat bij volledige overgang naar de gasfase en geen rendement in het gaswassysteem een verhoging van ca. 420 ppm oplevert. De 4^{de} kolom in bijlage 4 geeft de inzet van FOG weer. Hier kan ook geen relatie met de sterk verhoogde TOC emissie worden gevonden.

Er is een correlatie tussen kooksdrogen op rooster 3 en de emissie van dioxines. Als gevolg van kooksdrogen op rooster 3 neemt het TOC in de groene pellets toe. Direct verband tussen TOC en de emissie van dioxines is niet aangetoond. Nader onderzoek naar het verband tussen TOC in groene pellets als gevolg van drogen van kooks op rooster 3 en de emissie van dioxines is nodig.

3.4 Invloed sulfaat op de emissie van dioxines

Sulfaat heeft een remmende werking op de vorming van dioxines. Belangrijkste bron van sulfaat voor het sinterproces is fosfaaterts. Daarnaast bevat ook MBM-as een niet verwaarloosbare hoeveelheid sulfaat.

Tabel 3.4.1 gemiddelde SO3 en dioxine emissie 3 meetperioden

	fosfaatmeel	groene pellets	gesinterde pellets	Afgassen sinter
	SO3-%	SO3-%	SO3-%	Dioxine ngTEQ/Nm3
periode 1	1,54	1,38	1,59	0,36
periode 2	0,95	0,95	1,04	2,91
periode 3	1,49	1,45	1,67	0,21

In periode 2 is er een beduidend lagere SO3 spiegel in het systeem. Dit wordt veroorzaakt door de gewijzigde ertsmix in deze periode waarbij geen Algerijns erts is ingezet. Algerijns heeft bevat ca. 3% SO3, terwijl Jordaans en Kolafosfaat respectievelijk 1,5% en 0,2% SO3 bevatten. Grofweg lijkt er dus een relatie te bestaan tussen de SO3 spiegel in het sinterproces en de emissie van dioxines. Aangezien dioxines in de gasfase worden gevormd, moet ook een verandering in SO4 concentraties in de gasfase en dus ook in de waswaterfase veranderen. In tabel 3.4.2 zijn de analyse op sulfaat in waswaters tijdens 3 metingen weergegeven. Hieruit kan het verband tussen SO4 en de emissie van dioxines niet worden bevestigd.

Tabel 3.4.2 SO₄ en dioxine emissie 3 meetdagen

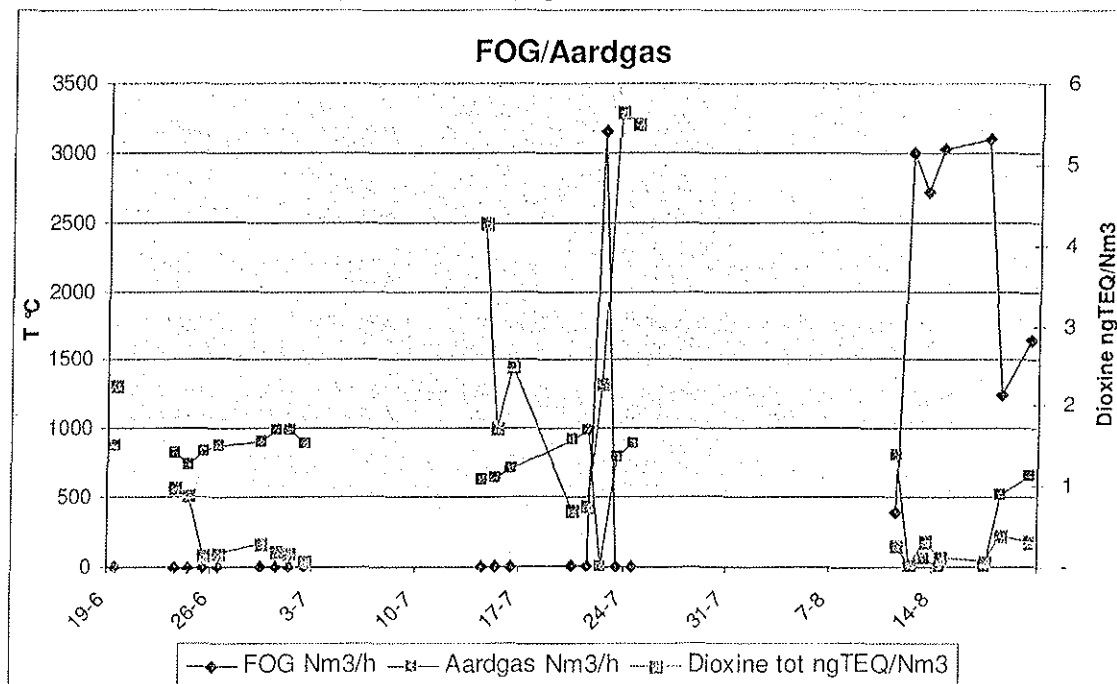
	Waswater	Valpijp	Afgassen sinter
	SO ₄ -%	SO ₄ -%	Dioxine ngTEQ/Nm ³
2-7 (periode 1)	0,12	0,12	0,076
23-7 (periode 2)	0,28	0,27	5,634
18-8 (periode 3)	0,25	0,27	0,384

In eerste instantie lijkt de SO₄-spiegel in het sinterproces van invloed te zijn op de emissie van dioxines. Dit kan echter niet worden bevestigd via de sulfaat concentraties in het waswater. Vermoeden is dat SO₄ een indicator is voor een parameter die direct gerelateerd is aan de SO₄-concentratie. Aangezien het Algerijns erts de belangrijkste bron is voor SO₄, bestaat de mogelijkheid dat de inzet van dit erts een remmende werking heeft op de vorming dioxines

3.5 Inzet FOG

De meetcampagne is direct uitgevoerd na de stilstand van 3 maanden van de volledige installatie. Als gevolg van deze ongebruikelijke lange stilstand heeft het lang geduurd voordat de volledige EPP weer volop in bedrijf was. Eén van de problemen was de in bedrijfname van de FOG compressoren. Hierdoor was het pas aan het einde van de meetcampagne mogelijk om FOG in te zetten in de sinterfabriek. De invloed van FOG is hierdoor niet volledig uitgezocht. Grafiek 3.5.1 laat de inzet van FOG/AG zien tijdens de meetcampagne. Deze eerste getallen geven niet de indruk dat er een significante invloed is van de inzet van FOG of aardgas op de emissie van dioxines

Grafiek 3.5.1 Inzet FOG/AG tijdens meetcampagne



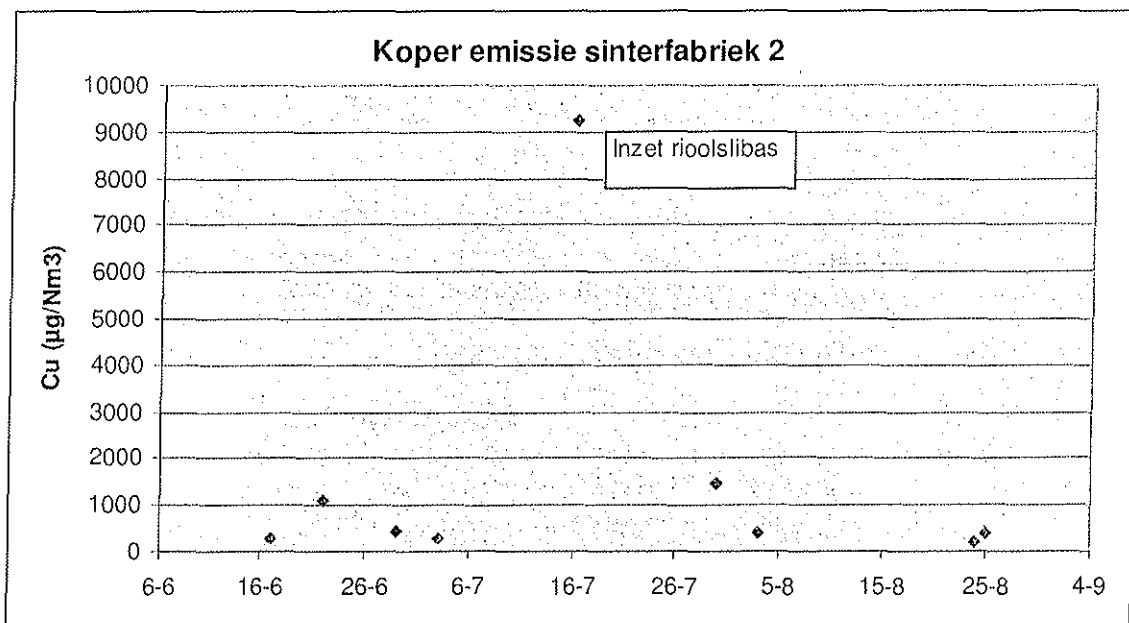
3.6 Inzet rioolslibas

In de tweede meetperiode is rioolslibas ingezet, 3,1% in de totale voeding naar de schotels en 4,1% op de input van ruwfosfaat. Vanuit de samenstelling van dit materiaal wordt geen effect op de vorming van dioxines verwacht. Het materiaal bevat geen verhoogd gehalte aan TOC en chloride.

Met name de verhoging van TOC in het fosfaatmeel (grafiek 3.3.1) kan hier niet mee worden verklaard.

Wel bevat het materiaal 1000-1500pm koper tov 5-10ppm in de fosfaatertsen. Tijdens de meetcampagne is een aantal monsters groene pellets geanalyseerd op Cu. In de periode dat rioolslibas is ingezet wordt een verhoogd kopergehalte van 40ppm gemeten tegen 10ppm indien dit materiaal wordt ingezet. De verhoogde koperspiegel wordt ook teruggevonden in de emissie van koper (grafiek 3.6.1). De meting uitgevoerd tijdens de inzet van rioolslibas lag ca. 17 maal hoger als het gemiddelde van de metingen voor en na deze periode.

Grafiek 3.6.1. Cu emissie sinterfabriek 2

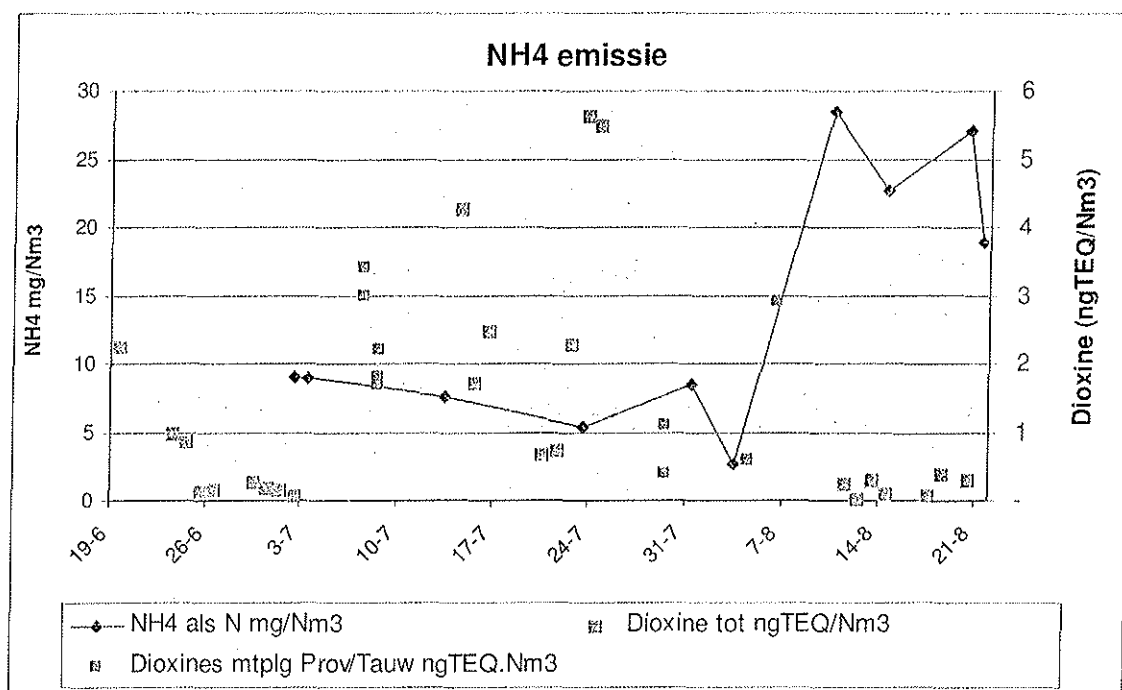


Zoals ook in eerdere paragrafen besproken zijn in deze periode ook andere parameters veranderd welke van invloed zijn op de emissie van dioxines (kooksdrogen, Inzet Algerijns). Hierdoor is het niet eenduidig te concluderen wat de invloed van deze secundaire grondstof is. Het lijkt erop dat de emissie van dioxines niet door één specifieke factor wordt bepaald maar dat een combinatie van factoren hiervoor verantwoordelijk is.

3.7 Inzet MBM-as

In de derde meetperiode is MBM-as ingezet, 3,4% in de totale voeding naar de schotels en 4,8% op de input van ruwfosfaat. MBM heeft twee belangrijke ingrediënten in zich voor de vorming van dioxines, namelijk chloriden en organisch C. Daarnaast bevat deze grondstof ook nog organische stikstofverbindingen welke in het sinter proces worden verbrand en als NH₃ vrijkomen. Van NH₃ is bekend dat het een remmende werking heeft op de vorming van dioxines.

Grafiek 3.7.1 NH₄ emissie



De metingen in deze periode zijn consistent lager en fluctueren minder dan in de ander perioden (tabel 3.1, par. 3.1). Hieruit kan dus geconcludeerd worden dat de inzet van MBM-as geen negatieve invloed heeft op de emissie van dioxines. Vermoeden bestaat wel dat er juist een remmende werking uitgaat van dit materiaal. De restanten organische stikstofverbindingen zouden de vorming van dioxines tegen gaan. Vervolg onderzoek moet dit bevestigen.

3.8 Dioxines in de processtromen en rendement van de gaswassing

Om enig inzicht te krijgen in de hoeveelheid dioxines die worden gevormd tijdens het sinterproces, de plaats waar deze worden gevormd en de invloed van de gaswassing zijn 4 simultane metingen uitgevoerd aan de rookgasen en afgassen van de droogzone. In tabel 3.8.1 zijn de analyse resultaten weergegeven. Naast de concentratie is ook de vracht weergegeven zodat een uitspraak kan worden gedaan over efficiency en specificiteit van de gaswassing.

Tabel 3.8.1 Rendementsmetingen

	24-juni	24 juni	25-6	25-6	11-8	11-8	12-8	12-8
	ngTEQ/ Nm3	µgTEQ/ u	ngTEQ/ Nm3	µgTEQ/u	ngTEQ/Nm 3	µgTEQ/ u	ngTEQ/Nm 3	µgTEQ/ u
DZ (g)	0,173	30,6	0,0162	2,8	0,28	46,5	0,48	79,7
DZ (s)	0,099	17,5	0,034	5,8	0,29	48,1	0,13	21,3
DZ (t)	0,27	47,8	0,05	8,6	0,57	94,6	0,61	101,9
SZ (g)	10,3	350	1,96	73	15,8	410,8	11,2	280,0
SZ (s)	0,59	20	0,152	5,6	0,57	14,8	1,25	31,3
SZ (t)	10,8	370	2,1	78	16,4	425,6	12,5	311,3
S (g)	0,83	174	0,13	28	0,24	47,3	0,016	3,19
S (s)	0,046	9,7	0,007	1,4	0,016	3,13	0,002	0,41
S (t)	0,88	185	0,14	29	0,25	50,4	0,018	3,6
Bijdrage SZ		88%		90%		82%		75%
Eff.(g)		54%		63%		90%		99%
Eff (s)		74%		88%		95%		99%
Eff (t)		56%		66%		90%		99%

DZ= droogzone

(g)= gasvormig

SZ= sinterzone

(s)= stofgebonden

S=Schoorsteen

(t)= totaal

Ruim 75% van de dioxines wordt gemeten in het afgaskanaal van de rookgassen. Waarschijnlijk worden de dioxines in de sinterzone gevormd maar door leklucht van de sinterzone naar de droogzone worden ook dioxines in de afgassen van de droogzone gemeten.

De efficiency van de gaswasinstallatie varieert tussen 56% en de 99%. In de eerste meetperiode is de duur van de metingen aan alle meetpunten niet gelijk geweest. Hier werd slechts 2 ½ uur aan de rookgassen en afgassen van de droogzone gemeten terwijl gedurende 6 uur aan schoorsteen is gemeten. Tijdens de laatste meetperiodes is wel op alle meetpunten tegelijkertijd en gedurende een gelijk tijdsbestek gemeten. Op basis van die laatste metingen mag aangenomen worden dat het overall rendement van de gaswassing >90% is.

Een hoog rendement betekent dat dioxines ergens anders in het proces vrijkomen of accumuleren. In tabel 3.8.2 zijn de analyses weergegeven van de diverse proces waswaterstromen genomen tijdens de simultane metingen aan rookgassen, afgassen droogzone en aan de schoorsteen.

Tabel 3.8.2 processtromen sinterfabriek

	datum		24-6	25-6	11-8	12-8
gr.pellets	dioxine-tot	ngTEQ/kg	11	7	6,6	6,6
gedroogde pellets	dioxine-tot	ngTEQ/kg		2,2	0,078	0,18
gesinterde pellets	dioxine-tot	ngTEQ/kg	0,013	0,0051	<2	<2
waswater	Dioxine (s)*	ngTEQ/kg	0,046	0,075	0,16	0,13
waswater	Dioxine (l)	ngTEQ/l	0,0067	0,019	0,63	0,9
valpijp	Dioxine (s)*	ngTEQ/kg	1,5	0,59	0,33	0,72
valpijp	Dioxine (l)	ngTEQ/l	0,016	0,011	1,8	4,5
FWWBT	Dioxine (s)*	ngTEQ/kg	0,57	0,48	0,11	0,21
FWWBT	Dioxine (l)	ngTEQ/l	0,078	0,035	1,6	4,4
emissie	Dioxine tot	ngTEQ/Nm3	0,87	0,14	0,25	0,018

* Concentraties zijn berekend naar het totale monster (s+l)

Bovenstaande tabel laat duidelijk een verhoging van dioxines in het waswater zien die zich met name in de vaste stof bevinden. Deze vaste stof wordt afgescheiden van het water en weer via de dorrslik in de pellets verwerkt. In deze stroom wordt inderdaad een verhoogde concentraties aan dioxines gemeten ten opzichte van fosfaaterts. Voor exacte kwantificering van deze stroom is verder onderzoek noodzakelijk.

De dioxines in de groene pellets verdwijnen voor het grootste deel al in de droogzone en zijn nagenoeg verdwenen in de gesinterde pellets.

Bijlage 6 laat de congeneerverdeling, gebaseerd op TEQ's, zien van alle processtromen in sinterfabriek. Een aantal processtromen wijkt willekeurig af tijdens één van de meetdagen. Dit wordt veroorzaakt door het zeer lage niveau waarop dioxines worden gevonden. Bij deze stromen worden nagenoeg alle congenen onder de detectielimiet gemeten, wanneer één congeneer juist boven de detectielimiet wordt geanalyseerd heeft dit een groot effect op de verdeling. De consequent identieke congeneerverdeling voor alle processtromen duidt op een processpecifiek vormingsmechanisme.

3.9 Dioxines in de grondstoffen

Van de belangrijkste grondstoffen is de congeneerverdeling bepaald (tabel 3.9.1). De belangrijkste grondstoffen zijn de ertsen, klei en de secundaire fosfaten.

Tabel 3.9.1 Congeneerverdeling grondstoffen

congeneer	Algerijns fosfaat	Jordaans fosfaat	Syrisch fosfaat	Rioolslib as	MBM 1 ²	MBM 2	Klei
1	<0,067	<0,068	<0,067	<0,75	0,96	<0,75	5,2
2	<0,067	<0,068	<0,067	<0,75	1,7	<0,75	2,7
3	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	2,8	<0,75	4,8
4	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	11	<0,75	13
5	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	8,1	<0,75	63
6	<0,25	<0,25	<0,25	3,6	68	2,8	610
7	<0,5	<0,51	<0,5	11	100	4,9	11000
8	0,07	<0,051	0,07	<0,75	4,9	0,79	<0,75
9	<0,067	<0,068	<0,067	<0,75	4,4	<0,75	<0,75
10	<0,067	<0,068	<0,067	<0,75	5,2	<0,75	<0,75
11	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	6	<0,75	<0,75
12	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	5,8	<0,75	<0,75
13	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	<0,75	<0,75	<0,75
14	<0,05	<0,051	<0,05	<0,75	6	<0,75	<0,75
15	<0,25	<0,25	<0,25	1,6	26	1,7	1,6
16	<0,25	<0,25	<0,25	<1,2	2,2	<1,2	<1,2
17	<0,5	<0,51	<0,5	<2,5	6,8	<2,5	<2,5
Totaal ng/kg	0,07	0	0,07	16,2	258,9	10,19	11695,1

In bijlage 7 staat de congeneerverdeling van de fosfaatertsen Algerijns, Jordaans en Syrisch. Kolafosfaat was ten tijde van dit onderzoek niet beschikbaar. Vanwege de magmatische oorsprong van dit erts wordt de aanwezigheid van dioxines niet waarschijnlijk geacht. In Syrische en Algerijnsfosfaat wordt alleen de congeneer 8 teruggevonden met een zeer lage concentratie (0,07 ng/kg). In Jordaansfosfaat blijven allen congenen onder de detectielimiet van de analysemethode. Congeneer 8 is de congeneer die met de hoogste TEQ-concentraties in de emissie van de sinterfabriek aanwezig is.

In bijlage 6 is de congeneerverdeling van de groene pellets weergegeven. Groene pellets zijn een mengsel van "verse" grondstoffen en gerecycled materiaal voordat zij worden gedroogd en gesinterd op het sinterrooster. Aandeel "vers" erts in de pellets is ca. 70% wat betekent dat de bijdrage van het erts verwaarloosbaar is t.o.v. de gemiddelde concentratie van 560 ng/kg in de groene pellets.

In bijlage 7 is de congeneerverdeling van klei weergegeven. Van klei is bekend dat zij hoge concentraties dioxines kan bevatten. De aanwezigheid van dioxines wordt veroorzaakt door ongecontroleerde verbranding van vegetatie als gevolg van vulkanische activiteit zo'n 15 miljoen jaar geleden.

Deze congeneerverdeling wijkt sterk af van de verdeling van de groene pellets. Met name de PCDD's zijn in hoge concentraties aanwezig in de klei.

Congeneer 7 heeft de hoogste concentratie

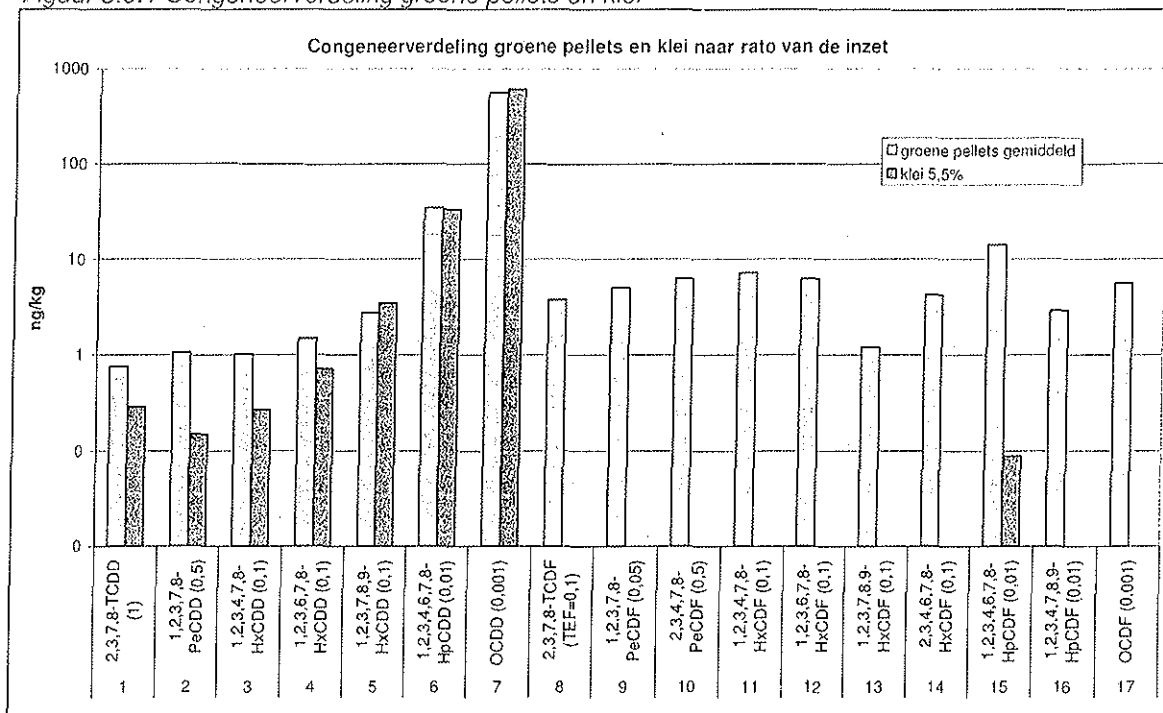
Afhankelijk van de procescondities varieert het kleigehalte in de groene pellets tussen de 4 en 8%. Grafiek 3.9.1 laat de gemiddelde congeneerverdeling van de groene pellets en de bijdrage van de klei indien 5,5% klei in de pellets wordt verwerkt.

Het lijkt er dus sterk op dat het leeuwendeel van congenen 1 t/m 7 in de groene pellets afkomstig is uit de klei.

Aan de hand van congeneer 7 kan de invloed van het sinterproces op de in de voeding aanwezige dioxines worden bepaald.

Bij een gemiddelde productie van 59 t/u groene pellets en een concentratie van 560 ng/kg wordt 33 mg/u van congeneer 7 aan het sinterrooster gevoed. Hiervan wordt 0,09 mg/u in de afgassen van de droogzone teruggevonden en 0,09 mg/u in de afgassen van de sinterzone. Gemiddeld wordt nog 0,2 mg/u van congeneer 7 teruggevonden in de gesinterde pellets.

Figuur 3.9.1 Congeneerverdeling groene pellets en klei



Het komt er dus op neer dat 99% van congener 7 wordt vernietigd tijdens het droog en sinterproces. Het deel dat niet wordt vernietigd gaat voor helft weg via de afgassen, de andere helft blijft achter in de gesinterde pellets. Uit bovenstaande mag de conclusie worden getrokken dat de in de voeding van de sinterroosters aanwezige dioxines worden vernietigd en niet bijdragen aan de emissie.

In bijlage 7 is de congeneerverdeling weergegeven van de secundaire fosfaten. De concentraties aan dioxines is relatief laag en is de verdeling homogeen over de 17 congenen. Uitzondering hierop is het MBM-vliegash waarin een verhoogde concentratie de minst giftige congenen 6 en 7 wordt gevonden. Deze concentraties liggen een factor 100 lager dan voor klei. Zoals al eerder aangetoond voor klei zullen de dioxines in deze grondstoffen worden vernietigd tijdens het sinterproces en geen bijdrage leveren aan de emissie van de dioxines van de sinterfabriek. Dit wordt ook in de literatuur beschreven, de meest gangbare mechanisme waarmee dioxine worden gevormd en geëmitteerd is via de de-novo synthese.

4 Conclusies

Bij de meeste onderzoeken zorgen de eerste onderzoeksresultaten altijd voor meer vragen dan dat zij beantwoorden. Zo ook na analyse van de data verzameld tijdens de eerste meetcampagne om de emissie van dioxines in de sinterfabriek meer inzichtelijk te maken. Toch kunnen al een aantal belangrijke conclusies worden getrokken:

1. Dioxines komen vrij in de sinterzone. Het deel dat vrijkomt via de droogzone wordt veroorzaakt door leklucht van de sinter naar de droogzone
2. De congeneerverdeling dioxines is constant. Het zijn met name de furanen die worden gemeten met de nadruk op de congenen 8 en 10. De verdeling is nagenoeg identiek voor alle procestromen wat duidt op een processpecifiek vormingsmechanisme.
3. 98% van de dioxines bevindt zich in de gasfase terwijl slechts 2% zich aan het stof in afgassen heeft gebonden.
4. De congeneerverdeling van de gasvormige en stofgebonden dioxines is nagenoeg identiek. De congenen met een grotere molecuulmassa lijken zich iets meer aan het stof te binden.
5. De chloridenspiegel in het sinterproces heeft geen invloed op hoogte van de dioxine emissie. Zowel bij hoge (0,3%) als lage (0,05%) concentraties chloride kan een dioxine emissie van 0,05-0,3 ng-TEQ/Nm³ worden gemeten. Bij relatief lage chloride concentraties (0,08%) in de groene pellets zijn emissies van dioxines gemeten van ruim 5 ng-TEQ/Nm³.
6. Er is geen verschil aangetoond tussen de inzet van FOG en aardgas op de sinterroosters op de emissie van dioxines
7. Invloed van TOC is nog niet helemaal duidelijk. Er is geen correlatie aangetoond tussen TOC in de grondstoffen en de emissie van dioxines. Er lijkt wel een correlatie met het drogen van kooks op rooster 3, maar dit is nog onderwerp van vervolgstudie.
8. Er lijkt een verband met de sulfaat-spiegel in het sinterproces. Of sulfaat een remmende factor is op de vorming van dioxines of dat het type erts de verhoging veroorzaakt is nog onderwerp voor de vervolgstudie.
9. Het lijkt er sterk op dat de emissie van dioxines niet door een enkele factor wordt bepaald maar door een combinatie van factoren die tegelijkertijd moeten plaatsvinden.
10. Dioxines in de grondstoffen hebben geen invloed op de emissie van dioxines. Zij worden voor bijna 99% afgebroken tijdens het sinterproces. Dit wordt ook in de literatuur beschreven, de meest gangbare mechanisme waarmee dioxine worden gevormd en geëmiteerd is via de de-novo synthese.
11. Er is geen algemeen verband aangetoond tussen de inzet van secundaire grondstoffen en verhoogde dioxine-emissie. Bij één van de twee ingezette secundaire grondstoffen is dit verband er in het geheel niet; bij de tweede is wel sprake van verhoogde emissie, maar zijn minstens twee mogelijke oorzaken aan te wijzen en zal onderzoek moeten uitwijzen of het verband voor deze grondstof wel aanwezig is.

5 Discussie aanbevelingen

De meetcampagne heeft het inzicht in het emissiegedrag van dioxines in de sinterfabriek enorm vergroot. Een aantal zaken dient nader onderzocht te worden:

1. Is er invloed van kooksstof in de pellets. In principe is kooksstof anorganische kooks dat geen bijdrage levert aan de vorming van dioxines. Toch kunnen de resultaten van de meetcampagne dit niet volledig uitsluiten.
2. De inzet van MBM-as heeft geen positieve invloed op de vorming van dioxines. De getallen zijn echter dusdanig dat het vermoeden bestaat dat er een remmende werking op de vorming van dioxines van dit materiaal bestaat.
3. Algerijns erts is een andersoortig erts dan andere ertsen die worden ingezet. Het bevat meer sulfaat, waarvan bekend is dat het een remmende werking heeft op de vorming van dioxines en het bevat een groter aandeel Hydroxyapatite ipv Fluorapatite. De resultaten van de meetcampagne sluiten niet helemaal uit dat de inzet van dit erts een remmend effect heeft op de vorming van dioxines.
4. Een negatieve invloed van de inzet van rioolslibas kan met de geproduceerde data niet helemaal worden uitgesloten. Aangezien dit as nauwelijks chloriden en organisch C bevat, is het de verwachting dat dit wordt veroorzaakt door het verhoogde koper gehalte. Koper heeft een sterk katalyserende werking op de vorming van dioxines.

Vervolgonderzoek zal er dus op gericht zijn om de hierboven beschreven parameters dmv een extra meetcampagne meer inzichtelijk te maken.

Voorstel is om de volgende combinaties te meten:

1. mix met Algerijnsfosfaat + kooksdrogen
2. mix zonder Algerijnsfosfaat + rioolslibas + MBM
3. mix zonder Algerijnsfosfaat + rioolslibas
4. mix met Algerijnsfosfaat + rioolslibas
5. mix met Algerijnsfosfaat + rioolslibas & Kooks

Metingen zullen telkens bestaan uit 4 metingen in 1 week. Tussen de meetweken zal telkens 2 weken ruimte worden gehouden om het systeem voldoende te spoelen.

Parallel aan het hierboven beschreven onderzoek zal studie worden verricht naar nageschakelde technieken. Nadruk zal liggen op de vangst van dioxines in de rookgassen van het sinterrooster. Met name het injecteren van toeslagstoffen als, kalk, calcië en geactiveerde kolen kunnen het vangstrendement op dioxines vergroten.

Daarnaast zal de mogelijkheid worden onderzocht om de afgassen van sinterrooster 3 tijdens kooksdrogen in een aparte installatie te reinigen of de waswaterreiniging van sinterrooster separaat van die van rooster 1 en 2 uit te voeren.

Bijlage 1: Overzicht monsternamen en analyse

	Vocht	Gloeiverlies	solids	Cl	TOC	XRF- UQ	Dioxine- totaal	Dioxine- vastestof	Dioxine- vloeistof
Granulatie									
Fosfaatmeel	x	x		x	x	x			
Mengslurry			x	x	x	x			
groene pellets	x	x		x	x	x	xx		
Sinterrooster									
Gedroogde pellets (top)	x	x		x	x	x	xx		
Gesinterde pellets		x		x	x	x	xx		
Valpijp									
Waswater			x	x	x			xx	xx
afloop valpijp			x	x	x	x (solids)		xx	xx
Fluorwasser									
Fluorwaswater buffertank			x	x	x	x (solids)		xx	xx
Dorrslikdroging									
slam			x	x	x				
koek	x	x		x	x	x			

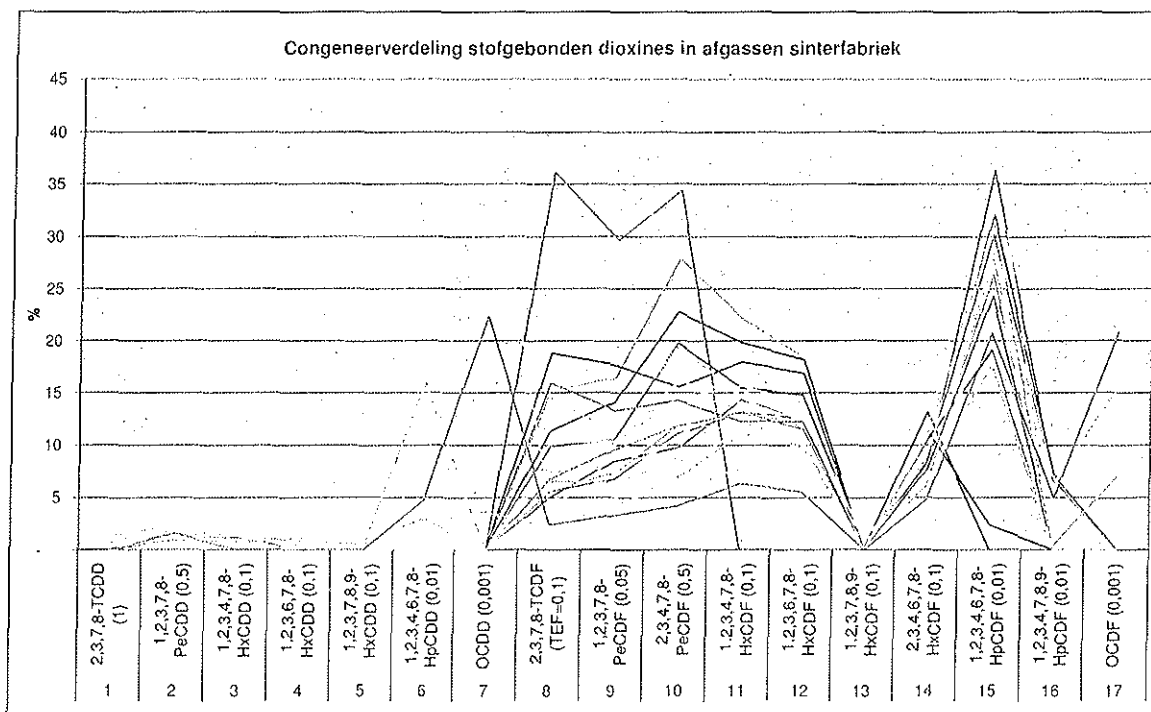
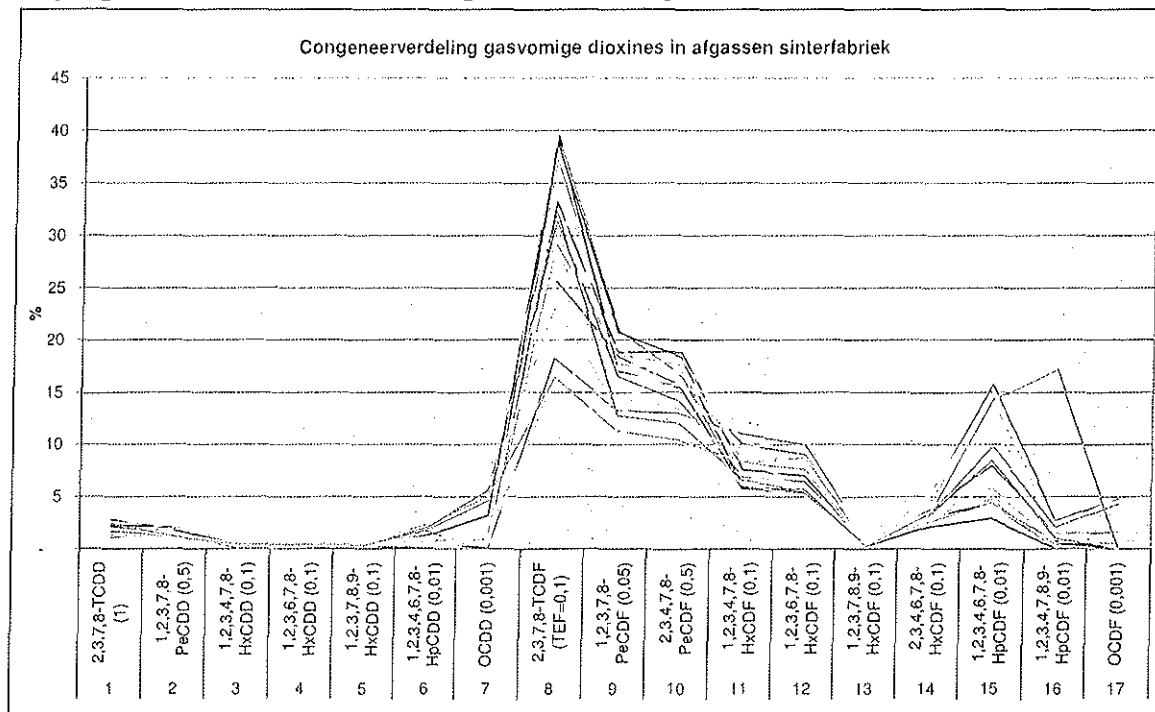
x=alle metingen

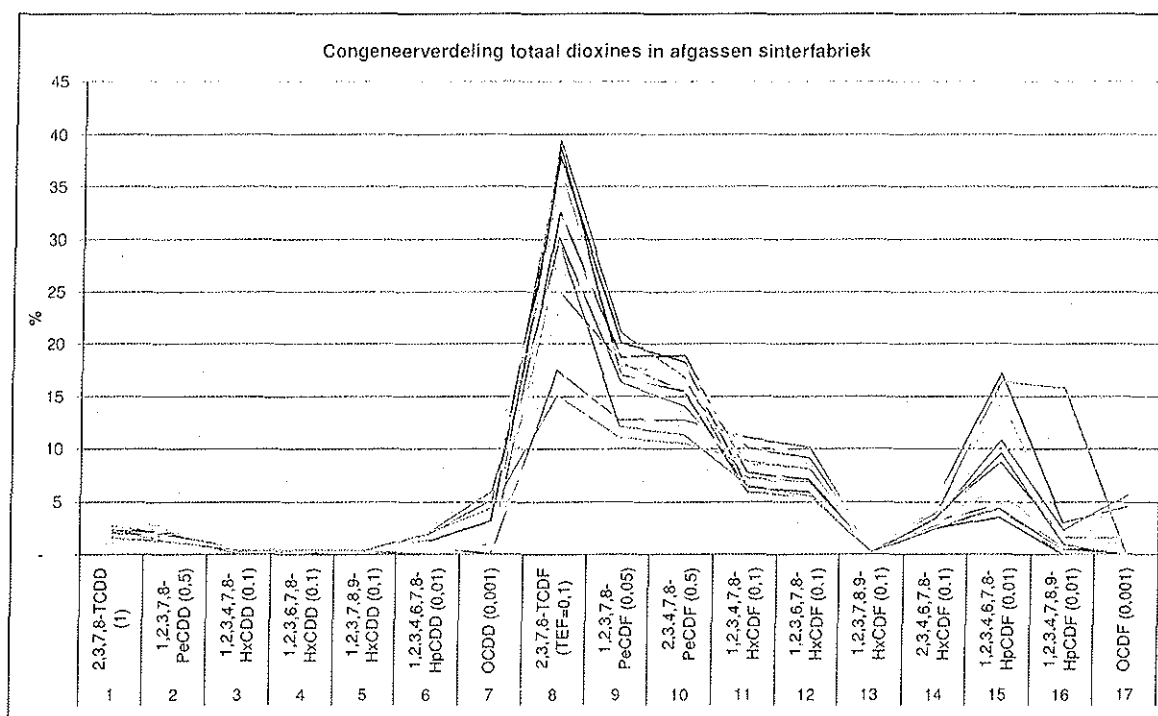
xx=alleen tijdens gecombineerde metingen met rook en drooggassen

Bijlage 2 Procesparameters

		periode1	2	Periode 3
Algerijns	%	30,3	4,0	22,9
Jordaans	%	25,6	47,4	27,6
Syrisch	%	-	-	-
Kola	%	24,1	24,7	19,9
Rotschlam				
m	%	2,0	1,1	0,5
Rioolslibas	%		3,1	
MBM	%			3,4
Retourgoed	%	18,0	19,7	24,8
Dorrslamm	%	-	-	0,9
WL	°C	347	385	456
Afgas dz	°C	64	61	64
Sinter OB	°C	712	719	708
Afgas sinter	°C	67	61	68
FOG	Nm3/h	-	393	2.160
Aardgas	Nm3/h	884	698	291
valpijp	m3/h	62,5	65,0	66,2
Chloride				
spui	m3/h	9,3	8,7	9,6
Heiderheid	NTU	130,2	51,7	256,8
suppl.fwwbv	m3/h	24,4	22,5	24,2

Bijlage 3 Congeerverdeling dioxine afgassen sinterfabriek

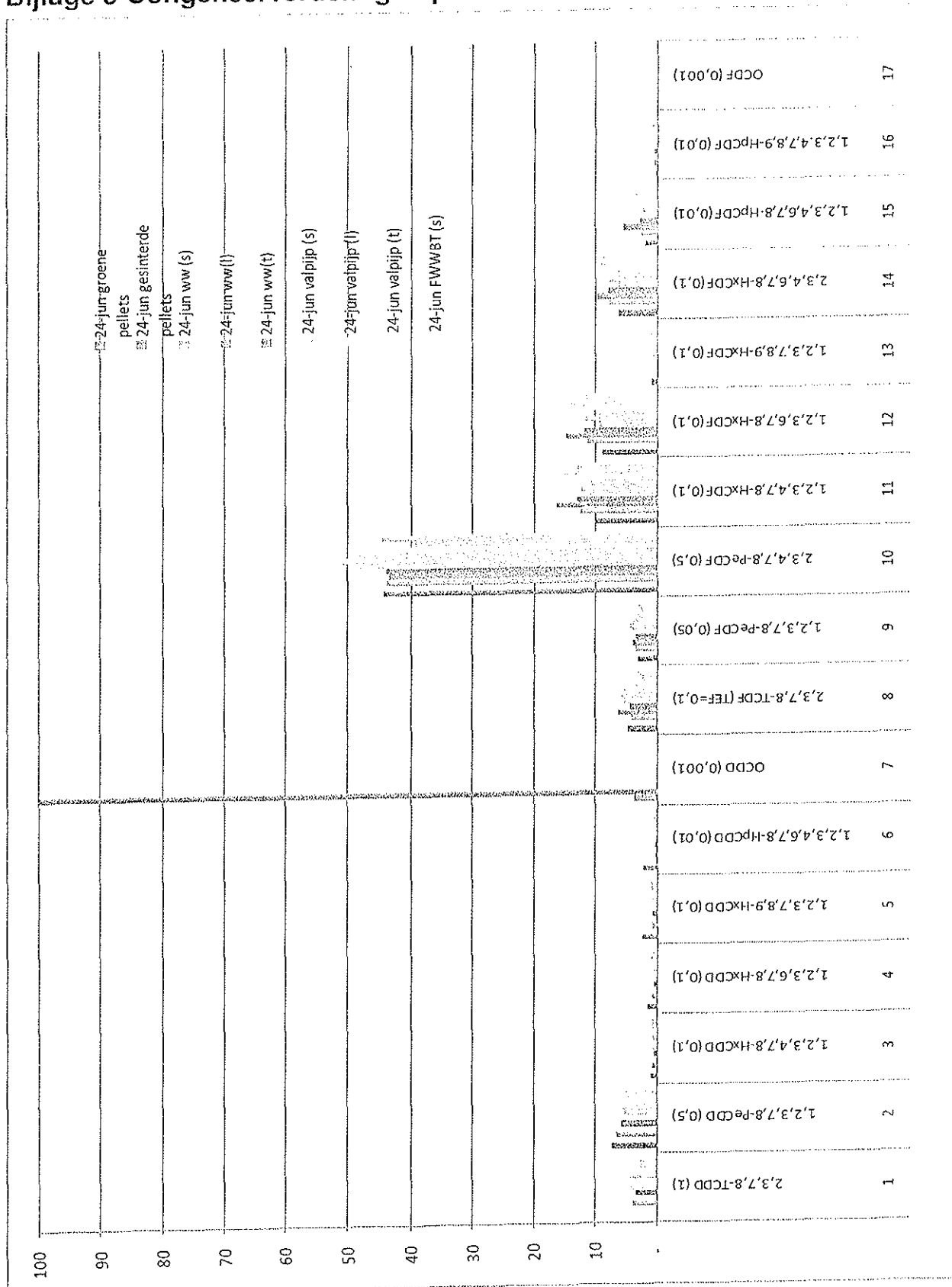




Bijlage 4 TOC waarden emissiemetingen

Verzamellijst meetcampagne				
datum	TOC-emissie	TOC-rookgassen	TOC-droogzone	Inzet FOG
	mg/Nm3	mg/Nm3	mg/Nm3	% (v/v)
19-6				0
20-6				
23-6				0
24-6	6,7	22,0	6,3	0
25-6	6,5	18,3	6,0	0
26-6	11,0			0
29-6	7,3			0
30-6	4,7			0
1-7	18,0			0
2-7	66,3			0
14-7	464			0
15-7	784			0
16-7	961			0
20-7	258			0
21-7	207			0
22-7	1.152			100
23-7	710			0
24-7	946			0
1-8				
11-8	7.723	689	52	33
12-8	13.147	34,3	84,7	100
13-8	1.794			98
14-8	5.018			100
17-8	191			100
18-8	343			71
20-8				71

Bijlage 5 Congeneerverdelingen processtromen



		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	2,3,7,8-TCDD (1)										
2	1,2,3,7,8-PeCDD (0,5)										
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD (0,1)										
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD (0,1)										
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD (0,1)										
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (0,01)										
7	OCDD (0,001)										
8	2,3,7,8-TCDF (TEF=0,1)										
9	1,2,3,7,8-PeCDF (0,05)										
10	2,3,4,7,8-PeCDF (0,5)										
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF (0,1)										
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF (0,1)										
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF (0,1)										
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF (0,1)										
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (0,01)										
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (0,01)										
17	OCDF (0,001)										

11-aug groene pellets

11-aug gedroogde pellets

11-aug gesinterde pellets

11-aug ww (s)

11-aug ww (l)

11-aug ww (t)

11-aug valpijp (s)

11-aug valpijp (l)

11-aug valpijp (t)

11-aug FWWT (s)

11-aug FWWT (l)

11-aug FWWT (t)

		100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
1	2,3,7,8-TCDD (1)										
2	1,2,3,7,8-PeCDD (0,5)										
3	1,2,3,4,7,8-HxCDD (0,1)										
4	1,2,3,6,7,8-HxCDD (0,1)										
5	1,2,3,7,8,9-HxCDD (0,1)										
6	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (0,01)										
7	OCDD (0,001)										
8	2,3,7,8-TCDF (TEF=0,1)										
9	1,2,3,7,8-PeCDF (0,05)										
10	2,3,4,7,8-PeCDF (0,5)										
11	1,2,3,4,7,8-HxCDF (0,1)										
12	1,2,3,6,7,8-HxCDF (0,1)										
13	1,2,3,7,8,9-HxCDF (0,1)										
14	2,3,4,6,7,8-HxCDF (0,1)										
15	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF (0,01)										
16	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF (0,01)										
17	OCDF (0,001)										

12-aug groene pellets

12-aug gedroogde pellets

12-aug gesinterde pellets

12-aug ww (s)

12-aug ww (l)

12-aug ww (t)

12-aug valpijp (s)

12-aug valpijp (l)

12-aug valpijp (t)

12-aug FWWT (s)

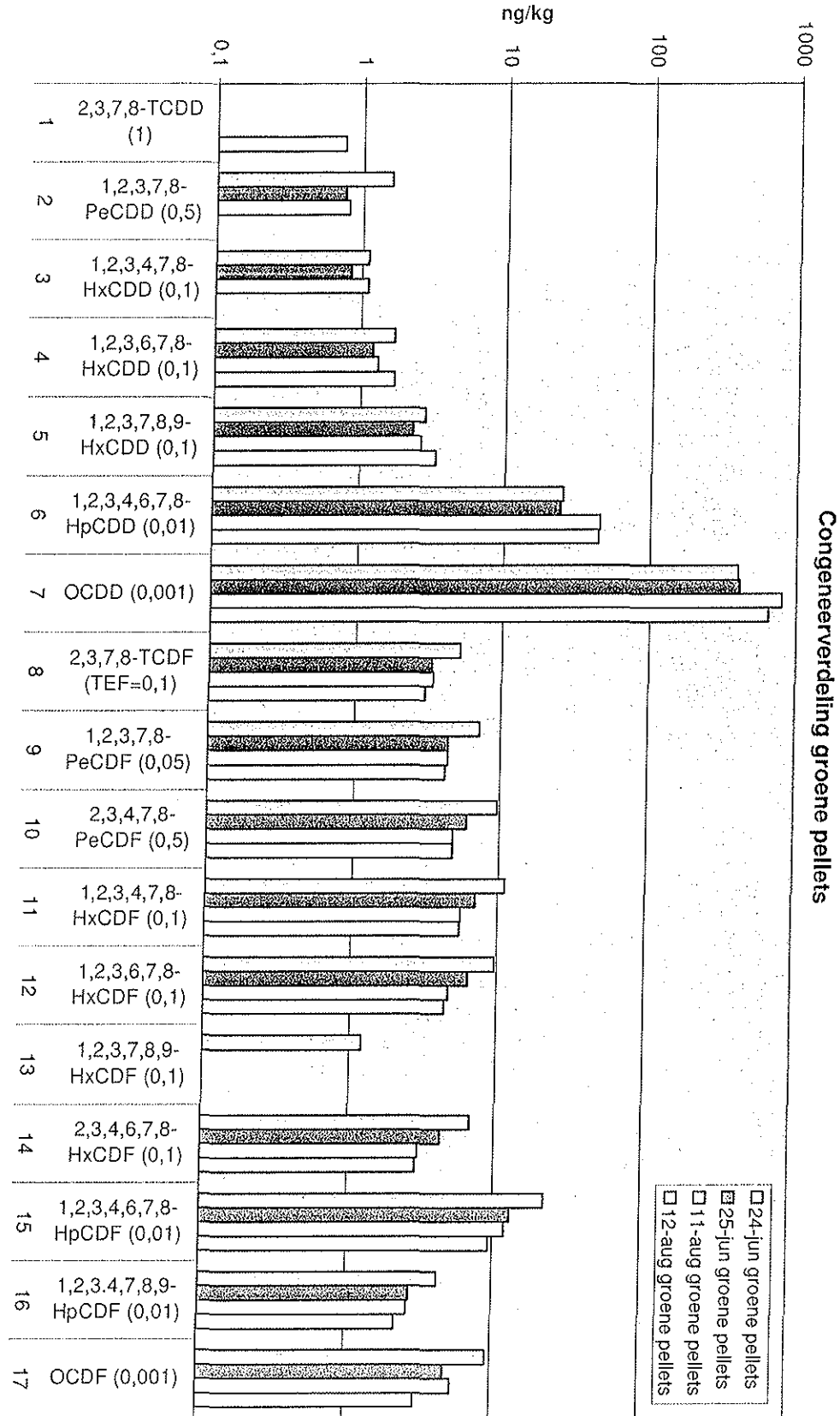
12-aug FWWT (l)

12-aug FWWT (t)

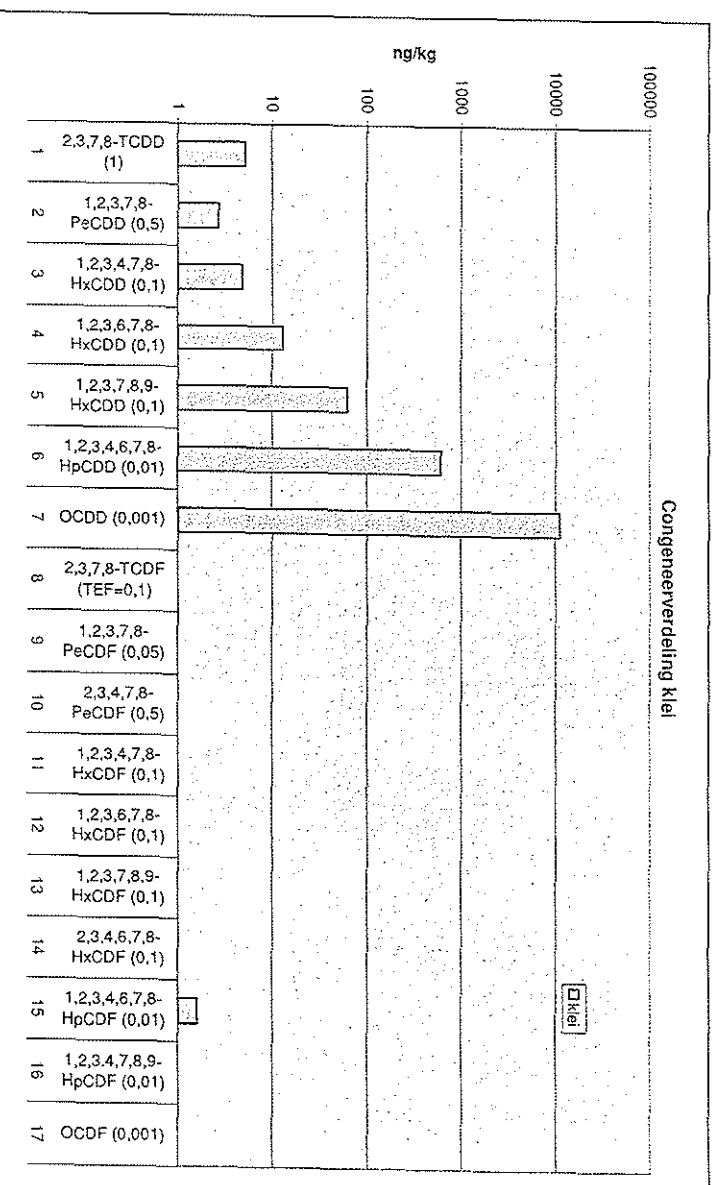
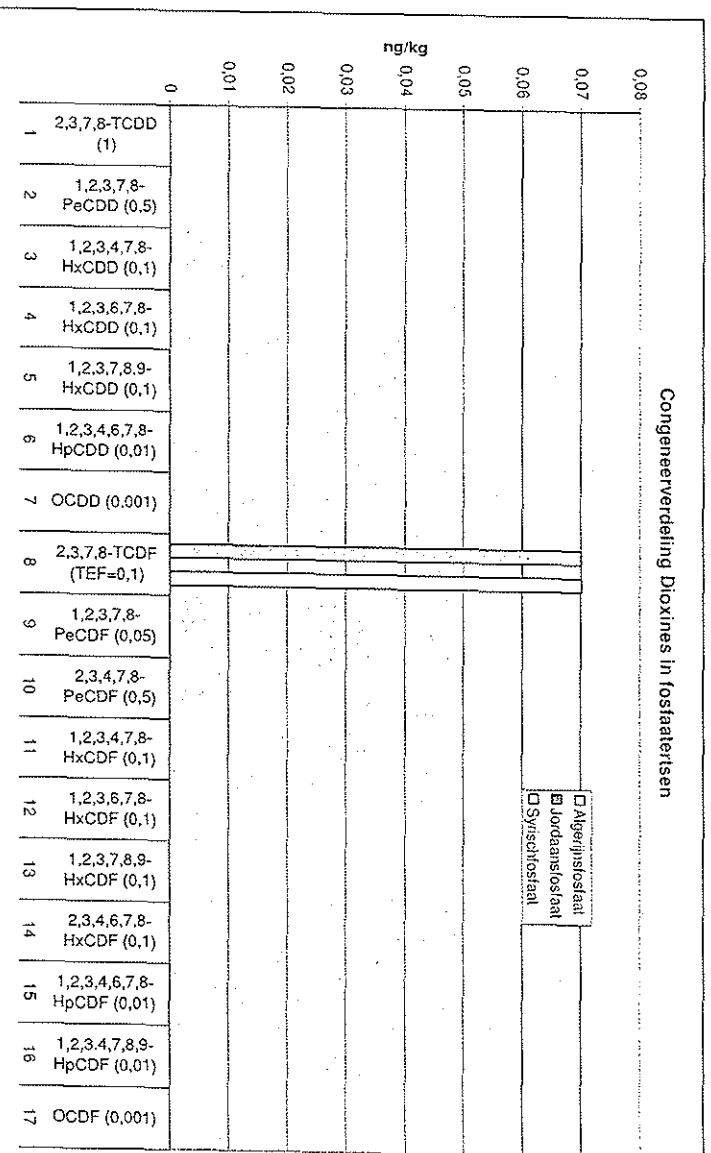
12-aug Dorstam (s)

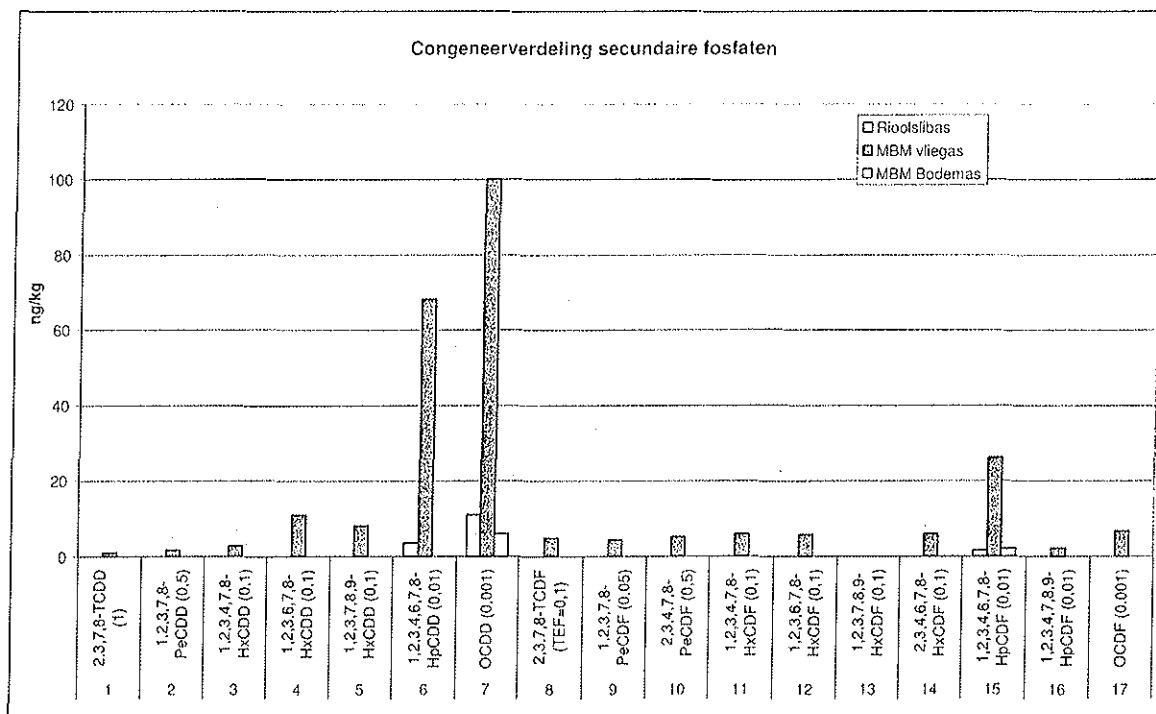
12-aug Dorstam (t)

Bijlage 6 Congeneerverdeling groene pellets



Bijlage 7: Congeneerverdeling (secondaire) grondstoffen





Bijlage 2

Tijdspad vervolg onderzoek reductie dioxine-emissies

In bijgevoegd schema is het tijdspad opgenomen voor de onderzoeksstappen die op dit moment voorzien worden. Om het tijdspad zo kort mogelijk te houden is er voor gekozen om het brongerichte onderzoek en het onderzoek naar nageschakelde technieken zoveel mogelijk parallel te laten verlopen.

Onderstaand is een toelichting gegeven op het onderzoekstraject. Het huidige onderzoeksplan gaat - noodzakelijkerwijs - uit van de stand der kennis in november 2009. Naar aanleiding van de resultaten kan de nadruk op bepaalde aanpassingen worden verlegd of kunnen nieuwe paden worden ingeslagen. Indien op basis van nieuwe inzichten en/of onderzoeksresultaten blijkt dat aanpassingen in termijnen en/of andere onderzoeksstappen nodig zijn, zal dit in overleg met de provincie Zeeland plaatsvinden

1. Basisonderzoek (brongericht)

In het basisonderzoek zijn onderzoeksstappen gepland die in het rapport 'Kwantificering Dioxine emissie sinterfabriek' zijn gemotiveerd. Zoals uit het genoemde rapport blijkt is de directe relatie tussen de inzet van secundaire fosfaten en verhoogde dioxine-emissie niet evident, en dient deze emissie bij inzet van de secundaire grondstoffen in combinatie met verschillende bedrijfsomstandigheden nader te worden gemeten. Na afronding van deze stappen willen we duidelijkheid hebben over:

- de remmende werking van Algerijns erts op de dioxine-emissies (1.1)
- de remmende werking van vlees- en beendermeelas (MBM-as) op de dioxine-emissies (1.2)
- de invloed van rioolslibas op de dioxine-emissies (1.3)
- de invloed van kooksdrogen op de dioxine-emissies (1.4).

Deze vier punten zijn volgens de huidige stand der kennis (november 2009) mogelijk van invloed op de grootte van de emissie, al dan niet in combinatie met elkaar.

In deze fase is - indien dit noodzakelijk blijkt - ook het procestechnische onderzoek naar afscheiding van kooksstof uit de processtromen voorzien. Kooksstof in de pellets is mogelijk een factor die bijdraagt aan verhoogde dioxine-emissie. Dit is een mogelijke bronmaatregel die gericht is op het voorkomen van invoer van kooksstof op de sinterroosters. Dit onderzoek is uiteraard alleen relevant indien de emissieresultaten van de meetcampagne daartoe aanleiding geven

Een niet eerder genoemd aspect dat in deze fase onderzocht zal worden is het zogenaamde memory-effect (1.5). Uit gesprekken die wij de laatste weken hebben gevoerd met deskundigen is duidelijk geworden dat dioxinen zich kunnen hechten aan kunststof installatie-onderdelen en voor nalevering van dioxinen kunnen zorgen. Grote delen van de gaswasinstallaties van de sinterfabriek zijn uitgevoerd in kunststof, het is dus niet uitgesloten dat het memory-effect een rol speelt en de resultaten van het onderzoek beïnvloedt. Om die reden zal nagegaan worden of het memory-effect zich voordoet.

2. Onderzoek naar nageschakelde technieken

Met de huidige kennis en inzichten zijn twee mogelijke technieken voorzien, namelijk injectie van geactiveerde klei en injectie van actief kool. Voor de afscheiding van het geïnjecteerde materiaal (inclusief verontreinigingen) zijn vervolgens weer twee technieken mogelijk: natte en droge scheiding. De onderzoekstrajecten zullen zoveel mogelijk parallel aan elkaar lopen. Pilottesten kunnen echter niet gelijktijdig worden uitgevoerd. Omdat het wellicht nodig is om meerdere pilottesten uit te voeren is de doorlooptijd van deze fase vrij lang. Daarnaast is ruimte voorzien om mogelijke andere technieken, die gaandeweg het traject bekend worden, te onderzoeken op haalbaarheid en te testen.

3. Rapportagemomenten

Na de afronding van de stappen 1.1 t/m 1.5 zijn rapportages voorzien. Deze rapportages zullen aan de provincie Zeeland worden overlegd. Hierbij zal aangegeven worden tot welke maatregelen de onderzoeken leiden en of aanpassing van het onderzoekstraject noodzakelijk is.

Over de voortgang van het onderzoek naar nageschakelde technieken zal elk kwartaal een voortgangsrapportage aan de provincie Zeeland worden overlegd.

Belangrijke beslismomenten zijn hierbij:

- evaluatie pilottesten
- besluit tot engineering.

