

RAPPORT

Werkwijze ZZS-inventarisatie VNPI

Beantwoording ZZS-uitvraag 2019

Klant: VNPI

Referentie: BG6580IBRP002F01

Status: Definitief/01

Datum: 10 juli 2020

HASKONINGDHV NEDERLAND B.V.

Postbus 1132
3800 BC Amersfoort
Industry & Buildings
Trade register number: 56515154

+31 88 348 20 00 **T**
+31 33 463 36 52 **F**
info@rhdhv.com **E**
royalhaskoningdhv.com **W**

Titel document: Werkwijze ZZS-inventarisatie VNPI

Ondertitel: ZZS-werkwijze
Referentie: BG6580IBRP002F01
Status: 01/Definitief
Datum: 10 juli 2020
Projectnaam: ZZS-werkwijze
Projectnummer: BG6580
Auteur(s): RHDHV

Opgesteld door: RHDHV

Classificatie

Projectgerelateerd



Disclaimer

Niets uit deze specificaties/drukwerk mag worden veeleenvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van HaskoningDHV Nederland B.V.; noch mogen zij zonder een dergelijke toestemming worden gebruikt voor andere doeleinden dan waarvoor zij zijn vervaardigd. HaskoningDHV Nederland B.V. aanvaardt geen enkele verantwoordelijkheid of aansprakelijkheid voor deze specificaties/drukwerk ten opzichte van anderen dan de personen door wie zij in opdracht is gegeven en zoals deze zijn vastgesteld in het kader van deze Opdracht. Het geïntegreerde QHSE-managementsysteem van HaskoningDHV Nederland B.V. is gecertificeerd volgens ISO 9001:2015, ISO 14001:2015 en ISO 45001:2018.

Inhoud

1	Inleiding	1
1.1	Aanleiding en doelstelling van deze rapportage	1
1.2	Leeswijzer	1
2	Identificatie van ZZS en pZZS op de locatie	2
2.1	Identificatie van ZZS en pZZS in grondstoffen en producten	2
2.2	Identificatie ZZS- en pZZS in overige producten	4
3	Identificatie en berekening lucht emissie & immissie	5
3.1	Identificatie van gangbare emissies bij raffinaderijen	5
3.2	Dataverzameling voor emissie bij raffinaderijen	6
3.3	Berekenen van het aandeel (p)ZZS in damp	7
3.4	Berekenen van de emissie (p)ZZS	7
3.5	Berekenen van de immissie (p)ZZS	8
4	Identificatie en berekening water emissie & immissie	11
4.1	Inleiding uitvraag water	11
4.1.1	Kader van de inventarisatie van (p)ZZS in het effluent	11
4.1.2	Waterstromen in een raffinaderij	11
4.1.3	Twee methoden om (p)ZZS in het effluent te bepalen	11

Bijlagen

1.	DCMR uitvraag en begeleidende tekst
2.	Toelichting gebruikte formules
3.	API-data set en MLV.char
4.	Methode 2 bepaling van concentraties p(ZZS) in afvalwaterstromen

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en doelstelling van deze rapportage

De leden van de VNPI hebben van de DCMR in 2019 een verzoek ontvangen om de aanwezigheid, emissie en immissie naar lucht en water van Zeer Zorgwekkende Stoffen (ZZS) en potentieel Zeer Zorgwekkende Stoffen (p)ZZS te bepalen. Dit is door de leden van de VNPI in een, door de DCMR opgesteld, format aangeleverd. Het document en de begeleidende tekst van DCMR zijn in Bijlage 1 opgenomen.

De VNPI heeft namens haar leden in de zomer van 2019, toen de bedrijven al aan de uitvraag werkten, met DCMR enkele afspraken gemaakt over de wijze waarop de inventarisatie uitgevoerd moet worden, waarna de leden van VNPI hun reactie op de uitvraag hebben opgesteld en ingediend. De definitieve afspraken tussen DCMR en VNPI zijn via een emailwisseling afgesloten eind september 2019, enkele dagen voor het verstrijken van de deadline van het indienen van de uitvraag. De afspraken zijn vastgelegd in een emailwisseling tussen de VNPI en DCMR. De VNPI zal de afspraken in een eigen document samenvatten in juli 2020 .

Doel van het rapport is om een nadere toelichting te geven op de werkwijzen die de bedrijven in de raffinagesector hebben genomen om tot een goede inventarisatie van (p)ZZS te komen, om de Uitvraag te beantwoorden. Dit rapport beschrijft de werkwijze die de leden van de VNPI hebben gevolgd op basis van de uitvraag en de aanvullende afspraken tussen de DCMR en de VNPI. Dat de wijze waarop de leden de uitvraag hebben ingevuld kan verschillen komt door het feit dat ze al ver gevorderd waren toen deze emailwisseling was afgerond. Ook de vorm van een email wisseling, zoals deze afspraken aan leden is verstuurd, kan veroorzaakt hebben dat de interpretatie ervan verschilt.

Het document biedt tevens een basis voor een goede inventarisatie van (p)ZZS emissies, vooral voor bedrijven met gelijksoortige producten (ruwe olie en aardolieproducten).

1.2 Leeswijzer

Dit rapport is als volgt opgebouwd:

Hoofdstuk 2: Identificatie van ZZS en pZZS op de locatie;

Hoofdstuk 3: Identificatie en berekening van lucht emissie & immissie;

Hoofdstuk 4: Identificatie en berekening van water emissie & immissie.

2 Identificatie van ZZS en pZZS op de locatie

2.1 Identificatie van ZZS en pZZS in grondstoffen en producten

In de raffinaderijen wordt de grondstof (ruwe olie) gescheiden en opgewerkt tot hoogwaardige eindproducten en basisgrondstoffen, die vervolgens verder worden verwerkt in andere industrieën. Een belangrijk deel zal uiteindelijk worden toegepast als brandstof-energiedrager, een kleiner deel als basisgrondstof voor andere industrieën (bijvoorbeeld verf of kunststof).

De Europese Chemische wetgeving REACH rekent de grondstoffen (ruwe olie) en raffinage producten van een raffinaderij tot de zogenoemde UVCB-categorie (stoffen met een onbekende of variabele samenstelling, complexe reactieproducten en biologische materialen). Dit betekent dat deze stoffen een variabele samenstelling hebben en toch tot dezelfde stof gerekend kunnen worden. De enkelvoudige stoffen die in een UVCB's aanwezig zijn, bijvoorbeeld benzeen, hexaan en andere koolwaterstoffen van diverse ketenlengten of chemische compositie, worden in dit rapport constituenten genoemd. Deze UVCB's zijn geen mengsels (gebruik makend van REACH definities). Een mengsel is een product waarbij intentioneel 2 of meer stoffen zijn samengevoegd.

Om toch de UVCB stoffen en variatie te duiden is een dataset nodig met meerdere analyses, met de samenstelling van elke UVCB categorie. In Europa heeft de **Conservation of Clean Air and Water in Europe (ConCAWE³)** data verzameld en in de Verenigde Staten de **American Petroleum Institute (API²)**. De leden van de VNPI hebben twee processtromen op een raffinaderij, light nafta en HFO- Heavy Fuel oil, vergeleken en daar bleek de data set van API meer informatie over constituenten te geven. Daarnaast is de ConCAWE data enkel in een ruwe database aanwezig en niet beschikbaar voor individuele leden van de VNPI. De API data daarentegen is gepubliceerd, openbaar en het rapport is verkrijgbaar (API PUBL 4723-A, December 2018).

Om bovengenoemde redenen hebben de leden van de VNPI gekozen om gebruik te maken van bedrijfsinterne data (eigen analyses, aangeduid als "typicals" in dit rapport) en data van de **American Petroleum Institute (API²)** data, in een iteratief proces om de ZZS en p-ZZS in de grondstoffen en producten te duiden.

De data set van de API (**American Petroleum Institute**) bevat per product (processtroom) verschillende berekende waarden op basis de uitgevoerde analyses: een maximale concentratie, de MLV en de MLV.char waarde. De waarden worden uitgedrukt in een gewichtsperscentage (wt. %). De leden hebben gebruik gemaakt van één van de twee typen voor de Most Likely Value, zoals deze in de API dataset zijn benoemd: de MLV of de MLV.char,

In Bijlage 3 gaan we nader in op de API-data set en de MLV waarden als uitgangspunt voor de inventarisatie van (p)ZZS constituenten in processtromen.

Om de ZZS en p-ZZS in de grondstof- en productstromen te duiden hebben de leden de volgende aanpak doorlopen:

- Bedrijven hebben bepaald welke typische processtromen er binnen de eigen raffinaderij voorkomen. Elke raffinaderij is verschillend. Deze bedrijfsspecifieke processtromen zijn vergeleken met de processtromen zoals gedefinieerd in de API-Source stream-file. Een voorbeeld: als een bedrijf ruwe olie gebruikt als grondstof dan zal gekozen worden voor de ruwe olie ('crude oil') uit de API-Source stream-file. De API-Source stream file is dan als referentie gebruikt om de constituenten samenstelling van de verschillende processtromen te bepalen. Uiteindelijk is per raffinaderij het toekennen van de API data aan processtromen maatwerk, omdat de productielocaties allen van elkaar verschillen. Voor maatwerk is per definitie geen generieke beschrijving te geven.

- De bedrijven die over voldoende “typicals” beschikken dit als uitgangspunt genomen en bij het ontbreken van “typicals” met informatie over constituenten in processtromen, de API data.
- Daarnaast hebben alle bedrijven ook gebruik gemaakt van SDS informatie en analyses van leveranciers, emissiemetingen, als ook relevante data, die is verzameld voor de jaarlijkse VOS (VOS-Vluchtige organische stoffen) rapportage. De laatste wordt gerapporteerd in het kader van het Elektronisch Milieu Jaarverslag (E-MJV). Elk bedrijf heeft het meest representatieve rapportagejaar voor VOS geselecteerd voor het invullen van de uitvraag.

De API data bleek goed in overeenstemming te brengen met data van de overige bronnen (typicals en SDS informatie), wat de bedrijven sterkte in het gebruik van de API data.

In sommige gevallen wezen eigen bronnen in de richting van een andere productstroom of is de aanvullende informatie gebruikt om gehalten van aanwezige (p)ZZS constituenten in de API data aan te passen aan de werkelijk gemeten gehalten.

Daarnaast zijn ook emissiemetingen van ((p)ZZS) constituenten in lucht en water als validatie gebruikt om de theoretische gehalten in het product (op basis van API data) aan te passen. Dit kan enkel indien metingen van de betreffende ((p)ZZS) constituenten daadwerkelijk uitgevoerd zijn.

Naast deze bronnen om de (p)ZZS te identificeren bij elk bedrijf, zijn de volgende activiteiten uitgevoerd:

- Alle constituenten zijn, ongeacht de dampspanning, geïdentificeerd. Er is geen (p)ZZS (met dampspanning lager dan 0,01 kPa) uitgesloten.
- Na de identificatie van alle constituenten in de stromen op locatie, is voor elke constituent de status vastgesteld als ZZS of pZZS . Dit is gedaan op basis van zelfclassificatie en / of de (p-)ZZS-lijsten van het RIVM (die zijn gebaseerd op basis van de geharmoniseerde classificatie, het voorkomen op de PACT lijst, de CoRAP-lijst, de OSPAR-lijst, de KWR [Kader Richtlijn Water]-classificatie, de EU-POP [Persistent Organic Pollutant] Verordening).
- Van alle geïdentificeerde (p)ZZS-constituenten zijn vervolgens de fysisch chemische eigenschappen verzameld, zoals de dampspanning en de samenstelling in de vloeistoffase . Deze eigenschappen zijn nodig voor het bepalen en berekenen van de impact naar de omgeving via de lucht of het water.

Ontbrekende – onduidelijke gegevens

In de API-database zitten diverse dubbeltellingen. Een voorbeeld hiervan is dat xylenen in sommige stromen afzonderlijk zijn bepaald (ortho, meta en paraxylenen) en in andere stromen worden meta- en paraxyleen als groep bepaald. Daarnaast geven sommige stromen een totaal percentage xylenen aan en weer andere combineren het bovenstaande. Dit leidt tot dubbeltelling van percentages of onduidelijkheid hoe tot een totaal is gekomen.

Om deze dubbeltellingen te verhelpen is voor alle stromen bepaald wat de hoogste concentratie van de ZZS of (p)ZZS constituent(en) is. Als voorbeeld worden in tabel 1 “xylenen in het product Naphtha” gerapporteerd.

Tabel 1 Voorbeeld rapportage xylenen in het product Naphtha

#	Component	CAS-nummer	Concentratie (wt %)
1	m,p-Xylene	108-38-3 / 106-42-3	1,7800
2	m-Xylene	108-38-3	0,3270
3	o-Xylene	95-47-6	0,1160
4	p-Xylene	106-42-3	0,1320

5	Xylenes (Total)	1330-20-7	0,0168
---	-----------------	-----------	--------

In tabel 2 is bepaald welke som de hoogste concentratie aan “xylenen totaal in het product Naphta” oplevert.

Tabel 2 Bepaling hoogste concentratie aan xylenen totaal in het product Naphtha

Component	Rekenstap (# + # +...)	Concentratie (wt %)
Xylenen totaal	2 + 3 + 4	0,5750
Xylenen totaal	1 + 3	1,8960 (hoogste waarde)
Xylenen totaal	5	0,0168

Dit verschijnsel kan voorkomen bij elke stofgroep die zowel individueel als groepsgewijs kunnen worden bepaald, zoals de groep PAK (Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen) en zware metalen.

Ook voor deze groepen is op dezelfde wijze de hoogste concentratie van de groep als totaal bepaald per processtroom. Bij twijfel of onduidelijkheid is door de bedrijven de meest conservatieve aanpak gekozen.

2.2 Identificatie ZZS- en pZZS in overige producten

Naast de grondstoffen en eindproducten van een raffinaderij zijn op locatie hulpstoffen, reactieproducten, tussenproducten en uiteenlopende onderhoudsstoffen aanwezig. De identificatie van ZZS en pZZS is als volgt uitgevoerd:

1) Ingekochte hulpstoffen:

Ingekochte hulpstoffen zijn vaak toegevoegde stoffen aan het proces of het product (zoals Methyl tert-butyl ether - MTBE of (bio)ethanol). Daarnaast wordt in het raffinage proces gebruik gemaakt van katalysatoren zoals een nikkelkatalysator.

Al deze stoffen worden door leveranciers geleverd met een VIB (SDS) en bestaan voor het grootste deel uit enkelvoudige stoffen of mengsels met een duidelijke samenstelling en identiteit (EINECS en CAS nr) en concentratie van de componenten. Op basis hiervan is te bepalen of er een ZZS of pZZS aanwezig is in deze producten.

Hulpstoffen kunnen soms als drager een UVCB (bijvoorbeeld een Naphta) hebben. Indien dit het geval is, hebben de bedrijven de UVCB gerelateerd aan een productstroom uit de API database en op basis daarvan de ZZS of pZZS constituenten bepaald.

2) Reactieproducten en tussenproducten:

Reactieproducten en tussenproducten zijn producten die ontstaan in het proces of tussentijds opgeslagen worden voor verdere fysisch/chemische behandeling.

In het geval van enkelvoudige stoffen is op basis van het EINECS / CAS nr te bepalen wat de (p)ZZS status is van de stof.

Voor de tussenproducten die UVCB's zijn, heeft het bedrijf deze kunnen relateren aan een productstroom in de API database. Met behulp hiervan zijn de (p)ZZS-constituenten geïdentificeerd.

3) Overigen:

Enkele categorieën producten die in geringe hoeveelheid op locatie worden gebruikt (niet gebruikt in het hoofdproces of de nevenprocessen) zijn, conform de uitvraag van DCMR, niet meegenomen in de inventarisatie. Dit kunnen de volgende producten zijn:

- Producten die in werkplaatsen door onderhoudspersoneel of derden worden gebruikt;
- Producten die in de laboratoria of kantoren worden gebruikt.

Referenties

1. UVCB = Substances of Unknown or Variable Composition, Complex reaction products or Biological compounds

2. API: Refinery Stream Composition Data - Update to Speciation Data in API 4723, API PUBL 4723-A, December 2018, <https://standards.globalspec.com/std/13114350/api-publ-4723-a>
3. ConCAWE: Conservation of Clean Air and Water in Europe (ConCAWE) <https://www.concawe.eu/publications/>

3 Identificatie en berekening lucht emissie & immissie

In dit hoofdstuk geven we een toelichting op de gehanteerde werkwijze voor het identificeren en kwantificeren van emissies van (p)ZZS naar de lucht door raffinaderijen in Nederland.

De identificatie en berekening van de impact van (p)ZZS via de lucht voeren de bedrijven uit in de volgende stappen die verder in dit hoofdstuk worden toegelicht:

- Stap 1: Identificatie van gangbare emissies bij raffinaderijen;
- Stap 2: Dataverzameling voor emissie bij raffinaderijen;
- Stap 3: Berekenen van het aandeel (p)ZZS in damp;
- Stap 4: Berekenen van de (p)ZZS emissie;
- Stap 5: Berekenen de (p)ZZS immissie.

3.1 Identificatie van gangbare emissies bij raffinaderijen

In dit hoofdstuk wordt consistent gebruik gemaakt van de term koolwaterstoffen wanneer we spreken over alle emissies uit de grondstoffen en producten in deze industrie. Wanneer er over de verplichte rapportage in het kader van de VOS richtlijn (Vluchtige Organische Stoffen) wordt gesproken, betreft dit slechts het vluchtige deel van de koolwaterstoffen.

Een groot deel van de emissie van (p)ZZS vanuit raffinaderijen bestaat als fractie van de koolwaterstoffen die worden geëmitteerd. Daarnaast zijn er enkele specifieke emissiebronnen van (p)ZZS. Kwalitatief zijn dit op een raffinaderij de volgende activiteiten of emissiebronnen:

- Diffuse emissie veroorzaakt bij doorzet van grondstoffen en producten;
- Emissie vanuit dampverwerkingsinstallaties;
- Emissie bij proceseenheden;
- Emissie vanuit leidingwerk;
- Ondersteunende installaties of bijzondere emissies.

De wijze waarop de gegevens van bovengenoemde emissiebronnen worden gebruikt wordt hieronder toegelicht.

Diffuse emissie veroorzaakt bij doorzet van grondstoffen en producten

De emissie van koolwaterstofdampen wordt voornamelijk veroorzaakt door het verladen van (vluchtige) vloeistoffen van en naar opslagtanks of transportmodaliteiten. In die gevallen wordt damp boven een vloeistof of restdampen uit de tank verdreven. Bij atmosferische opslag van koolwaterstoffen komt damp ook vrij als gevolg van schommelingen in de omgevingstemperatuur en druk. De omvang van deze emissie is sterk afhankelijk van het type tank (inclusief afdichtingen van openingen, randen, enzovoort) en de vluchtigheid van het opgeslagen product (i.e. hoge dampdruk).

Koolwaterstof-emissies kunnen worden beperkt of voorkomen door goede inrichting van opslagtanks en verlaadpunten. Bij verladingsen kan bijvoorbeeld dampretour worden toegepast. Daarbij wordt verdreven damp vanuit de gevulde tank teruggedleid naar de tank die wordt geleegd. Ook zijn er verschillende typen tanks die het verdrijven van damp tegengaan door een drijvend dek op de vloeistof. Als alternatief kan verdreven damp naar een dampverwerkingsinstallatie (DVI) worden geleid, waarin de emissie van koolwaterstofdampen (en de (p)ZZS daarin) wordt gereduceerd (zie hieronder).

Emissie vanuit dampverwerkingsinstallaties (DVI)

Koolwaterstofemissies vanuit opslagtanks of transportmodaliteiten vinden in sommige gevallen plaats via een DVI. Vaak zijn deze installaties gebaseerd op thermische oxidatie, waardoor koolwaterstoffen worden vernietigd. Een ander type DVI is een dampterugwinningseenheid (Vapor Recovery Units, VRU) met adsorptie, condensatie of membraanfiltratie, om koolwaterstofemissie te reduceren.

Bij geurende producten kunnen gaswassers worden toegepast om geuroverlast tegen te gaan. De afvang van koolwaterstoffen door gaswassers is beperkt, omdat veel constituenten in raffinaderijproducten niet goed oplosbaar zijn in water.

Emissies bij proceseenheden

Emissie van (p)ZZS vanuit de proceseenheden van raffinaderijen bestaat voor een belangrijk deel uit de emissie van zware metalen vanuit katalysatoren of constituenten in de grondstoffen en verbrandingsproducten. In veel proceseenheden wordt procesgas samen met aardgas als brandstof gebruikt in fornuizen en stoomketels.

Enkele bedrijven hebben een raming gemaakt van de emissies uit proceseenheden (typisch voor verbrandingsemissie) op basis van omstoffactoren afkomstig vanuit het e-MJV, in het geval er geen meetgegevens voorhanden zijn (zie de bepaling van omstoffen in *TNO rapport "Bepalen van emissies van raffinaderijen", september 1999*).

Emissies vanuit leidingwerk

Emissies van (p)ZZS kunnen ontstaan door lekkage in het leidingwerk bij flenzen, pakkingen, pompen en dergelijke. Leidingwerk bevindt zich op raffinaderijen bij proceseenheden, opslagtanks, DVI's en verlaadplaatsen. De lekverliesemissie wordt beheerst door een LDAR (Leak Detection And Repair) programma conform MilieuMonitor 15 (Infomil: Meetprotocol voor lekverliezen, Rapportagereeks MilieuMonitor Nummer 15, maart 2004).

Dat programma bestaat uit jaarlijkse meetronden en reparaties van lekkende leidingonderdelen. De rapportage hiervan zal worden gebruikt voor het bepalen van de emissies (p)ZZS vanuit leidingwerk.

Ondersteunende installaties of bijzondere emissies

Op raffinaderijen zijn verschillende installaties ter ondersteuning van de processen binnen de raffinaderij (zie milieumonitor 14: Diffuse emissies en emissies bij op- en overslag; Handboek emissiefactoren, Rapportagereeks MilieuMonitor Nummer 14, maart 2004). Met de emissiebronnen uit ondersteunde installaties zoals de waterzuivering en oliewaterseiders is rekening gehouden.

Daarnaast zijn er emissies die alleen voorkomen bij calamiteiten buiten beschouwing gelaten, in overeenstemming met de uitvraag.

3.2 Dataverzameling voor emissie bij raffinaderijen

Bij raffinaderijen wordt een groot deel van de emissies gemonitord, periodiek gemeten of berekend. Deze informatie wordt bijgehouden en gerapporteerd in de elektronische Milieujaarverslagen (e-MJV). Het uitgangspunt bij het invullen van de uitvraag van DCMR is het benutten van beschikbare emissiedata. Onderstaand wordt voor de eerder geïdentificeerde emissies aangegeven welke informatiebronnen zijn gebruikt, voor zover beschikbaar.

Diffuse emissie bij opslagtanks en verlading: Deze emissies worden over het algemeen met een rekenprogramma bijgehouden om de totale VOS-emissie te berekenen ten behoeven van de jaarlijkse rapportage. Voor een nauwkeurige emissieschatting worden activiteiten zoals tankstanden en verladingen bijgehouden, die worden ingevoerd in het rekenprogramma. Het programma berekent de VOS-emissievracht in kilogram per jaar op basis van de geregistreerde activiteiten en de rekenmethode van MilieuMonitor 14.

Ook wanneer producten niet onder de VOS rapportage vallen is de emissie van (p)ZZS berekend op basis van dezelfde monitor.

Emissies bij DVI's: Omdat een DVI een puntbron betreft, geldt er in het algemeen een meetverplichting, vanuit bestaande vergunningvoorschriften. De informatie in deze meetrapportages kan worden gecombineerd met het activiteitsniveau om tot een jaaremmissie te komen. De kwaliteit van beschikbare informatie is in dit geval afhankelijk van de uitgevoerde meting, analyse op stofniveau of meting naar totaal koolwaterstofemissie.

Emissies bij proceseenheden: De installaties bij proceseenheden betreffen voornamelijk stookinstallaties. Meetverplichtingen zijn hierop toegespitst en meetrapportages voor deze emissiebronnen bevatten analyses, inclusief van mogelijke (p)ZZS.

Emissies vanuit leidingwerk: De raffinaderijen meten in LDAR-programma's de emissie vanuit het leidingwerk van koolwaterstoffen. Bij sommige bedrijven is gerapporteerd waar de LDAR-metingen hebben plaatsgevonden. Dan is bekend welk product of grondstof lekt. In andere gevallen wordt alleen de koolwaterstofemissie gerapporteerd. In dat geval wordt een inschatting gemaakt van de verdeling van lekverliesemissie op basis van de verschillende producten en grondstoffen (bijvoorbeeld op basis van de verhouding in de doorzet). In LDAR-meetrapporten wordt de emissie uitgedrukt in kilogram koolwaterstof per jaar.

Over het algemeen kan worden gesteld dat de emissie van alle constituenten vanuit UVCB's niet bekend is in deze emissierapportages. Een zeker aantal (p)ZZSen is reeds onderdeel van de emissierapportage, zoals Benzeen en 1,3 Butadieen. Enkele bedrijven hebben ook hier gebruik gemaakt van de API dataset om (P)ZZS constituenten te identificeren, die geëmitteerd zouden kunnen worden. Met metingen kan dit worden gecontroleerd.

3.3 Berekenen van het aandeel (p)ZZS in damp

Voor het berekenen van het aandeel van de constituenten (p)ZZS in de damp hebben de raffinaderijen twee benaderingen gevolgd:

- Bij diffuse emissies uit tank op en overslag is middels de partiële dampspanning de verhouding damp/vloeistofevenwicht berekend, bijvoorbeeld met behulp van de wetten van Raoult en Dalton. Deze is beschreven in de milieumonitor 14 en de formules voor de berekeningen zijn in bijlage 2 opgenomen.
- Voor emissies uit proceseenheden is een gelijke verhouding van de constituenten in vloeistof en damp toegepast en zijn de wetten van Raoult en Dalton niet toepasbaar i.v.m. procesomstandigheden.

3.4 Berekenen van de emissie (p)ZZS

DCMR verzoekt in de uitvraag om de concentratie (p)ZZS (werkelijk en maximaal) en de emissievracht (p)ZZS (werkelijk en maximaal) te berekenen.

Concentratie (mg/Nm³)

Bij puntbronnen als fornuizen, ketels en DVI's wordt de concentratie doorgaans gemeten. Wanneer op constituentniveau is gemeten, is het meetresultaat de werkelijke concentratie (p)ZZS-constituent. Bij meetresultaten voor totaal koolwaterstoffen is de meetwaarde vermenigvuldigd met het relatieve dampandeel van (p)ZZS-constituenten in de API-stroom (bepaald in de vorige stap).

Voor diffuse emissie en lekverliezen is de concentratie niet relevant. Voor dit type emissiebronnen is, in overleg met DCMR, de concentratie niet ingevuld in het informatieverzoek.

De concentratie is als volgt ingevoerd in het format dat DCMR naar de bedrijven heeft gestuurd: De werkelijke concentratie is de gemeten concentratie, afgeleid van de gemeten concentratie aan totaal koolwaterstoffen, of afgeleid vanuit de werkelijk gerapporteerde VOS-emissievracht. Enkele bedrijven hebben de maximale concentratie ingevuld op basis van de wettelijk geldende emissiegrenswaarde voor de betreffende constituent vanuit de puntbron, omdat dit met een maatwerkbesluit in de vergunning is vastgelegd. De wettelijk geldende grenswaarde kan ook de vergunde waarde zijn afhankelijk van de situatie (puntbronnen).

Emissievracht (kg/jaar)

Voor iedere bron is de emissievracht ingevoerd in de uitvraag van DCMR. De toegepaste berekening is ook hier afhankelijk van de bron en beschikbare data.

Bij puntbronnen is de emissieconcentratie (mg/Nm³) vermenigvuldigd met het debiet (Nm³/uur) en de emissieduur (uur/jaar). Deze waarde is gecorrigeerd met een factor 10⁻⁶ (mg/kg) om de emissievracht naar een eenheid van kg/jaar om te rekenen. Voor puntbronnen is ook onderscheid gemaakt tussen de werkelijke en maximale emissievracht. De werkelijke emissievracht is berekend op basis van de emissieduur en de werkelijke concentratie van de emissiebron.

Voor diffuse emissie en de lekverliezen is de emissievracht in kilogram koolwaterstoffen/jaar direct beschikbaar. Deze is vermenigvuldigd met het dampandeel per constituent om tot de emissievracht per (p)ZZS te komen.

3.5 Berekenen van de immissie (p)ZZS

De blootstelling aan geïmitteerde (p)ZZS is met een immissieberekening vastgesteld en ingevoerd in het informatieverzoek. Er zijn twee methoden waarmee de immissie (i.e. blootstelling op leefniveau) kan worden berekend:

- Beperkte immissietoets¹;
- Verspreidingsberekening met het Nieuw Nationaal Model (NNM)².

Voor het berekenen van de (p)ZZS-immissie kunnen beide methoden worden gebruikt om de immissieconcentratie op de terreingrens te berekenen. Om de immissie te berekenen zijn fysieke bronkenmerken en kenmerken van de emissie gebruikt zoals emissievracht (kg/uur), warmte inhoud (MW), schoorsteenhoogte (m) en afstand tot terreingrens (m).

¹ Informatieverzoek over (potentiële) Zeer Zorgwekkende Stoffen juni 2019 DCMR Milieudienst Rijnmond; De immissie kan berekend worden m.b.v. de zogenaamde "beperkte immissietoets", zie: <http://www.infomil.nl/onderwerpen/klimaat-lucht/lucht/zeer-zorgwekkende/immissietoets/beperkte/>.

² Artikel 2.19 Activiteitenregeling milieubeheer. Het door middel van berekening bepalen van de concentraties van zeer zorgwekkende stoffen, bedoeld in artikel 2.18 (bronkenmerken), vindt plaats volgens de standaardrekenmethode 3 Nieuw Nationaal Model, voor zover de desbetreffende situatie valt binnen het toepassingsgebied van die rekenmethode.

Het gebruik van de beperkte immissietoets heeft het voordeel dat resultaat op een relatief snelle manier wordt verkregen. Het gebruik van het NNM heeft het voordeel dat cumulatie wordt meegenomen en geografisch inzicht mogelijk is.

Emissieduur

Door de emissievracht (kg/jaar) te delen door de emissieduur (uur/jaar) is de emissie (kg/uur) berekend. Per bron kan dit bijzondere uitdagingen opleveren, omdat de emissieduur niet altijd bekend is. Onderstaand zijn een aantal voorbeelden gegeven voor het inschatten van de emissieduur bij verschillende soorten emissiebronnen:

- Verdrijvingsverliezen door verladen (diffuse emissie): De emissieduur kan worden bepaald aan de hand van pompdebieten (m^3/uur) en de doorzet per product of grondstof ($m^3/jaar$). De emissieduur is te berekenen door de jaaromzet te delen door het pompdebiet.
- Ademverliezen vanuit tanks (diffuse emissie): Deze verliezen vinden uitsluitend plaats wanneer de vloeistof in de tank opwarmt, dus overdag. Als “rule-of-thumb” kan worden uitgegaan van een emissieduur van 8 uur per dag het gehele jaar door, dus totale emissieduur van 2.190 uur/jaar.
- Voor uitdampverliezen, verliezen uit pompen en overige lekverliezen (diffuse emissie) is het minder gemakkelijk om een verband tussen activiteiten en omstandigheden te maken. Hier is standaard uitgegaan van 8.760 uur/jaar.
- Proceseenheden (vooral de emitterende onderdelen als fornuizen en ketels): Voor deze emissiebronnen is over het algemeen een bedrijfsduur en daarmee de emissieduur bekend.
- DVI's: De emissieduur bij DVI's is afhankelijk van de wijze waarop de DVI wordt toegepast. Wanneer een DVI alleen wordt ingezet bij het verwerken van verdrijvingsverliezen, dan kan net als voor verdrijvingsverliezen een inschatting van de emissieduur worden gemaakt op basis van pompdebiet en doorzet. Bij andere vormen van bedrijfsvoering is een passende inschatting gemaakt van de emissieduur.

Warmte inhoud

De warmte inhoud (MW) wordt bepaald door het temperatuurverschil van de rookgassen en de omgevingslucht. De formule voor de warmte inhoud is in bijlage 2 opgenomen.

Schoorsteenhoogte

De schoorsteenhoogte (of emissiehoogte) is afhankelijk van de emissiebron. Wanneer emissies bij verladingen diffuus vrijkomen, is een inschatting gemaakt van de hoogte van de bron (bijvoorbeeld bij diffuse emissies uit het ruim van binnenvaart- of zeeschepen).

Bij leidingwerk van proceseenheden is de emissiehoogte aanzienlijk hoger omdat het om verticaal opgebouwde installaties gaat. Dan wordt uitgegaan van de werkelijke hoogte. Per emissiebron of zwaartepunt is de hoogte ingevuld als basis voor de immissieberekening.

Afstand tot terreingrens

Voor berekening van de immissieconcentratie op de terreingrens zijn verschillende mogelijkheden. Dit kan emissiebron specifiek zijn (voor een puntbron ligt de afstand tot de terreingrens vast) of er kan gekozen worden voor een emissiezwaartepunt van gegroepeerde emissiebronnen. Daar waar mogelijk zijn bronnen per constituent gecombineerd, gesommeerd en geaggregeerd. Onderliggende data is bij de leden aanwezig, zodat per constituent details geïdentificeerd kunnen worden (o.a. producttype en locaties).

De handleiding voor luchtemissie en immissiebepaling is niet sluitend voor iedere denkbare en voorkomende situatie. Het doel van deze werkwijze is dan ook om de gehanteerde aanpak samen te vatten en te verduidelijken. Voor bijzondere situaties kan een interpretatie zijn gedaan in de denkwijze van de omschreven methoden. Deze bijzonderheden staan omschreven in de, bij informatieverzoeken meegeleverde, bijlage voor de “invoer beperkte immissietoets”.

4 Identificatie en berekening water emissie & immissie

4.1 Inleiding uitvraag water

4.1.1 Kader van de inventarisatie van (p)ZZS in het effluent

Voorafgaand aan de inventarisatie van de emissie van (p)ZZS met het geloosde afvalwater zijn door de raffinaderijen geen specifieke afspraken gemaakt met het bevoegd gezag (DCMR of RWS) over de te hanteren methodiek. Dit heeft ertoe geleid dat de wijze waarop de bedrijven deze vraag hebben beantwoord uiteenloopt.

4.1.2 Waterstromen in een raffinaderij

Bij de productieprocessen binnen de raffinaderijen ontstaan verschillende afvalwaterstromen die in meer of mindere mate in contact zijn geweest met de grondstoffen of de producten. Sommige van deze grondstoffen of producten kunnen p(ZZS) bevatten, die daarmee voor een deel in de afvalwaterstroom terecht kunnen komen. Of overdracht van (p)ZZS naar het afvalwater daadwerkelijk plaatsvindt en in welke mate is complex en van vele factoren afhankelijk.

Een belangrijk deel van de (p)ZZS wordt verwijderd in een zuiveringsinstallatie alvorens het afvalwater wordt geloosd. Bij de onderzochte raffinaderijen wordt afvalwater op verschillende manieren behandeld in een eigen zuiveringsinstallatie (fysisch-chemisch en/of biologisch) of, geheel of aanvullend, extern bij een ander bedrijf of een centrale AWZI. Daarbij is het verwijderingsrendement uit het afvalwater afhankelijk van zowel de specifieke stofeigenschappen als van het type zuiveringsinstallatie.

Uiteindelijk worden de stoffen in lage concentraties geloosd met het effluent waarbij deze vaak onder de detectiegrens liggen. Het geloosde effluent wordt bij de raffinaderijen geanalyseerd op een aantal standaardparameters, waarbij zowel specifieke stoffen (BTEX of PAK's), als groepsparameters (minerale olie, CZV) worden geanalyseerd. Dat is vaak op die manier vereist in de actuele vergunning. Echter, met de kennis van de API-database van constituenten in productstromen, blijkt dat een aantal van de geïnventariseerde grondstof- en productspecifieke (p)ZZS niet afzonderlijk wordt geanalyseerd in het geloosde effluent.

4.1.3 Twee methoden om (p)ZZS in het effluent te bepalen

Bij de verschillende leden is de bestaande informatie over de effluentstromen het uitgangspunt. De opbouw van de productielocatie, de vigerende vergunningen én de zuiverings- en lozingswijze zijn bepalend voor het meetprogramma van de deelstromen en de samenstelling van het effluent op de verschillende locaties. Dit heeft tot gevolg dat bedrijven uiteenlopende meetprogramma's van deelstromen en van het effluent hebben en daarmee uiteenlopende analysedata tot hun beschikking hebben. Dit heeft uiteindelijk invloed gehad op de toegepaste methode om de uitvraag te kunnen beantwoorden. Bepalende verschillen tussen de locaties kunnen de volgende zijn (niet uitputtend);

- Is de installatie te beschouwen als één fabriek of meerdere fabrieken;
- Is de inrichting gereguleerd met één vergunning of meerdere;
- De leeftijd en actualiteit van de vergunning;
- Is er een eigen afvalwaterbehandelingsinstallatie met een directe lozing op oppervlaktewater of wordt het afvalwater indirect via een installatie van derden op het oppervlaktewater geloosd.

Door de verschillende leden van de VNPI zijn daarom uiteenlopende methoden gehanteerd om vast te stellen hoeveel (p)ZZS uiteindelijk met het (voor)behandelde afvalwater worden geloosd. Kenmerkend voor de gebruikte methodieken is wel dat er steeds sprake is geweest van een wisselwerking tussen het gebruik van de gegevens op basis van de API database én metingen in de praktijk (specifieke analyses van het bedrijf), om een zo betrouwbaar mogelijk beeld van de daadwerkelijke emissies is te verkrijgen.

De leden van de VNPI hebben op hoofdlijnen gebruik gemaakt van de volgende twee methodieken :

Methode 1, praktisch, op basis van actuele meetwaarden, conform de e-MJV's (de drempels uit de PRTR/E-MJV zijn daarin niet meegenomen).

- Op basis van de analyseresultaten van het effluent voor een aantal individuele stoffen of stofgroepen is de concentratie en vracht aan de geloosde (p)ZZS bepaald. Hierbij is onder andere aansluiting gezocht bij de bestaande rapportagemethodieken zoals toegepast in de elektronische milieujaarverslagen (e-MJV). Vervolgens is gekeken of de meetresultaten van de geanalyseerde stoffen aansluiten bij de verwachtingen daaromtrent, o.a. gebaseerd op het type grondstof en product, het productieproces, het watermanagementsysteem en de toegepaste zuiveringstechnieken. Indien geen kwantitatieve gegevens van bepaalde parameters bekend waren is kwalitatief ingeschat of bepaalde (p)ZZS toch in het geloosde afvalwater aanwezig kunnen zijn. Dit is waar van toepassing als zodanig aangegeven in de rapportages.

Methode 2, Op basis van een theoretische benadering en toetsing aan praktijkgegevens.

- Bij deze methode is op basis van een aantal theoretische berekeningen de emissie van de diverse (p)ZZS vastgesteld. Gekeken is naar de overdracht van (p)ZZS vanuit de grondstoffen of producten naar de waterfase respectievelijk de verwijdering van deze (p)ZZS in de aanwezige zuiveringssystemen. Hierbij is gebruik gemaakt van specifieke stofgegevens, praktijkkennis van de diverse productie- en zuiveringsprocessen en voor sommige aspecten van expert judgement. De rekenresultaten zijn zo veel mogelijk getoetst aan de beschikbare analyseresultaten en waar nodig is vervolgens de rekenmethodiek nog verder verfijnd zodat theorie en praktijk goed bij elkaar aansloten.

Bij methode 1 is voor een aantal stoffen alleen een kwalitatieve uitspraak mogelijk over het al of niet aanwezig zijn van de stoffen in het geloosde water.

Bij beide methodes blijft er een onzekerheid over de daadwerkelijk geloosde hoeveelheden (p)ZZS omdat de analyseresultaten van veel stoffen veelal onder de detectielimiet liggen of vanwege het gebruik van groepsparameters. Tevens wordt een aantal (p)ZZS niet standaard bepaald in het effluent mede omdat lozingsnormen hiervoor in de vergunningen ontbreken.

Methode 1 berust op individuele analyses van verschillende afvalwaterstromen en de beschikbaarheid ervan verschilt per bedrijf. Een toelichting daarop, die van toepassing is op alle bedrijven die deze aanpak hebben gekozen, heeft daarom geen meerwaarde en is niet beschreven in deze rapportage.

Methode 2, de theoretische benadering, is daarom wel uitgebreider beschreven in bijlage 4.

Bijlage

1. DCMR uitvraag en begeleidende tekst

BIJLAGE: Format informatie ZZS en potentiële ZZS (pZZS)

ZZS en potentiële ZZS (pZZS)								Emissies naar de lucht						Indirecte lozingen naar water									
Naamgeving ZZS of pZZS (Chemisch)	CAS-nr	Grond voor ZZS- of pZZS-classificatie	Naamgeving mengsel of stof waar ZZS of pZZS als bestanddeel van uitmaakt (chemisch)	CAS-nr mengsel of stof	Percentage ZZS- of pZZS-bestanddeel van mengsel of stof	Activiteit / installatie	Doorzet van grond- en hulpstoffen of product	Emissiepunt / installatie	Stofklasse als bedoeld in artikel 2.5 lid 7 Abm (zijnde ERS, MVP-1 of MVP-2)	Type emissie: puntbron, diffuus of voorzienbaar niet-regulier (zoals start- en stop-emissies)	Maximale concentratie	Werkelijke concentratie	Maximale vracht	Werkelijke vracht	Maximale berekende immissie-concentratie vanaf de inrichtingsgrens	(indirecte) lozingspunt / installatie of afgevoerd per as naar externe verwerker	Stofklasse als bedoeld in de Algemene Beoordelingsmethode (ABM)	Type emissie: puntbron, diffuus of voorzienbaar niet-regulier (zoals start- en stop-emissies)	Maximale concentratie	Werkelijke concentratie	Maximale debiet	Werkelijke debiet	Maximale immissie-concentratie in oppervlakte water
(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(3)	(4)				[mg/Nm ³]	[mg/Nm ³]	[kg/jaar]	[kg/jaar]	[µg/m ³]				[mg/l]	[mg/l]	[m ³ /uur]	[m ³ /uur]	[mg/l]

(1) Hier moet worden aangegeven de ZZS of pZZS, het CAS-nummer en de grondslag waarop de stof als ZZS of pZZS is geclassificeerd, die per bron worden geëmitteerd/geloozd. Dit zijn:
a. volgens de specifieke verdragen/verordeningen zoals genoemd in artikel 1.3.c van de Activiteitenregeling milieubeheer,
b. ZZS-zelfclassificatie of
c. de RIVM-lijst met pZZS.

ad a: Een stof is in ieder geval een ZZS als deze genoemd is in een van de verdragen en lijsten als bedoeld in artikel 1.3c van de Activiteitenregeling of de stofklasse voor luchtemissie als bedoeld in bijlage 12 van de Activiteitenregeling. Deze stoffen zijn vermeld op de zogenaamde RIVM-lijst, zie: <https://rvszoekstelsysteem.rivm.nl/ZZSlijst/Index>

ad b: Daarnaast kan een stof als ZZS worden geclassificeerd op basis van zelfclassificatie. Voor deze stoffen bestaat geen geharmoniseerde classificatie en worden daarom ook niet vermeld op eerder genoemde RIVM-lijst. Informatie m.b.t. zelfclassificatie is (mogelijk) te vinden op het veiligheidsinformatieblad (VIB) dat bedrijven of toeleveranciers bij een stof leveren. De verplichting voor de leverancier om een VIB te leveren volgt uit artikel 31 lid 1 van REACH. Voor stoffen die in de handel worden gebracht, moeten bedrijven de zelfclassificatie melden bij ECHA (Europees agentschap voor chemische stoffen). Deze stoffen komen in de zogeheten C&L inventaris. De C&L inventaris is een openbare databank en staat vermeld op de ECHA-website. De stoffenlijst van uw bedrijf moet getoetst worden aan deze C&L-inventaris of er sprake is van een ZZS. Zie voor de check op de C&L-inventaris: <https://echa.europa.eu/nl/information-on-chemicals/cl-inventory-database> Indien er sprake is van een niet consistente ZZS-zelfclassificatie, dan dient dit aangegeven te worden in de tabel. Het bevoegd gezag zal vervolgens het RIVM verzoeken om uitsluitel te geven over de definitieve classificatie. U wordt op de hoogte gehouden van deze procedure.

ad c: Een stof is een potentiële ZZS (pZZS) als deze genoemd is op de RIVM-lijst. Zie voor meer informatie over pZZS en de meest actuele pZZS-lijst: <https://rvs.rivm.nl/stoffenlijsten/Zeer-Zorgwekkende-Stoffen/Potentielle-ZZS>

NB 1 Ook over ZZS en pZZS die wel aanwezig zijn, niet worden geëmitteerd naar lucht dan wel indirect geloozd naar water, moet worden gerapporteerd. Dit geldt niet voor de raffinaderijen.

NB 2 Een ZZS of pZZS kan ook worden geëmitteerd naar de lucht of indirect geloozd naar water als reactieproduct. Ook over deze geëmitteerde/geloozde ZZS en pZZS moeten worden gerapporteerd.

NB 3 In mengsels of stoffen kunnen één of meerdere ZZS-of pZZS-bestanddelen aanwezig zijn. Ook over deze mengsels en stoffen moet worden gerapporteerd. Zie daarvoor de kolommen (2).

(2) Hier moet aangegeven worden het mengsel of de stof waar één of meerdere ZZS- of pZZS-bestanddelen in voorkomen, het CAS-nummer daarvan en het percentage van het ZZS- of pZZS-bestanddeel. Zie voor meer informatie over mengsels en stoffen met één of meerdere ZZS-bestanddelen: <https://www.infomil.nl/onderwerpen/lucht-water/zeer-zorgwekkende/mengsels-zzs/>

NB In de veiligheidsinformatiebladen wordt het percentage van het bestanddeel vaak in een range gegeven. Bij het invullen van deze format dient de hoogste waarde van deze range te worden gehanteerd. Ook voor het berekenen van emissies dient deze hoogste waarde te worden gebruikt.

(3) Hier moet aangegeven worden bij welke hoofd- en voornaamste nevenactiviteit/installatie de ZZS en pZZS aanwezig zijn en/of geëmitteerd worden naar de lucht en/of indirect geloozd naar water. Het betreffen de activiteiten: op- en overslag van grond- en hulpstoffen en producten, het productieproces, de utiliteitsvoorzieningen (bijvoorbeeld energieopwekking) en de behandelingsinstallaties van emissies naar de lucht en van indirecte lozingen naar water indien aanwezig en van toepassing. Hieronder kunnen ook ZZS en pZZS afkomstig van tussenproducten in de productiefase vallen.

Over ZZS en pZZS aanwezig of gebruikt bij activiteiten op kantoor, laboratorium en emissies en indirecte lozingen ten gevolge van incidenten hoeft niet te worden gerapporteerd.

NB 1 Voor bedrijven die werken met een variabele stoffen/productenlijst (bijv. tank- op- en overslagbedrijven) dienen over de afgelopen 3 jaar de informatie van de op het bedrijf aanwezige/behandelde (Potentiële) ZZS te worden aangegeven.

NB 2 Onderdeel van de inventarisatie is ook de afvoer van afvalwater per as naar de verwerker indien daar ZZS of pZZS in zijn geheel of als bestanddeel in zitten.

(4) Hier moet de werkelijke doorzet op jaarbasis worden aangegeven. Hierbij geldt de hoogste waarde van de afgelopen 3 jaar.

(5) Hier moet worden aangegeven de maximale emissie- en (indirecte) lozingsconcentratie/vracht die naar beste inzichten kunnen plaatsvinden o.b.v. de maximaal vergunde productiecapaciteit of wat technisch mogelijk is indien de productiecapaciteit niet vergund is.

- (6) Hier moet de werkelijke (gerealiseerde) gemiddelde concentratie over een kalenderjaar worden aangegeven. Hierbij geldt de hoogste waarde van de afgelopen 3 jaar. Deze waarden dienen, indien beschikbaar, gebaseerd te zijn op metingen, dan wel naar beste inzicht zijn geschat. Voorbeeld: in 2015 is gemeten: 1 mg/Nm³ en 3 mg/Nm³ => gemiddeld 2 mg/Nm³; in 2016 is gemeten: 3 mg/Nm³ en 5 mg/Nm³ => gemiddeld 4 mg/Nm³; in 2017 is gemeten: 1 mg/Nm³ en 5 mg/Nm³ => 3 mg/Nm³. De waarde uit 2016 van 4 mg/Nm³ moet worden opgenomen.
- NB 1 M.b.t. de bepaling van de (diffuse) emissie/lozing van een ZZS- en/of pZZS-bestanddeel in een mengsel of een stof, dient alleen de emissie/lozing van het ZZS- en/of pZZS-bestanddeel te worden bepaald.
- NB 2 M.b.t. diffuse emissies naar de lucht, betreft het emissies van ZZS en/of pZZS en/of ZZS- en/of pZZS-bestanddelen die tevens VOS > 0,01 kPa zijn bij verwerkingstemperatuur, conform de definitie van VOS als bedoeld in artikel 1.1 van het Activiteitenbesluit. De emissiebepaling moet plaats vinden vanuit de dampfase o.b.v. bijvoorbeeld de Wet van Raoul.
- (7) In aanvulling op kolom (6) moet hier de werkelijke (gerealiseerde) vracht over een kalenderjaar worden aangegeven, gebaseerd op de gemiddelde concentratie en het gemiddelde debiet over het kalenderjaar. Hierbij de hoogste waarde van de afgelopen 3 jaar opgeven.
- (8) Hier moet de immissie berekend worden op basis van de gemaximeerde emissie per ZZS en/of pZZS van alle bronnen tezamen. In principe kan i.h.k.v. deze uitvraag de immissiebepaling worden gedaan op de inrichtingsgrens. De immissie kan berekend worden m.b.v. de zogenaamde "beperkte immissietoets", zie: <http://www.infomil.nl/onderwerpen/klimaat-lucht/lucht/zeer-zorgwekkende/immissietoets/beperkte/>. De input en het resultaat van de berekening dient bij de informatie te worden gevoegd.
- (9) Hier moet de immissie berekend worden op basis van de gemaximeerde (indirecte) lozing. Het betreft de immissie in het oppervlakte water ná behandeling in een zuivering (door derde partij, bijvoorbeeld communaal), en berekend als bedoeld in het handboek Immissietoets 2016.

Algemene informatiebronnen over (Potentiële) ZZS:

Voor algemene informatie over ZZS en de Algemene Beoordelingsmethodiek (ABM) en handboek immissietoets 2016 voor water, zie:

- RIVM over ZZS: <https://rvs.rivm.nl/stoffenlijsten/Zeer-Zorgwekkende-Stoffen>
- Infomil over ZZS: <https://www.infomil.nl/vaste-onderdelen/onderwerpen/lucht-water/zeer-zorgwekkende/>
- RIVM over Potentiële ZZS: <https://rvs.rivm.nl/stoffenlijsten/Zeer-Zorgwekkende-Stoffen/Potentiele-ZZS>
- Infomil over Potentiële ZZS: <https://www.infomil.nl/onderwerpen/lucht-water/zeer-zorgwekkende/potentieel-zzs/>

Bijlage

2. Toelichting gebruikte formules

In deze bijlage worden de formule's gepresenteerd die zijn gebruikt voor de bepaling van het dampandeel van een constituent en concentratie. Daarnaast is de formule gegeven voor de warmteinhoud.

Wet van Raoult

De Wet van Raoult wordt gebruikt om met de molfractie en de verzadigde dampspanning de partiële druk per constituent te bepalen:

$$P_i = x_i \cdot P^*_i$$

Waar:

P_i = De partiële druk van de constituent of het niet gedefinieerde deel

x_i = De molfractie van de constituent of het niet gedefinieerde deel (mol%)

P^*_i = De verzadigde dampspanning van de zuivere component (kPa)

Hierbij is een uitzonderingsregel gehanteerd wanneer de constituent een gas betreft (dampspanning > 101,3 kPa bij gehanteerde temperatuur). In dat geval is niet de verzadigde dampspanning van de zuivere component (P^*_i) aangenomen, maar is deze aangenomen als zijnde de atmosferische druk van 101,3 kPa. Deze uitzondering is gemaakt omdat opslag veelal onder atmosferische druk plaatsvindt bij raffinaderijen.

Wet van Dalton

De wet van Dalton stelt dat de som van alle partiële drukken van de gassen in een mengsel gelijk is aan de totale druk van het gasmengsel:

$$P_t = \sum P_i$$

P_t = Totaaldruk 101,3 kPa

P_i = Partiële druk van een stof

Concentratie in gasfase

De (p)ZZS-constituenten die vrijkomen uit de grondstoffen en producten op een raffinaderij zijn een fractie van de totale koolwaterstoffen die uit de producten vrijkomen.

Met de ideale gaswet en de molmassa van de damp wordt de concentratie aan koolwaterstoffen boven een vloeistof berekend:

$$C = \frac{M \cdot P}{R \cdot T}$$

Waar:

C = De concentratie van verzadigde damp in gram/m³

M = De molmassa van de damp in gram/mol

P = De dampdruk van het vloeistofmengsel in Pascal

R = De gasconstante bedraagt 8,314 J · mol⁻¹ · K⁻¹

T = De temperatuur van de vloeistof in de leiding of tank in Kelvin

Voor iedere constituent kan deze formule ook afzonderlijk worden toegepast om de verzadigde dampconcentratie voor de betreffende constituent te berekenen. Hiervoor dient de partiële dampdruk van

de constituent te worden gebruikt als invoer voor de dampdruk (P). De partiële dampdruk kan per constituent worden bepaald met de wet van Raoult.

Vaak is emissiedata uitgedrukt in kg koolwaterstof per jaar, door dit te vermenigvuldigen met een relatief aandeel per (p)ZZS constituent in de dampfase wordt een dampdeel (p)ZZS verkregen. Om het relatieve aandeel per constituent in de damp te bepalen is de wet van Dalton toegepast. Die leert dat de som van de partiële dampdruk van iedere constituent de totale dampdruk van het mengsel is. Daaruit volgt eveneens dat de som van verzadigde concentraties per constituent de totale concentratie van verzadigde damp boven een API-stroom is. Hieruit is het relatieve dampdeel berekend door de concentratie van de constituent te delen door de totale dampconcentratie van de API-stroom.

Met deze methode wordt per constituent een realistische benadering gemaakt van het aandeel dat aanwezig is in dampemissie. Zo heeft een constituent met een relatief hoge dampspanning een groter aandeel in de dampfase dan in de vloeistoffase en andersom voor constituenten met een relatief lage dampspanning.

Daarnaast is ook een rekenkundige correctie uitgevoerd op analyseresultaten, daar waar de gemeten constituenten niet optellen tot 100%(gewichtsperscentage). Ook is op basis van berekeningen rekening gehouden met het aandeel in de dampfase bij hogere opslagtemperaturen.

Warmte-inhoud ten behoeve van de beperkte immisietoets:

De formule voor berekening van de warmte-inhoud is als volgt:

$$Q_m = \rho C_p V_0 (T - T_a) 10^{-6}$$

Waarin:

Q_m = Warmte inhoud (MW)

ρ = Dichtheid van het rookgas (vastgesteld op 1,293 kg/m³) bij temperatuur T_a

C_p = Specifieke warmte van het rookgas bij constante druk (=1068 J/kg.K)

V_0 = Volume debiet (Nm³/s) bij normaal omstandigheden 273 K, 101,3 kPa

T = Temperatuur van de emissie (K)

T_a = Temperatuur van de omgevingslucht (jaargemiddelde = 285 K of 12 °C)

Wanneer de emissietemperatuur gelijk is aan omgevingstemperatuur, dan is er geen warmte inhoud ($T - T_a = 0$) en daardoor geen thermische pluimstijging.

Diffuse emissies en lekverliezen komen bijna altijd vrij bij omgevingstemperatuur. Voor dit type emissie wordt daarom standaard een warmte inhoud van 0 MW gehanteerd. De emissie vanuit fornuizen, ketels en op verbranding-gebaseerde DVI's hebben altijd een hogere temperatuur dan de buitenlucht. Voor deze bronnen zijn de benodigde waarden als debiet (V_0) en temperatuur (T) beschikbaar in meetrapporten.

Bijlage

3. API-data set en MLV.char

In het API rapport zijn de analyseresultaten naar 65 verschillende processtromen ingedeeld. Voor deze verschillende processtromen is aangegeven wat binnen de dataset het minimaal en maximaal gemeten gewichtsaandeel per constituent in de processtroom is (**x.min** en **x.max**).

Een statistische analyse is uitgevoerd om tot een Most Likely Value (**MLV**) voor ieder constituent in de betreffende processtroom te komen. Daarnaast wordt gerapporteerd in hoe vaak een bepaalde constituent in het analysepakket van een processtroom is opgenomen (**N**) en het aantal gekwantificeerde meetresultaten (**N.quant**).

De laatste update van de API publicatie (2018) introduceert, naast de MLV de MLV.char. Deze twee MLV waarden verschillen in de wijze waarop ze met niet detecteerbare componenten omgaan:

De MLV waarde neemt aan dat bij niet gemeten waarden voor een constituent in een stroom, de helft van de detectiewaarde aanwezig is.

Bij de MLV.char is aangenomen dat de constituent niet aanwezig is in de processtroom, wanneer deze niet is aangetoond boven de detectiegrens (aangeduid als ND – Not Detected).

De leden hebben gebruik gemaakt van één van de twee typen voor de Most Likely Value, zoals deze in de API dataset zijn benoemd: de MLV of de MLV.char, De MLV waarde gaat uit van aanwezigheid van niet aangetoonde constituenten en kan iets conservatiever dan de MLV.char zijn (e.e.a. afhankelijk van de detectielimiet).

Berekende waarden in de API data (Bron: API PUBL 4723-A, December 2018):

N	Number of records for each process stream and chemical species
N.quant	Number of records with quantified results
x.min	Minimum quantified result for the process stream and chemical species
x.max	Maximum quantified result for the process stream and chemical species
MLV.char	MLV.char is the Most Likely Value as calculated . When there are no quantified results (x.max is ND), then the MLV.char is reported as ND (Not Detected).
MLV	MLV is the Most Likely Value calculated using 1/2 the median.mdl.cens for any process stream and chemical species that does not have quantified results (MLV.char is ND). The MLV column value is only different from the MLV.char column value when all the results are ND.
Median MDL	Median minimum detection limits that were reported for the process stream and chemical species
Median MDL NDs	Median minimum detection limits for only the ND results if provided

Bijlage

4. Methode 2 bepaling van concentraties p(ZZS) in afvalwaterstromen

Methode 2: Bepaling ZZS emissies bij maximaal vergunde productie

Raffinaderijen dienen zowel de werkelijke emissies (over de afgelopen 3 jaar) als de emissie die ontstaat bij maximale productiecapaciteit in kaart te brengen.

Bij raffinaderijen, waar grote verschillen zitten tussen werkelijke en vergunde productie, zal naar verwachting ook de omvang van de afvalwaterstromen evenredig verschillen. Beide emissies kunnen, op dezelfde wijze als in dit hoofdstuk beschreven, worden berekend.

Wanneer er geen verschil is tussen werkelijke en maximaal vergunde productie, is hier in de tabel van de uitvraag geen onderscheid in gemaakt.

Behandeling van afvalwaterstromen

De behandeling van afvalwater van de raffinaderijen kan in een eigen afvalwaterbehandelingsinstallatie plaatsvinden of bij derden. Voorafgaand aan de afvalwaterlozing op het oppervlaktewater wordt het water eerst behandeld in een fysisch-chemische zuivering met daarna een biologische zuivering.

Belangrijk hierbij is de constatering dat de verwijdering van bepaalde componenten niet in alle zuiveringssystemen met eenzelfde verwijderingsrendement plaatsvindt. Afhankelijk van de afvalwatersamenstelling, het type fysisch-chemische zuivering en de gebruikte chemicaliën zullen specifieke componenten door coagulatie, flocculatie en precipitatie, in meer of mindere mate in de voorzuivering worden verwijderd. In de biologische zuivering zal door adsorptie en biologische afbraak verwijdering van componenten optreden. Hierbij wordt het rendement van de biologische zuivering onder andere ook beïnvloed door de mate waarin adaptatie van de micro-organismen aan bepaalde stoffen optreedt. In de toegepaste methodiek is met al deze facetten steeds zoveel mogelijk rekening gehouden en zijn waar nodig de gebruikte kentallen voor de onderzochte raffinaderijen aangepast of geoptimaliseerd.

a) Fysisch/chemische zuivering

Om het verwijderingsrendement van de aanwezige p(ZZS) in de afvalwaterstromen in een fysisch/chemische zuivering te bepalen is wederom gebruik gemaakt van de log Kow. Een hoge log Kow betekent dat het mengsel of de stof slecht oplosbaar is in water (hydrofoob). Doordat deze stoffen niet goed oplosbaar zijn in water kunnen zij door middel van fysische scheidingsprocessen (flotatie, bezinking etc.) verwijderd worden. Op basis van de log Kow is een inschatting gemaakt van het algemene verwijderingsrendement. Hierbij zijn de volgende waarden gehanteerd:

- log Kow >4, verwijderingsrendement 99%;
- log Kow >3 - <4, verwijderingsrendement 70%;
- log Kow >2 - <3, verwijderingsrendement 30%;
- log Kow >1 - <2, verwijderingsrendement 10%;
- log Kow <1, verwijderingsrendement 0%.

Voor zware metalen, die geen log Kow kennen, zijn op basis van praktijkervaringen aannames gemaakt voor de verwijdering van zware metalen door chemische precipitatie.

Daarnaast kunnen beluchtingsprocessen in een fysisch/chemische zuivering ook leiden tot het strippen van in het water aanwezige vluchtige p(ZZS), zoals benzeen. Voor deze stoffen is een verwijderingspercentage gehanteerd van 99%.

b) Biologische afvalwaterzuivering

Een biologische afvalwaterzuiveringsinstallatie is in staat om biologisch goed afbreekbare stoffen met een hoog rendement te verwijderen. Restanten van deze biologisch goed afbreekbare producten zullen naar

verwachting ook in het oppervlaktewater geleidelijk afbreken. Het verwijderingsrendement van biologisch niet goed afbreekbare stoffen zal lager liggen dan van biologisch goed afbreekbare.

Om een inschatting te kunnen maken van het verwijderingsrendement van de biologische afvalwaterzuiveringsstap zijn de volgende algemene uitgangspunten gehanteerd, zoals samengevat in tabel 4.1.

Tabel 4.1 Aangenomen verwijderingsrendement op basis van biologische afbreekbaarheid

Biologische afbreekbaarheid	Gemiddeld percentage	Gebruikt percentage
Biologisch afbreekbaar	70 - 100%	85%
Gedeeltelijk biologisch afbreekbaar	10 - 70%	40%
Niet biologisch afbreekbaar	0 - 10%	5%

Daarnaast kan een stripeffect van vluchtige p(ZZS) componenten bereikt worden door beluchting in de biologische zuivering. Hiervoor is, net als bij de fysisch-chemische voorzuivering, 99% verwijdering aangehouden,

Ook worden bepaalde stoffen niet direct afgebroken, maar hechten wel aan de bacteriën (slib) in de biologische zuivering. Dit geldt bijvoorbeeld voor zware metalen. De geadsorbeerde stoffen worden met het overschot aan slib (spuislib) afgevoerd naar een externe verwerker. Deze vallen buiten de rapportage. Op basis van praktijkwaarden voor de adsorptie van zware metalen aan biologisch slib is hiervoor per stof een verwijderingspercentage vastgesteld.

Vrachten (p)ZZS naar het oppervlaktewater

De uiteindelijk berekende (p)ZZS-vrachten en -concentraties die zijn gerapporteerd, zijn berekend op het punt waar het afvalwater het bedrijf verlaat. Bij een directe lozing betreft dit dus de daadwerkelijke emissie naar oppervlaktewater. Bij een indirecte lozing op het gemeentelijk riool, waarbij het afvalwater voor verdere behandeling wordt afgevoerd naar een externe afvalwaterzuiveringsinrichting (AWZI) van derden, kan geen goede inschatting worden gegeven van de uiteindelijke emissie naar het oppervlaktewater. Dit is niet mogelijk omdat de verwijderingspercentages per stof, de verdunningsfactor en de concentraties in het effluent van de ontvangende AWZI niet bekend zijn bij de leden van de VNPI.

Bepaling concentraties p(ZZS) in de afvalwaterstromen

Allereerst wordt opgemerkt dat, bij het vaststellen van de emissie van (p)ZZS met het door de raffinaderijen geloosde afvalwater, in principe en bij voorkeur zou kunnen worden volstaan met de analysegegevens van de diverse stoffen in het afvalwater en de geloosde afvalwaterdebieten. Deze methodiek is echter vaak niet sluitend vanwege de volgende aspecten:

- Niet alle als (p)ZZS onderkende stoffen, vanuit de theoretische benadering, worden conform de huidige vergunningseisen geanalyseerd.
- De verdunning van de diverse afvalwaterstromen met andere afval- en hemelwaterstromen kan veroorzaken dat bepaalde componenten niet meer aangetoond kunnen worden, vanwege de detectiegrenzen van deze componenten.

Er kunnen specifieke aanwijzingen zijn (bijvoorbeeld restconcentraties CZV³ in het geloosde afvalwater) dat, ondanks een hoog verwijderingsrendement in de afvalwaterzuivering, er toch een aantal niet geïdentificeerde organische componenten aanwezig is. Onder deze organische componenten kunnen zich mogelijk (p)ZZS bevinden.

³ CZV = Chemisch Zuurstof Verbruik, een maat voor de concentratie aan organische stof in afvalwater

Benadrukt wordt dat het de voorkeur geniet om de daadwerkelijke emissie op basis van actuele analyseresultaten vast te stellen. Voor stoffen die niet geanalyseerd worden of die (vaak) onder de detectiegrens liggen is dit helaas niet mogelijk. Dan kan een inschatting worden gemaakt, onder andere gebruik makend van de API database.

Daarom hebben een aantal raffinaderijen ervoor gekozen om de concentraties p(ZZS) te bepalen aan de hand van de API database (Methode 2). Deze methode wordt hieronder verder toegelicht.

a) Afvalwaterstromen die intensief contact hebben met oliehoudende producten

In afvalwaterstromen die intensief contact hebben met oliehoudende producten zullen bepaalde stoffen in grotere mate in de waterfase terecht komen (hydrofiële stoffen) en andere stoffen in grotere mate in de oliefase (hydrofobe stoffen). De mate van verdeling van een stof over water (hydrofiel) en octanol (sterk hydrofoob) wordt uitgedrukt als log Kow. Hoe hoger deze waarde, des te meer zal de stof in de oliefase blijven. Als voorbeeld, bij een log Kow van 2 is de concentratie van de stof in de oliefase 100 keer zo hoog als in de waterfase. Dit betekent dat een mogelijke (p)ZZS met een hoge log Kow-waarde beter afgescheiden wordt in de fysische waterzuivering.

De log Kow is voor de meeste API-constituenten bekend, of is ingeschat op basis van de structuurformule. Samen met de MLV.char (zie hoofdstuk 2) van een constituent is berekend hoeveel er theoretisch (als bovengrens) van deze constituent in het afvalwater oplost.

Niet voor alle stoffen is deze berekening van de bovengrens realistisch omdat andere factoren dan de log Kow een grotere rol gaan spelen (o.a. de contacttijd van het water met de olie). Dit betreft de volgende stoffen:

- Stoffen waarvan de log Kow kleiner is dan nul, waarbij de stof dus voor het grootste gedeelte in water oplost;
- Anorganische stoffen (waaronder zware metalen), die geen log Kow kennen.

Voor deze stoffen is de concentratie in de afvalwaterstroom berekend op basis van de verhouding olie of product met water en het verwachte uitlogingspercentage van de stof.

b) Drainwater van opslagtanks

De gebruikte methode voor het berekenen van de concentraties p(ZZS) in het drainwater van opslagtanks is hetzelfde zoals beschreven in de vorige paragraaf. De producten in de tanks waar drainwater van wordt afgelaten zijn hierbij eerst geïnventariseerd. Al deze producten zijn vervolgens gekoppeld aan een API-processtroom (zie hoofdstuk 2). Op basis van de jaarlijkse doorzet van deze producten en de concentraties aan (p)ZZS, is voor ieder product de gemiddelde doorzet van de afzonderlijke p(ZZS)-constituenten bepaald. De doorzetten van gelijke p(ZZS) in verschillende producten zijn bij elkaar opgeteld om tot een totale (p)ZZS doorzet te komen. Op deze manier is het aandeel (p)ZZS in de totale doorzet van producten waar drainwater van wordt afgelaten bepaald. Vervolgens is met dezelfde methode als in paragraaf 4.1.1 beschreven berekend hoeveel p(ZZS) er theoretisch (als bovengrens) in het afvalwater oplost.

c) Afvalwaterstromen die in contact staan met gassen (bijvoorbeeld waterslot)

In dit geval zal een gedeelte van de in het gas aanwezige constituenten, conform de API, oplossen in de afvalwaterstroom. Afhankelijk van de contacttijd van het gas met het water, is een inschatting gemaakt van het percentage gas dat in het water terecht kan komen.

Concentratie (p)ZZS in de hulpstoffen (zie ook paragraaf 2.2)

Hulpstoffen zijn procesondersteunende stoffen, proceschemicaliën, waterbehandelingschemicaliën, additieven, blusmiddelen, katalysatoren en reinigingsmiddelen. Van geen van deze producten zijn

analysegegevens van de concentraties aan de geloosde restanten met het (afval)water bekend. Daarom is ook hier een theoretische aanname gedaan.

Bij enkele bedrijven is op basis van de SDS'en van de gebruikte hulpstoffen onderzocht of deze (p)ZZS bevatten. Hierbij bleek dat enkele producten een component bevatten die (recent) als pZZS is gekwalificeerd. Voor deze stoffen is een berekening gemaakt van de geloosde hoeveelheden. Afhankelijk van het beoogde doel van de hulpstof is op basis van het jaarverbruik, een percentage aangenomen van de hoeveelheid hulpstof die uiteindelijk in het afvalwater terecht komt. Voor de organische componenten in de conditioneringsmiddelen voor koel- en ketelwater is hiervoor een percentage van 1% aangenomen. Deze stoffen worden namelijk voor het grootste deel omgezet of verbruikt door reactie met de ongewenste vervuilingen in het geconditioneerde water. De anorganische componenten worden voor het grootste deel weer geloosd.

Voor brandblusmiddelen zijn door de raffinaderijen uiteenlopende benaderingen gebruikt. Brandblusmiddelen die in routinematige oefeningen worden gebruikt zijn meegenomen. De middelen die worden toegepast bij calamiteiten niet.



Regional Office Locations

With its headquarters in Amersfoort, The Netherlands, Royal HaskoningDHV is an independent, international project management, engineering and consultancy service provider. Ranking globally in the top 10 of independently owned, nonlisted companies and top 40 overall, the Company's 6,000 staff provide services across the world from more than 100 offices in over 35 countries.

Our connections

Innovation is a collaborative process, which is why Royal HaskoningDHV works in association with clients, project partners, universities, government agencies, NGOs and many other organisations to develop and introduce new ways of living and working to enhance society together, now and in the future.

Memberships

Royal HaskoningDHV is a member of the recognised engineering and environmental bodies in those countries where it has a permanent office base.

All Royal HaskoningDHV consultants, architects and engineers are members of their individual branch organisations in their various countries.

Integrity

Royal HaskoningDHV is the first and only engineering consultancy with ETHIC Intelligence anti-corruption certificate since 2010.



royalhaskoningdhv.com

