

Aanvraag component Polyacrylzuur natriumzout

1. Inleiding

Deze aanvraag betreft de stof polyacrylzuur natriumzout (CAS# 9003-04-7; Na-PAA) op de Chemelot locatie. Deze stof komt vrij bij het reinigen van warmtewisselaars met een verdunde loogoplossing binnen de installaties van Anqore (ACN fabrieken).

Het is geen nieuwe stof aangezien het logen van de warmtewisselaars regelmatig plaatsvindt. Uit voortschrijdend inzicht blijkt dat deze geloosd wordt en daarom opgenomen moet worden op de stoffenlijst.

Voor de component polyacrylzuur natriumzout (CAS# 9003-04-7) wordt gevraagd om deze op te nemen op bijlage 4 van de vigerende watervergunning. De stof zal in het register van de fabriek worden opgenomen. In de volgende update van de stamkaarten in 2022 zullen deze wijzigingen zichtbaar zijn.

2. Stoffen

Door vervuiling van warmtewisselaars is het noodzakelijk dat deze worden gereinigd. De loog, die wordt toegepast voor het reinigen van deze warmtewisselaars, kan om veiligheidsredenen niet in de fabriek worden herverwerkt en wordt daarom afgevoerd via het riool. De vervuiling in de warmtewisselaars bestaat uit polyacrylonitril die, door te spoelen met een waterige natronloog oplossing hydrolyseerd naar een water oplosbaar polymeer. Er is onderzoek uitgevoerd welke type polymeer het betreft en er is vastgesteld dat het Na-PAA (CAS# 9003-04-7) betreft. De loog wordt op het riool geloosd omdat de IAZI voor de aanwezige componenten BBT is.

In ECHA is m.b.t. de milieu- en gezondheidseffecten onvoldoende informatie over Na-PAA (CAS# 9003-04-7) aanwezig. Voor het vaststellen van de milieu- en gezondheidseffecten van Na-PAA is gebruik gemaakt van het HERA document¹ van polyacrylzuur en het natriumzout van polyacrylzuur.

Dit HERA document is opgesteld voor de beoordeling van de milieu- en gezondheidseffecten van Na-PAA bevattende producten (wasmiddelen, reinigingsproducten, etc.) voor thuisgebruik.

3. Toepassing en gebruik

In de ACN-fabriek treedt regelmatig vervuiling/polymerisatie op in de verschillende delen van het proces, specifiek in de warmtewisselaars. Door deze vervuiling verminderd de werking van deze warmtewisselaars en moeten deze worden gereinigd door deze te spoelen. Dit spoelen wordt uitgevoerd met een waterige natronloog oplossing, waardoor vervuilingen oplossen en de warmtewisselaars weer normaal gebruikt kunnen worden.

De aanwezige vervuiling bestaat uit een dunne laag polyacrylonitril die, door te spoelen met een waterige natronloog oplossing, zal hydrolyseren naar het water oplosbare Na-PAA welke vervolgens uit de warmtewisselaars wordt gespoeld en geloosd naar de IAZI in 10 – 24 uur.

Van alle warmtewisselaars zijn er twee waar de meeste vervuiling optreedt en waarvan de hoogste Na-PAA emissie naar IAZI worden verwacht. Dit zijn de warmtewisselaars in de bodem van de Droogkolommen en in de verdamper van de ZAV. Er zijn berekeningen gemaakt onder de meest conservatieve scenario's, om de hoeveelheid vervuiling te bepalen die vrijkomt na elke loging. Eveneens is een berekening gemaakt van de totale jaarlijkse emissie van polyacrylzuur uit de ACN-fabriek. Deze is vastgesteld op 2736 kg polyacrylzuur/jaar.

In tabel 3.1 is een overzicht van de warmtewisselaars weergegeven met frequentie en hoeveelheid Na-PAA waar per loging vrij komt en wordt geloosd. De twee grootste warmtewisselaars met een relatief hoge frequentie van reinigen zijn specifiek benoemd, van de overige is totaal weergegeven.

¹ HERA document "Polyacrylic acid homopolymers and their sodium salts (CAS 9003-04-7)" beschikbaar van januari 2014 (versie 3)

Tabel 3.1 overzicht logen warmtewisselaars ACN fabrieken

warmtewisselaars	Frequentie Per jaar	PAA vracht per reiniging [kg]	Jaarvracht PAA [kg/jaar]
ZAV	14	125	1746
Droogkolommen	14	15	210
overige	52	15	780
		Totaal	2736

Door AnQore is berekend dat bij het logen van de warmtewisselaar van de 1^e trap van de ZAV installatie de hoogste vracht Na-PAA vrijkomt per tijdsduur. Op basis van deze vracht is de maximale concentratie van Na-PAA in het effluent van de IAZI berekend. (zie bijlage E)

De natronloog oplossing van het reinigen van de warmtewisselaar van de 1^e trap van de ZAV wordt rechtstreeks geloosd. De condensaat afvoeren van de eerste, tweede en derde trap van de ZAV installatie zijn met elkaar verbonden waardoor er loog van de eerste trap in het condensaat van de tweede en derde trap komen waardoor het condensaat om veiligheidsredenen (exotherme polymerisatie reactie) niet via de afvalwaterkolommen verwerkt kan worden. Door de lozing van condensaat tijdens het logen van de ZAV wordt er naast de Na-PAA ook acrylonitril, pyrazool en vrij-cyanide en sporen nikkel en molybdeen geloosd.

Voor de gehele lozing tijdens het logen bij de ZAV heeft een beoordeling van alle componenten plaatsgevonden. Deze beoordeling is echter geen onderdeel van deze aanvraag en is opgenomen in register 2 (ACN fabrieken Anqore).

4. ABM2016

De stof Na-PAA(CAS# 9003-04-7) wordt middels de ABM toets ingedeeld als B3.

De gegevens van Na-PAA voor de ABM2016 toetsing zijn te vinden in bijlage A.

5. Sommatie

Na-PAA (CAS# 9003-04-7) is geen nieuwe component op de Chemelot locatie aangezien het logen van de warmtewisselaars regelmatig plaatsvindt. Deze stof was echter nog niet opgenomen in de aanvraag en dus nog niet aanwezig op de stoffenlijst, van PAA Na- wordt ca. 2736 kg per jaar na het logen van warmtewisselaars geloosd. Het logen van warmtewisselaars is een kortstondige activiteit waardoor discontinue lozingen plaatsvinden. Vanwege deze discontinue lozingen is gerekend met de maximale dagvracht van 125 kg/dag per reiniging.

6. Verwijdering in IAZI en restemissie

Het verwijderingsrendement van Na-PAA (CAS# 9003-04-7), bij behandeling in een biologische zuivering, is bepaald met behulp van het STP-model van QSAR. De beoordeling middels het STP model is uitgevoerd met een toenemend aantal monomeren in het polymeer waarmee de biologische afbraak is vastgesteld, te beginnen met het monomeer acrylzuur (n=1) en eindigend op n=36; zie bijlage D.

Uit de modellering blijkt dat de verwijdering van Na-PAA (CAS# 9003-04-7), als gevolg van biologische afbraak en adsorptie aan het slib in een zuiveringsinstallatie varieert tussen 75,2 en 99%; er is als worst case scenario gerekend met het minimale verwijderingsrendement van 75,2%

7. Immissietoets

Voor Na-PAA is door Sitech een indicatieve ecologische norm afgeleid. Verder is voor Na-PAA een indicatieve richtwaarde voor drinkwater beschikbaar. In tabel 7.1 zijn de algemene parameters weergegeven.

Tabel 7.1 Parameters immissietoets

Parameter	Waarde
Maasdebiet 90-%	20 m ³ /s
Maximale lozing (scenario 1)	1,4 m ³ /s effluentdebiet
Gemiddelde lozing (scenario 2)	0,95 m ³ /s effluentdebiet
Toetsing ecologie acuut (MAC-MKE) =PEC15	Concentratie op 15 meter na lozingspunt
Toetsing ecologie chronisch (JG-MKE) =PEC600	Concentratie op rand mengzone = 600 meter na lozingspunt
Toetsing op waterlichaam (KRW)	Concentratie na volledige menging op monitoringspunt
Drinkwatertoets	Indien geen drinkwater richtwaarde bekend dan toetsing tegen signaleringswaarde van 1 µg/l

De gebruikte gegevens voor de immissietoets zijn weergegeven in tabel 7.2.

Tabel 7.2 gegevens t.b.v. emissieberekening

Stofnaam	CAS nummer	(i)MAC-MKE µg/l	(i)JG-MKE µg/l	Achtergrond Concentratie µg/l	(i)Drinkwater richtwaarde µg/l
polyacrylzuur natriumzout	9003-04-7	400* (Sitech)	400* (Sitech)	Niet aanwezig in database RWS	4400 (RIVM)

* De MAC-MKE en JG-MKE zijn bepaald aan de hand van de laagste LC50 en NOEC waarden uit het HERA document, zie bijlage C.

De resultaten van de uitgevoerde immissietoets zijn weergegeven in bijlage A (Stoffenlijst- ABM2016 - Immissietoets). Voor de volledigheid zijn de rekensheets van de immissietoetsen opgenomen als bijlage B.

Bij berekening de maximale vracht in het effluent van de IAZI is uitgegaan van een lozing van 125 kg Na-PAA (9003-04-7); dit is de maximale vracht die vrijkomt bij het logen van ZAV (worst case scenario) en in ca. 24 uur tijd wordt afgevoerd naar de IAZI. De maximale influent vracht van 125 kg per dag geeft een maximale effluent concentratie van 377 µg/l.

Conclusie is dat de lozing via de IAZI van Na-PAA volgens de immissietoets voldoet in stap 1 voor zowel de ecologische- als voor de drinkwatertoetsing.

8. Advies drinkwaterproductie bedrijf.

Beste _____, best

Bij deze de reactie van _____ en mij.

Wij zien uit de immissietoetsen en de gezondheidkundige waarde van het aangevraagde stof Polyacrylzuur natriumzout (Na-PAA, cas. nr. 9003-04-7) dat er geen nadelige effecten te verwachten zijn op de drinkwaterproductie uit de Maas, dit ondanks de overschrijding van de signaleringswaarde van 1 µg/L, bij het dichtstbijzijnde drinkwaterinnamepunt. Ondanks de hoge gezondheidkundige richtwaarde heeft het onze voorkeur om concentraties van stoffen onder de signaleringswaarde van 1 µg/L te houden.

Met vriendelijke groet,

Specialist Hydrologie

Bijlagen

- A. Stoffenlijst update polyacrylzuur natriumzout (MW 1000) versie <datum>
- B. Rekensheets Immissietoets
- C. Notitie Wood 57966011NL_M012 MKE pAA_2021-07-16, Milieukwaliteitseisen voor het Polyacrylzuur en polyacrylzuur natriumzout (MW 1000)
- D. Notitie Wood 57966011NL_M016 Verwijdering pAA in RWZI_2021-09-14.
- E. AN210095_ "Emissions of polymer to the waste water after rinsing the fouled equipment with NaOH", sep 2021

Immissietoets Ogem JG

RESULTATENBLAD IMMISSIETOETS O.B.V. VERDUNNINGSFACTOREN UIT WEBAPPLICATIE IMMISSIETOETS

Resultaten van immissie toets: dimensies watersysteem: (breedte en diepte) en Q_{50} lage afvoer en lozingsdebiet

Vindt de lozing plaats op zee? **nee**
Vindt de lozing plaats op haven? **nee**

dimensies watersysteem:
breedte (m) 60
diepte (m) 0,63
afvoer (m³/s) 90-percentiel lage afvoer: 20
gemiddelde afvoer (m³/s) ter hoogte van monitoringspunt: 221
lozingsdebiet (m³/s): 0,35
Type lozing: **bestaand**
Is er benedenstrooms sparke van beschermde gebieden (drinkwater, zwemwater, natura 2000, schelpdierwater of overgangswater)? **is**
geef verdunningsfactor ter hoogte van drinkwaterinnamepunt: **22**

Resultaten van immissietoets: mengfactoren op X_{mac} en X_L en ter hoogte van drinkwaterinnamepunt

Vilt u de invloed van hechting aan zwendend stof meenemen bij beoordeling? (dit kan bij lozing van metalen en stoffen die aan zwendend stof hechten van belang zijn?) **ja**
Vilt u in geval van metalen corrigeren voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**
Geef zwendend stof concentratie van oppervlaktewater [ug/l] **12662**

Verdunnings-factor X-L 600 [m] **4,1304**
X-mac 15 [m] **2,1349**
berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringspunt **234**

LEGEN INVOER IMMISSIETOETS

aangegeven afvoer in kolom G

Invoer	invoer	resultaten immissietoets (mengzone)	resultaat beschermde gebieden	beoordeling op waterlichaamniveau	overall oordeel
Gelooze stof zwendend stof 1 4,13 2,13 233,63 Polycrylzuur natriumzout (MW1000) 300 4 2,13 233,63	Natuurlijke Effluent-concentratie [ug/l] 10800 C_{sontre} [ug/l] 0,0000 C_{sontre} grond [ug/l] 400 eenheid waarin MKN is vastgesteld 400 Waarde MKN 400	meet-norm voor norm-toets [ug/l] 400 MAC [ug/l] 100 C-Xmac > MAC? NEE ΔC_L (rand mengzone) [ug/l] 31,274 $\Delta C_L / MKN$ [%] 7,8185 C_L [ug/l] 12211,20 Resultaat van immissietoets VOLDOET NIET	geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [ug/l] 0,0000 Concentratie ter hoogte van beschermde gebied [ug/l] 12577,57 drinkwater-norm [ug/l] 4400 oordeel voldoet	C-monitoringspunt [ug/l] 12654,030 C-mon > MKN? NEE ΔC -mon > meet-norm-keurigheid? NEE Resultaat van toetsing aan principe van geen achteruitgang (KRW) VOLDOET	VOLDOET NIET

Immissietoets Omax JG

RESULTATENBLAD IMMISSIETOETS O.B.V. VERDUNNINGSFACTOREN UIT WEBAPPLICATIE IMMISSIETOETS

Resultaten van immissie toets: dimensies watersysteem: (breedte en diepte) en Q_{50} lage afvoer en lozingsdebiet

Vindt de lozing plaats op zee? **nee**
Vindt de lozing plaats op haven? **nee**

dimensies watersysteem:
breedte (m) 60
diepte (m) 0,63
afvoer (m³/s) 90-percentiel lage afvoer: 20
gemiddelde afvoer (m³/s) ter hoogte van monitoringspunt: 221
lozingsdebiet (m³/s): 1,4
Type lozing: **bestaand**
Is er benedenstrooms sparke van beschermde gebieden (drinkwater, zwemwater, natura 2000, schelpdierwater of overgangswater)? **is**
geef verdunningsfactor ter hoogte van drinkwaterinnamepunt: **15**

Resultaten van immissietoets: mengfactoren op X_{mac} en X_L en ter hoogte van drinkwaterinnamepunt

Vilt u de invloed van hechting aan zwendend stof meenemen bij beoordeling? (dit kan bij lozing van metalen en stoffen die aan zwendend stof hechten van belang zijn?) **ja**
Vilt u in geval van metalen corrigeren voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**
Geef zwendend stof concentratie van oppervlaktewater [ug/l] **12662**

Verdunnings-factor X-L 600 [m] **3,2203**
X-mac 15 [m] **2,0852**
berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringspunt **169**

LEGEN INVOER IMMISSIETOETS

aangegeven afvoer in kolom G

Invoer	invoer	resultaten immissietoets (mengzone)	resultaat beschermde gebieden	beoordeling op waterlichaamniveau	overall oordeel
Gelooze stof zwendend stof 1 3,22 2,07 158,86 Polycrylzuur natriumzout (MW) 0 3 2,07 158,86	Natuurlijke Effluent-concentratie [ug/l] 10800 C_{sontre} [ug/l] 0,0000 C_{sontre} grond [ug/l] 400 eenheid waarin MKN is vastgesteld 400 Waarde MKN 400	meet-norm voor norm-toets [ug/l] 400 MAC [ug/l] 100 C-Xmac > MAC? NEE ΔC_L (rand mengzone) [ug/l] 117,068 $\Delta C_L / MKN$ [%] 29,267 C_L [ug/l] 12083,80 Resultaat van immissietoets VOLDOET NIET	geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [ug/l] 0,0000 Concentratie ter hoogte van beschermde gebied [ug/l] 12540,18 drinkwater-norm [ug/l] 4400 oordeel voldoet	C-monitoringspunt [ug/l] 12650,273 C-mon > MKN? NEE ΔC -mon > meet-norm-keurigheid? NEE Resultaat van toetsing aan principe van geen achteruitgang (KRW) VOLDOET	VOLDOET NIET

Bijlage C1 :Notitie Wood 57966011NL_M012 MKE pAA_2021-07-16, Milieukwaliteitseisen voor het Polyacrylzuur en polyacrylzuur natriumzout (MW 1000)

Bijlage C2 : Berekening Econorm Na-PAA

Hulpmiddel voor het afleiden van indicatieve ecologische waterkwaliteitseisen voor stoffen

wood.

Stofnaam polyacrylzuur natriumzout (MW = 1000) Meander 251
 CAS# 9003-04-7 6825MC Arnhem
 T: 088 2174 100

log P M:

Basisgegevens toxiciteit

Acute blootstelling			QSAR	Chronische blootstelling			QSAR
Vis	LC50-96h	1000 mg/L	nee	Vis	EC10 of NOEC (28d)	56 mg/L	nee
Daphnia	EC50-48h	1000 mg/L	nee	Daphnia	EC10 of NOEC (21d)	12 mg/L	nee
Alg	EC50-72h	40 mg/L	nee	Alg	EC10 of NOEC (72h)	32,8 mg/L	nee

Resultaten

indicatieve MAC-MKE-eco **4,0E+02 ug/L**
 indicatieve JG-MKE-eco **4,0E+02 ug/L**

Opmerking

-
 waarde JG-MKE wordt begrensd door de MAC-MKE

Bijlage D : [Notitie Wood 57966011NL_M016 Verwijdering pAA in RWZI_2021-09-14](#)

Memo

Aan:

Van:

CC: -

Datum: 14 september 2021

Ref: 57966011NL_M016

Re: **Verwijdering van pAA in de IAZI**

In de systemen van de fabrieken van AnQore wordt een afzetting gevormd. Uit nadere analyse is gebleken dat het om Polyacrylzuur gaat (pAA (CAS# 9003-01-4 dan wel CAS# 9003-04-7 voor het Natriumzout)). Periodiek wordt deze afzetting verwijderd waardoor het afvalwater dat op de IAZI wordt geloosd deze component bevat. Dit betekent dat het effluent Polyacrylzuur kan bevatten.

De mogelijke effecten van de pAA lozing op de functies van de Grensmaas moeten geëvalueerd met behulp van de immissie-toets. In deze memo wordt ingegaan op de verwijdering van pAA in de IAZI om een inschatting te kunnen maken van de uiteindelijke concentratie in het geloosde effluent.

De verwijdering van pAA in een biologische waterzuivering is gemodelleerd met behulp van het STP-model van de EpiSuite van US-EPA. Hiervoor is gekozen omdat geen geschikte analysemethodiek beschikbaar is om zowel in het influent als het effluent het gehalte aan pAA te bepalen.

In tabel 1 is een overzicht weergegeven van de gemodelleerde mate van verwijdering van pAA in een biologische zuivering in relatie tot het molecuulgewicht. Het STP-model berekent de mate van biologische afbraak, adsorptie aan het slib en, voor pAA niet relevante, verdamping. De gemodelleerde biologische afbraak van pAA bedraagt, tot een molgewicht van 1.800 Dalton minimaal 74,5% terwijl de overige verwijderingsprocessen nauwelijks leiden tot relevante aanvullende verwijdering.

Vanaf een molgewicht van 1.800 Dalton wordt de verwijdering van pAA als gevolg van adsorptie aan slib in toenemende mate relevant. Voor pAA met een molgewicht > 1.800 Dalton wordt een verwijdering van >95% berekend.

Date: 14 september 2021

Ref: 57966011NL_M016 (verwijdering van pAA in de IAZI)

Tabel 1 Gemodelleerde verwijdering van pAA in een biologische zuivering

Molgewicht pAA (in Dalton)	Verwijdering a.g.v. biologisch afbraak (in %)	Verwijdering a.g.v. adsorptie aan slib (in %)	Verwijdering a.g.v. verdamping (in %)	Totaal berekende verwijdering (in %)
72,06 ¹	91,72	0,34	0,00	92,06
146,14	91,72	0,34	0,00	92,06
218,21	92,72	0,34	0,00	93,06
290,27	92,72	0,34	0,00	93,06
362,34	91,73	0,35	0,00	92,08
434,4	91,73	0,35	0,00	92,08
506,46	91,73	0,35	0,00	92,08
578,53	74,52	0,65	0,00	75,17
650,59	74,56	0,67	0,00	75,23
722,66	74,61	0,69	0,00	75,30
794,72	74,68	0,72	0,00	75,40
866,79	74,78	0,77	0,00	75,55
938,85	74,94	0,84	0,00	75,78
1010,91	75,15	0,94	0,00	76,09
1082,98	75,44	1,08	0,00	76,52
1155,04	75,87	1,30	0,00	77,17
1227,11	76,41	1,60	0,00	78,01
1299,17	77,12	2,01	0,00	79,13
1371,23	78,05	2,63	0,00	80,68
1443,3	79,06	3,44	0,00	82,50
1803,62	80,91	13,21	0,00	94,12
2163,94	69,84	29,38	0,00	99,22
2524,26	63,34	36,51	0,00	99,85
2596,32	62,82	37,05	0,00	99,87

Uit de achterliggende beschrijving van de uitgangspunten van het STP-model blijkt dat de het volume van de beluchttingsruimte, in vergelijking met de IAZI, relatief klein is. Dit betekent dat de met behulp van het STP-model berekende biologische verwijdering, voor de situatie binnen de IAZI als een conservatieve inschatting beschouwd kan worden.

Op grond van het bovenstaande mag worden verwacht dat pAA voor 75% uit het afvalwater wordt verwijderd. Voor pAA met een molgewicht > 1.800 Dalton mag worden uitgegaan van verwijderingsrendement van 95%.

¹ Het gaat hier om het monomeer Acrylzuur

Bijlage E : AN210095_“Emissions of polymer to the waste water after rinsing the fouled equipment with NaOH”, sep 2021

Emissions of polymer to the waste water after rinsing the fouled equipment with NaOH

Date
September 2021

Reference
AN210095

From

To

CC

Review

W&Z team AnQore

Samenvatting

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

Van alle warmtewisselaars zijn er twee waar de vervuiling het meest optreedt en waarvan de hoogste polymeeremissies naar IAZI worden verwacht. Dit zijn de warmtewisselaars in de bodem van de Droogkolommen (TTx116B/C) en die in de verdamper van de ZAV (H302). Er zijn berekeningen gemaakt, onder de meest conservatieve scenario's, om de hoeveelheid vervuiling te vinden die vrijkomt uit deze warmtewisselaars na elke spoeling met de waterige oplossing van NaOH, evenals een schatting van de totale jaarlijkse emissie van polyacrylzuur uit de ACN-fabriek, wat resulteert in: 2736 kg polyacrylzuur/j.



Summary

In the ACN plant fouling/polymerization occurs regularly in several parts of the process, especially in the heat exchangers. When the fouling compromises the correct functioning of any unit, this last is generally rinsed with a water solution of NaOH where the polymer can get dissolved and then, the unit become clean. This fouling consists of a thin layer of polyacrylonitrile that, by rinsing with an aqueous basic solution, will hydrolyze towards the soluble polyacrylic acid and then, enabling the cleaning of the unit and causing emissions to IAZI.

Of all the heat exchangers there are two where the fouling develops the most and from which the highest polymer emissions to IAZI are expected. These are the heat exchangers in the bottom of the Drying Columns (TTx116B/C) and the one in the evaporator of the ZAV (H302). Calculations, under the most conservative scenarios, have been done to find the amount of fouling that is released out of these heat exchangers after each rinsing with the aqueous solution of NaOH, as well as an estimation of the total yearly emissions of polyacrylic acid from the ACN plant, which results in: 2736 kg polyacrylic acid/y.



1 Introduction

In the ACN plant fouling/polymerization occurs regularly in several parts of the process, especially in the heat exchangers. When the fouling compromises the correct functioning of any unit, this last is generally rinsed with a water solution of NaOH where the polymer can get dissolved and then, the unit become clean. This means that this action will cause emissions of this polymer to the IAZI that need to be quantified.

But, what is this fouling made of and why is it rinsed with a basic solution?

This fouling consists of a thin layer of polyacrylonitrile, substance that has a very low thermal conductivity and then highly affecting the performance of the heat exchanger where it develops. By rinsing with an aqueous basic solution, typical hydrolysis reactions will happen and this insoluble polyacrylonitrile will be then hydrolyzed into polyacrylamide and the final hydrolysis product polyacrylic acid, product soluble in water and then, enabling the cleaning of the unit. This statements are supported by facts like the composition of the streams involved (with high amounts of acrylonitrile) and by analyses done to some samples of fouling, where IR analysis shows presence of polyacrylic acid (and then, suggesting and giving evidence to the most logical chemical routing as explained above, the hydrolysis of polyacrylonitrile).

Of all the heat exchangers there are two where the fouling develops the most and from which the highest polymer emissions to IAZI are expected. These are the heat exchangers in the bottom of the Drying Columns (TTx116B/C) and the one in the evaporator of the ZAV (H302). Calculations have been done to find the amount of fouling that is released after each rinsing with the aqueous solution of NaOH.

These calculations have been done under the most conservative scenarios.

2 Calculations

2.1 TTx16B (TT116B and TT216B)

The TTx16B are the heat exchangers (shell and pipe type) where the bottoms of the Drying Columns are warmed up (shell) while the absorption water (pipes) is cooled down. The fouling occurs here in the external side of the pipes, where the bottoms of the column are circulating and whose composition is mainly acrylonitrile, and pointing directly to a characterization of the fouling as polyacrylonitrile.

The configuration of TT116B (for TTx16BC it would be the same) is as follows in Figure 1.

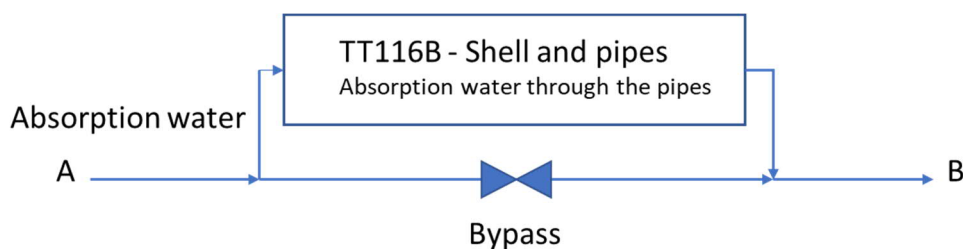


Figure 1. Configuration of TT116B.

Modus operandi: When the unit is clean, the valve of the bypass is completely open allowing a certain flow of absorption water to circulate through this line. As the fouling develops, this valve is getting closer and closer allowing more fluid to circulate through the pipes of the TT116B and then enhancing the heat transfer to mitigate the growing thermal resistance caused by the fouling at the external side of the pipe.



The only flow measurement available is that for the whole flow (in A or B as in Figure 1). There are no any other flow measurements, so to calculate the amount of fouling a mechanical energy balance is done and showed here below, as the velocity in the bypass and in the pipes of the heat exchanger are needed for this.

2.1.1 Mechanical energy balance

All the pipes of the heat exchanger and the pipe of the bypass are in parallel so, in steady state, the frictional losses of the fluid circulating through each line have to be the same, see Eq 1.

$$\Sigma F_{i=1,N} = \Sigma F_b \quad [\text{Eq 1}]$$

where

i mean each of the pipes in the heat exchanger

b means bypass

and the frictional losses can be calculated with Eq 2:

$$\Sigma F = f_M \cdot L_{eq} \cdot v^2 / (2 \cdot D) \quad [\text{J/kg}] \quad [\text{Eq 2}]$$

where

f_M is the friction factor depending of the velocity $f_M = f(v)$ [-]

L_{eq} is the equivalent length of the pipe and accessories [m]

v is the velocity of the fluid in the pipe [m/s]

D is the diameter of the pipe [m]

So, if the velocity of the liquid in the bypass can be calculated, the velocity of the liquid though the pipes of the heat exchanger can be known too via the common value of ΣF .

- Approach, calculation when the heat exchanger is clean:

1. A certain flow of absorption water is supposed (and then, v) for the bypass when the (butterfly) valve is fully open.
2. Then, as L_{eq} , D and f_M (via Re and rugosity of the pipe) are known, so it is ΣF .
3. With this calculated value of ΣF , and via iterative calculation, the velocity of the fluid through any pipe of the heat exchanger can be calculated.
4. Check: the supposed flow of the absorption water through the bypass + calculated flow through the pipes of the heat exchanger is the same as the total; otherwise, a supposed flow for Step 1 is required and the process repeated.

All the calculation converges for the values:

- Flow through the bypass: 32 t/h
- Flow through the pipes of heat exchangers: 128 t/h
- Total flow measured: 160 t/h = 32 + 128, OK.



Once the flows are known, and so the velocities, the convection factor for the absorption water when the heat exchanger is clean (h_{clean}) can be estimated by correlations (Eq 3):

$$h.D/k = f(\text{Re}, \text{Pr}) \quad [\text{Eq 3}]$$

where

$\text{Re} = f(\rho, v, D, \mu)$, being ρ density and μ viscosity of the fluid

$\text{Pr} = f(\text{Cp}, \mu, k)$, being k thermal conductivity of the fluid

- Calculation when the heat exchanger is dirty:

When the heat exchanger is dirty and its capacity compromised, the valve gets completely closed. In this moment, all the absorption water flow will circulate through the pipes of the heat exchanger so the calculation of the velocity in these pipes is trivial.

Then, h_{dirty} can be calculated as in Eq 3.

To notice: There will be also convection factors for the fluid circulating through the shell (outside the pipes) but the closing of the valve in the bypass will not affect its velocity and then, their value in the clean or dirty situation.

2.1.2 Calculation of the amount of fouling, resistances equation

Once known h_{clean} and h_{dirty} , the thickness of the fouling can be calculated as in Eq 4&5

$$\text{Clean: } 1/(U.A) = 1/(h_{\text{clean}}.A_{\text{int}}) + \ln(r_2/r_1)/(2.\pi.L.kw) + 1/(h_{\text{ext}}.A_{\text{ext}}) \quad [\text{Eq 4}]$$

$$\text{Dirty: } 1/(U.A) = 1/(h_{\text{dirty}}.A_{\text{int}}) + \ln(r_2/r_1)/(2.\pi.L.kw) + \ln(r_3/r_2)/(2.\pi.L.kf) + 1/(h_{\text{ext}}.A_{\text{ext}}) \quad [\text{Eq 5}]$$

where

U is the integral heat exchange coefficient

A_{int} in the internal surface area of the pipes in the heat exchanger

A_{ext} in the external surface area of the pipes

r_1 is the internal radius of the pipe

r_2 is the external radius of the pipe

r_3 is the external radius of the pipe plus the thickness of the fouling

kw is the thermal conductivity of the material of the pipe

kf is the thermal conductivity of the fouling

and as the duty is the same for both situations, so they are Eq 4 and 5, and then Eq 6 can be solved:

$$1/h_{\text{clean}} = 1/h_{\text{dirty}} + r_3.\ln(r_3/r_2)/kf \quad [\text{Eq 6}]$$

From Eq 6, r_3 can be calculated¹ and so the thickness of fouling, whose values is 0,044 mm (the volume of fouling is then 0,0097 m³). Knowing that the density of polyacrylonitrile is 1185 kg/m³, the amount of

¹ kf taken is 0,5 W/m.K (most conservative scenario). The thermal conductivity of bulk polymers is usually 0,1-0,5 W/m.K; see Material Science and Engineering: R: Reports, Vol 132, 1-22, 2018.



polyacrylonitrile is 11,5 kg, that after the rinsing with the water solution of NaOH will be hydrolyzed to 15 kg polyacrylic acid.²

So, every time there is a rinsing in TT116B and TT216B, 15 kg of polyacrylic acid are expected to be realized into the wastewater; as the rinsing time is ~6 h, 2,5 kg/h of these emissions will happen during this time.

Regarding TT116C and TT216C, under similar design and operating values as the B's similar polyacrylic acid emissions can be expected.

Yearly emissions: from 1-Jan-2021 to 31-Jul-2021, the TTx16BC have been rinsed 8 times. Then, 14 times are estimated to happen through the whole 2021, and then, $14 \cdot 15 = 210$ kg polyacrylic acid emitted.

2.2 H302 in ZAV

The heat exchanger of the evaporator of the ZAV is another shell and pipes type of heat exchanger and the heat exchanger of the plant expected to cause the highest emissions of polymer to the IAZI when rinsing with NaOH.

The calculation of the thickness of fouling inside the pipes (process stream) is straightforward as the heat transfer coefficient U is monitored online. Knowing its value when the heat exchanger is clean, when it is dirty and stopped, and the geometry of the system, the thickness can be calculated as in Eq 7,³

$$1/U_{\text{dirty}} = 1/U_{\text{clean}} + r_o \cdot \ln(r_1/r_o)/kf \quad [\text{Eq 7}]$$

where

U_{dirty} is the integral heat transfer when the heat exchanger is fouled and stopped

U_{clean} is the integral heat transfer coefficient when the heat exchanger is cleaned

r_1 is the inner radius of the pipe

r_o is the inner radius of the pipe minus the thickness of the fouling

kf is the thermal conductivity of polyacrylonitrile.¹

to show a thickness of 0,265 mm, that corresponds to a volume of 0,08 m³ polyacrylonitrile. This is 91 kg polyacrylonitrile translated after hydrolysis into 124 kg polyacrylic acid.² For rinsing activities that take ~10 h, this means an average emission of 12,4 kg/h during this time.

This number confirms that this is by far the heat exchanger with higher amount of fouling developed.

Yearly emissions: from 1-Jan-2021 to 31-Jul-2021, the H302 has been rinsed 8 times. Then, 14 times are estimated to happen through the whole 2021, and then, $14 \cdot 124 = 1736$ kg polyacrylic acid emitted.

² This is a conservative value assuming that all the insoluble polyacrylonitrile will be converted into the soluble polyacrylic acid; but after the rinsing, solids are usually seen and that are retained by filters and then not contributing to polyacrylic acid emissions to IAZI.

³ The equation $1/(U_{\text{clean}} \cdot A) = 1/(h_{\text{clean}} \cdot A_{\text{int}}) + \ln(r_2/r_1)/(2 \cdot p \cdot L \cdot kw) + 1/(h_{\text{ext}} \cdot A_{\text{ext}})$ can be converted into $1/U_{\text{clean}} = 1/h_{\text{clean}}$ as kw is very high as well as h_{ext} (vapor condensing); The equation $1/(U_{\text{dirty}} \cdot A) = 1/(h_{\text{dirty}} \cdot A_{\text{int}}) + \ln(r_2/r_1)/(2 \cdot p \cdot L \cdot kw) + \ln(r_1/r_o)/(2 \cdot p \cdot L \cdot kf) + 1/(h_{\text{ext}} \cdot A_{\text{ext}})$ can be converted into equation $1/U_{\text{dirty}} = 1/h_{\text{dirty}} + r_o \cdot \ln(r_1/r_o)/kf$; not changing the flow of the fluid through the pipes, $h_{\text{clean}} = h_{\text{dirty}}$ and then: $1/U_{\text{dirty}} = 1/U_{\text{clean}} + r_o \cdot \ln(r_1/r_o)/kf$.



2.3 Yearly emissions

In a year, there are ~80 times rinsing activities with NaOH.⁴

Then, the estimation of the total amount of fouling (polyacrylic acid emitted to the IAZI) is as follows:

- 14 times H302: 1736 kg
 - 14 times TTx16BC: 210 kg
 - 52 times units with less emissions: 780 kg⁵
- TOTAL: 2726 kg.

Appendix

File: Frequentie logen ZAV en overig 2021.



frequentie%20logen
%20ZAV%20en%20ov

⁴ Estimation done for 2021, see file Frequentie logen ZAV en overig, 2021 in Appendix.

⁵ A most conservative scenario is chosen here too; the emissions per unit of these lesser units are taken as for the TTx16BC, the second equipment with higher emissions after H302 in the ZAV.