

## Aanvulling op aanvraag Polyacrylzuur natriumzout

Op 17 maart 2022 is onder nummer 2022-WTW-IAZI0021 is de aanvraag voor vergunning van de component polyacrylzuur natriumzout (Na-PAA) ingediend.

Op 14 februari 2023 heeft het Waterschap Limburg gevraagd voor verduidelijking en verklaring van de aanvraag op enkele punten. De verduidelijking en verklaring zijn op 8 maart 2023 gegeven via mail.

In de bijlage de beschrijving aangevuld met de punten zoals op 8 maart 2023 gecommuniceerd zijn met het Waterschap Limburg.

De aanvullende informatie beschreven in de bijlage betreft:

- Beschrijving van het ontstaan van de component Na-PAA; zie 2. Stoffen
- Verduidelijking van de verwijdering van Na-PAA in de IAZI; zie 6. Verwijdering in IAZI en restemissie
- Verduidelijking van de aard van het wateroplosbare polymeer; zie 4. Toepassing en gebruik.
- Wijziging van de ABM2016 indeling van B3 naar A3; zie 5. ABM2016

### Bijlagen:

1. Beschrijving met aanvullende gegevens component Polyacrylzuur natriumzout

## Bijlage 1 : Beschrijving met aanvullende gegevens 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 her verwerkt 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.

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 document van polyacrylzuur en het natriumzout van polyacrylzuur [1].

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, hydrolyseerd naar het water oplosbare Na-PAA welke vervolgens uit de warmtewisselaars wordt gespoeld in 10 – 24 uur.

Van alle warmtewisselaars zijn er twee waar de meeste vervuiling optreedt en waarvan de hoogste Na-PAA emissie wordt 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 keer logen. Eveneens is een berekening gemaakt van de totale jaarlijkse emissie van polyacrylzuur uit de ACN-fabriek. Deze is vastgesteld op ca. 2750 kg polyacrylzuur natriumzout/jaar.

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

Tabel 3.1 overzicht logen warmtewisselaars ACN fabrieken

warmtewisselaars	Frequentie Per jaar	PAA vracht per reiniging [kg]	Jaarvracht PAA [kg/jaar]
ZAV	14	124,7	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<sup>e</sup> 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 D)

De natronloog oplossing van het reinigen van de warmtewisselaar van de 1<sup>e</sup> trap van de ZAV kan rechtstreeks worden 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. In het condensaat is na het logen van de ZAV naast de Na-PAA ook acrylonitril, pyrazool en vrij-cyanide en sporen nikkel en molybdeen aanwezig.

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). Na-PAA is het natrium zout van polyacrylzuur en is een water oplosbaar polymeer wat een negatieve lading bevat.

#### 4. ABM2016

De stof Na-PAA( CAS# 9003-04-7) wordt middels de ABM toets ingedeeld als A3. 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 ten tijde van de aanvraag watervergunning nog niet bekend en dus nog niet aanwezig op de stoffenlijst, de worst case berekende vrijkomende hoeveelheid Na-PAA bedraagt ca. 2736 kg per jaar na het logen van warmtewisselaars. 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

Na-PAA (CAS# 9003-04-7) is niet gemakkelijk biologisch afbreekbaar, maar ten aanzien van verwijdering in een biologische waterzuivering zoals de IAZI geeft het HERA [1] document wel handvaten en blijkt de verwijdering door adsorptie hoger dan via biologische afbraak.

In het HERA document wordt aangegeven dat de stof Na-PAA sterk hecht aan deeltjes zoals Calcium, Magnesium en zuiveringsslib.

De verdeling tussen opgelost deel en aan het deel dat aan de vastestof gehecht is uitgedrukt in:

$K_d$  = homopolymer in solid phase / Homopolymer in water phase.

De  $K_d$  voor Na-PAA in een actief slib systemen bedraagt 1825 L/kg (zie tabel 5 pagina 10).

De verwijdering van Na-PAA in de IAZI door hechting aan het zuiveringsslib wordt volgens de OECD methode 106 [2] voor bepaling van de Kd berekend als onderstaand weergegeven:

- In de OECD 106 methode (waarna verwezen wordt in het HERA document) staat op pagina 15 onderstaande formule voor de berekening van Kd;
- In het HERA document is aangegeven dat voor de Kd bepaling van een water/sludge mengsel is uitgegaan van een gehalte van 6,3 g d.s. / liter.
- Als dit in de berekening wordt ingebracht betekent dat, dat de coëfficiënt is vermenigvuldigd met een factor 1 liter / 0,0063 kg = 158,73
- Dat geeft dat de verdeling coëfficiënt  $1825 / 158,73 = 11,5$  wordt.
- Op pagina 15 van OECD methode 106 is de relatie tussen Kd en het percentage adsorptie bij evenwicht gegeven

The relation between Aeq and Kd is given by:

$$Kd = \frac{A_{eq}}{(100 - A_{eq})} * \frac{V_0}{m_{sludge}} \quad V_0 / m_{sludge} = 158,73$$

- $A_{eq}$  = percentage of adsorption at adsorption equilibrium, %.
- Het percentage verwijdering berekend met de Kd van 1825 en bovenstaande gegevens is 92%

## 7. Immissietoets

Voor Na-PAA is door Sitech een indicatieve ecologische norm afgeleid (zie bijlage C), deze normen moeten nog gevalideerd worden door de WKnwl. 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 m3/s
Maximale lozing (scenario 1)	1,4 m3/s effluentdebiet
Gemiddelde lozing (scenario 2)	0,95 m3/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 voor overige antropogene stoffen 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	4000* (Sitech)	560* (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 124,7 kg per dag 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 124,7 kg per dag geeft een maximale effluent concentratie van 122 µg/l.

Conclusie is dat de lozing via de IAZI van Na-PAA volgens de immissietoets voldoet aan de effluenttoets (stap 1) voor zowel de ecologische- als voor de drinkwatertoetsing en is dus geen verdere toetsing nodig.

8. Advies drinkwaterproductie bedrijf.  
Beste \_\_\_\_\_, best

Bij deze de reactie van \_\_\_\_\_ en mij.  
Wij zien uit de immissietoetsen en de gezondheidskundige 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 gezondheidskundige richtwaarde heeft het onze voorkeur om concentraties van stoffen onder de signaleringswaarde van 1 µg/L te houden.

Met vriendelijke groet,

Specialist Hydrologie

#### Referenties

- [1] HERA\_P-AA\_final\_v3\_23012014
- [2] OECD 106 test voor Kd bepaling, 21st January 2000

#### Bijlagen

- A. Stoffenlijst update polyacrylzuur natriumzout
- B. Rekensheets Immissietoets
- C. Notitie Wood 57966018NL\_M001 Voorstel milieukwaliteitseisen pAA\_2023-03-25
- D. AN210095\_ "Emissions of polymer to the waste water after rinsing the fouled equipment with NaOH", sep 2021



### Immissietoets Qgem JG

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

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

Resultaten van immissietoets: dimensies watersysteem (breedte en diepte) en  $Q_{90}$  lage afvoer en lozingsdebiet

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

Wilt u de invloed van hechting aan zwevend stof meenemen bij beoordeling? (dit kan bij lozing van metalen en stoffen die aan zwevend stof hechten van belang zijn) **ja**

Wilt u in geval van metalen convergen voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**

Geef zwevend stof concentratie van oppervlaktewater [ug/l] **12662**

aangegeven afvoer in kolom G

Verdunnings-factor  $X_L$  600 [m] **4,1304**  
 $X_{mac}$  15 [m] **2,1348**

berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringpunt **234**

Invoer	Invoer	resultaten immissietoets (mengzone)	resultaat beschermde gebieden	beoordeling op waterlichaamniveau	overall oordeel
<p><b>Kp</b> (alleen van belang bij aan zw-stof adsorb. F-berende stoffen)</p> <p><b>F-verdunning op afst. L</b></p> <p><b>Xmac</b></p> <p><b>F-volledig mon-punt</b></p>	<p><b>Natuurlijke C<sub>achter-grond</sub> [ug/l]</b></p> <p><b>C<sub>achter-grond</sub> [ug/l]</b></p> <p><b>eenheid waarin MKN is vastgesteld</b></p> <p><b>Waarde MKN (**)</b></p>	<p><b>norm voor norm-toets [ug/l] (***)</b></p> <p><b>meet-nauw-keurigheid (*)</b></p> <p><b>MAC [ug/l]</b></p> <p><b>C-Xmac &gt; MAC?</b></p> <p><b><math>\Delta C_L</math> (rand-meng-zone) [ug/l]</b></p> <p><b><math>\Delta C_L / MKN</math> [%]</b></p> <p><b><math>C_L</math></b></p> <p><b>Resultaat van immissietoets</b></p>	<p><b>geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [ug/l]</b></p> <p><b>Concentratie ter hoogte van beschermde gebied [ug/l]</b></p> <p><b>drink-water-norm [ug/l]</b></p> <p><b>oordeel beschermde gebieden</b></p>	<p><b>C-monitorings-punt [ug/l]</b></p> <p><b>C-mon &gt; MKN?</b></p> <p><b><math>\Delta C_{mon} &gt; \Delta C_{princ}</math> van achter-uitgang (KRW)</b></p>	<b>overall oordeel</b>
<p><b>Geloosde stof</b></p> <p>zwevend stof <b>1</b> <b>4,13</b> <b>2,13</b> <b>233,63</b></p> <p>Polycyazuur natriumzout (9003-04-7) <b>4</b> <b>2,13</b> <b>233,63</b></p>	<p><b>Effluent-concentratie [ug/l]</b></p> <p>10800</p> <p>12150</p>	<p>12662</p> <p>0,0000</p> <p>ug/l</p> <p>500</p> <p>560</p> <p>10</p> <p>4000</p> <p>NEE</p> <p>29,416</p> <p>5,25%</p> <p>29,42</p> <p>12211,20</p> <p>VOLDOET</p>	<p>0,0000</p> <p>12577,57</p> <p>5,510</p> <p>4400</p> <p>voldoet</p>	<p>12654,030</p> <p>0,520</p> <p>NEE</p> <p>NEE</p> <p>VOLDOET</p>	<b>VOLDOET</b>

### Immissietoets Qmax JG

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

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

Resultaten van immissietoets: dimensies watersysteem (breedte en diepte) en  $Q_{90}$  lage afvoer en lozingsdebiet

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

Wilt u de invloed van hechting aan zwevend stof meenemen bij beoordeling? (dit kan bij lozing van metalen en stoffen die aan zwevend stof hechten van belang zijn) **ja**

Wilt u in geval van metalen convergen voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**

Geef zwevend stof concentratie van oppervlaktewater [ug/l] **12662**

aangegeven afvoer in kolom G

Verdunnings-factor  $X_L$  600 [m] **3,2203**  
 $X_{mac}$  15 [m] **2,0682**

berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringpunt **159**

Invoer	Invoer	resultaten immissietoets (mengzone)	resultaat beschermde gebieden	beoordeling op waterlichaamniveau	overall oordeel
<p><b>Kp</b> (alleen van belang bij aan zw-stof adsorb. F-berende stoffen)</p> <p><b>F-verdunning op afst. L</b></p> <p><b>Xmac</b></p> <p><b>F-volledig mon-punt</b></p>	<p><b>Natuurlijke C<sub>achter-grond</sub> [ug/l]</b></p> <p><b>C<sub>achter-grond</sub> [ug/l]</b></p> <p><b>eenheid waarin MKN is vastgesteld</b></p> <p><b>Waarde MKN (**)</b></p>	<p><b>norm voor norm-toets [ug/l] (***)</b></p> <p><b>meet-nauw-keurigheid (*)</b></p> <p><b>MAC [ug/l]</b></p> <p><b>C-Xmac &gt; MAC?</b></p> <p><b><math>\Delta C_L</math> (rand-meng-zone) [ug/l]</b></p> <p><b><math>\Delta C_L / MKN</math> [%]</b></p> <p><b><math>C_L</math></b></p> <p><b>Resultaat van immissietoets</b></p>	<p><b>geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [ug/l]</b></p> <p><b>Concentratie ter hoogte van beschermde gebied [ug/l]</b></p> <p><b>drink-water-norm [ug/l]</b></p> <p><b>oordeel beschermde gebieden</b></p>	<p><b>C-monitorings-punt [ug/l]</b></p> <p><b>C-mon &gt; MKN?</b></p> <p><b><math>\Delta C_{mon} &gt; \Delta C_{princ}</math> van achter-uitgang (KRW)</b></p>	<b>overall oordeel</b>
<p><b>Geloosde stof</b></p> <p>zwevend stof <b>1</b> <b>3,22</b> <b>2,07</b> <b>158,86</b></p> <p>Polycyazuur natriumzout (CA) <b>3</b> <b>2,07</b> <b>158,86</b></p>	<p><b>Effluent-concentratie [ug/l]</b></p> <p>10800</p> <p>12150</p>	<p>12662</p> <p>0,0000</p> <p>ug/l</p> <p>500</p> <p>560</p> <p>10</p> <p>4000</p> <p>NEE</p> <p>37,729</p> <p>6,74%</p> <p>37,73</p> <p>12083,80</p> <p>VOLDOET</p>	<p>0,0000</p> <p>12540,19</p> <p>7,949</p> <p>4400</p> <p>voldoet</p>	<p>12650,279</p> <p>0,765</p> <p>NEE</p> <p>NEE</p> <p>VOLDOET</p>	<b>VOLDOET</b>

Bijlage C : Notitie Wood 57966018NL\_M001 Voorstel milieukwaliteitseisen pAA\_2023-03-25



# Memo

---

**Aan:** Waterschap Limburg

**Van:**

**CC:**

**Datum:** 25 maart 2023

**Ref:** 57966018NL\_M001

**Re:** Voorstel voor milieukwaliteitseisen voor het Natriumzout van Polyacrylzuur (CAS# 9003-04-7)

---

In de fabrieken op Industriepark Chemelot worden diverse producten toegepast die via het afvalwater op de IAZI geloosd kunnen worden. Uiteindelijk kan dit mogelijk leiden tot lozing op de Grensmaas.

De mogelijke effecten van de lozing van deze stoffen op de functies van de Grensmaas moeten worden geëvalueerd met behulp van de immissie-toets. Om deze toetsing mogelijk te maken zijn ecologische waterkwaliteitsnormen en de drinkwater-richtwaarde noodzakelijk.

Het influent van de IAZI kan het Natriumzout van Polyacrylzuur, hierna pAA-Na, (CAS# 9003-04-7), bevatten. De website van het RIVM maakt geen melding van reeds afgeleide milieukwaliteitseisen. Om deze reden wordt in deze rapportage, uitgaande van de thans geldende inzichten, een voorstel gedaan voor milieukwaliteitsnormen voor pAA-Na.

## Datamining

Conform de handleiding [RIVM, 2022] zijn de databases van ECHA en US-EPA (Ecotox) geraadpleegd aan de hand van het CAS#. Aanvullend is gezocht naar een stof-specifiek OECD-rapport.

De resultaten van dit literatuuronderzoek staan in Bijlage 1 (stofgegevens) en in Bijlage 2 (ecotoxicologische data) weergegeven.

## Voorstel voor milieukwaliteitseisen

De hieronder voorgestelde waarden voor de indicatieve JG-MKE en de indicatieve MAC-MKE zijn afgeleid conform de geactualiseerde handleiding voor het afleiden van indicatieve milieukwaliteitsnormen van het RIVM [RIVM, 2022].

# Memo

**Date:** 25 maart 2023

**Ref:** 57966018NL\_M001



In bijlage 3 is het stappenschema voor de afleiding van de iJG-MKE voor pAA-Na uitgewerkt. In bijlage 4 is het uitgewerkte stappenschema voor de afleiding van de iMAC-MKE weergegeven. De afgeleide waarden zijn in onderstaande tabel weergegeven:

Parameter	Waarde (mg/L)
iMAC-MKE <sub>zoet</sub>	4,0
iJG-MKE <sub>zoet, eco</sub>	0,56
iJG-MKE <sub>water, voedselketen</sub>	n.v.t.

De voorgestelde indicatieve milieukwaliteitseisen, afgerond op twee significante cijfers, voor het Natriumzout van Polyacrylzuur (CAS# 9003-04-7) zijn derhalve:

iMAC-MKE<sub>zoet</sub> 4000 µg/L

iJG-MKE<sub>zoet</sub> 560 µg/L

## Referenties

ECHA database, <https://www.echa.europa.eu>, CAS# 2682-20-4, geraadpleegd op 27 oktober 2022

Ecotox database, <https://cppub.epa.gov/ecotox/>, CAS# 2682-20-4, geraadpleegd op 27 oktober 2022

HERA, Polycarboxylates used in detergents (Part I) – Polyacrylic acid homopolymers and their sodium salts (CAS# 9003-04-7), January, 2014, version 3

RIVM, 2015. "Handleiding voor de afleiding van indicatieve milieurisicogrenzen"; L.R.M. de Poorter et al, RIVM-rapport 2015-0057.

RIVM, 2022. "Handleiding voor de afleiding van indicatieve milieurisicogrenzen – Deel 1 t/m Deel 5"; versie 1.0, RIVM-rapport.

# Memo

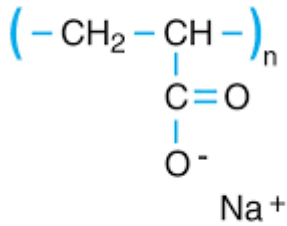
Date: 25 maart 2023

Ref: 57966018NL\_M001



Bijlage 1 Identificatie, classificatie, fysische chemische eigenschappen en milieuedrag van pAA-Na (CAS# 9003-04-7)

## Identificatie en Classificatie

Parameter	Waarde
Stofnaam	Polyacrylzuur, Natrium zout
IUPAC-naam	2-Propenoic acid, homopolymer Sodium salt
Synoniemen	pAA-Na
CAS-nummer	9003-04-7
Stofgroep Epiwin	Polycarboxylates
Geharmoniseerde classificatie	Niet geclassificeerd
Zelfclassificatie in REACH registratie	
Classificatie trigger voedselketen	Er zijn geen relevante H-zinnen die de afleiding van de i-MKE <sub>voedselketen</sub> , water triggeren
REACH / Zeer Zorgwekkende Stof	Nee
Molecuulformule	$[C_3H_3O_2Na]_n$
Smiles	n.a.
Structuurformule	

## Fysisch-Chemische eigenschappen

Parameter	Waarde	Opmerking	Ref.
Molecuulgewicht (g/mol)	4500	Varieert van 1.000 tot > 78.000	HERA
Smeltpunt (°C)	> 150	Ontleedt	HERA
Kookpunt (°C)	n.v.t.		
Oplosbaarheid in water (g/L)	> 140		HERA
Log $K_{ow}$	-3,29		ECHA
Dampspanning (kPa)	n.v.t.		HERA
Henri-coefficient (Pa.m <sup>3</sup> /mol)	n.v.t.	Geen dampspanning beschikbaar	
Zuurconstante (pK <sub>a</sub> )	4,8		HERA

# Memo

**Date:** 25 maart 2023

**Ref:** 57966018NL\_M001



## Milieuedrag

Parameter	Waarde	Opmerking	Ref
Afbreekbaarheid	Niet gemakkelijk biologisch afbreekbaar	In zuiveringen zal pAA-Na adsorberen aan het slib	HERA
DT <sub>50</sub> hydrolyse	-		
DT <sub>50</sub> water/sediment	-		
Log K <sub>oc</sub> (L/kg)	3,69		HERA
Log K <sub>D</sub> (L/kg)	3,26	Verhouding pAA-Na aan actief slib en waterfase	HERA
BCF (L/kg)	n.v.t.	MW > 700 g/mol	

pAA is zeer goed oplosbaar in water, de waarde voor de log P is hiermee in lijn. De waarde voor de log K<sub>oc</sub> is relatief hoog. Dit is het gevolg van de vele zuurstofgroepen in het molecuul. Deze groepen kunnen in (oppervlakte)water binden aan bivalente kationen. In hard water zal pAA dan ok vooral in gebonden vorm aanwezig zijn [HERA].

De K<sub>D</sub> beschrijft de verhouding tussen de fractie die aan actief slib is gebonden en de opgeloste fractie. De waarde van deze parameter bedraagt 3,26 voor [HERA]. Deze waarde is afgeleid op basis van praktijkproeven ten aanzien van een communale waterzuivering. Deze waarde geeft dan dat pAA in een waterzuivering goed wordt verwijderd als gevolg van adsorptie aan het slib.

## Memo

Date: 21 maart 2023

Ref: 57966018NL\_M002

Bijlage 2      Overzicht ecotoxiciteitsgegevens voor pAA-Na (CAS# 9003-04-7)

### Overzicht acute ecotoxiciteitsgegevens

Soort	Blootstellings- duur	Eindpunt	Waarde (mg/L)	Stof	Klimisch score <sup>1</sup>	Bron
<b>Bacteriën</b>						
<i>Activated sludge</i>	No data	EC50 (RF) <sup>2</sup>	> 100	pAA, MW=1000	2	HERA
<i>Activated sludge</i>	No data	EC50 (RF) <sup>2</sup>	> 100	pAA, MW=2000	2	HERA
<i>Activated sludge</i>	No data	EC50	> 1000	pAA, MW=4500	1	HERA
<i>Activated sludge</i>	0,5 h	EC20	> 1000	pAA, MW=15000	2	HERA
<i>Activated sludge</i>	16 h	EC10	-	pAA, MW=78000	2	HERA
<b>Algen</b>						
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	96 h	EC50	44	pAA, MW=8000	1	HERA
<i>Selenastrum capricornutum</i>	72 h	EC50	40	pAA, MW=78000	2	HERA
<b>Kreeftachtigen</b>						
<i>Daphnia magna</i>	48 h	EC50	> 200	pAA, MW=1000, 2000, 4500	1	HERA
<i>Daphnia magna</i>	48 h	EC50	> 1000	pAA, MW=1000, 4500	1	HERA
<i>Daphnia magna</i>	24 h	EC50	276	pAA, MW=78000	2	HERA

<sup>1</sup> Klimisch score overgenomen uit HERA document

<sup>2</sup> Range finding test

## Memo

Date: 25 maart 2023

Ref: 57966018NL\_M001

Soort	Blootstellings- duur	Eindpunt	Waarde (mg/L)	Stof	Klimisch score <sup>1</sup>	Bron
<b>Vissen</b>						
<i>Salmo gairdneri</i>	96 h	LC50	> 1000	pAA, MW=1000	1	HERA
<i>Brachydanio rerio</i>	96 h	LC50 (RF) <sup>2</sup>	> 200	pAA, MW=1000, 2000	1	HERA
<i>Leucidus idus</i>	96 h	LC50	> 500	pAA, MW=1200, 2500	1	HERA
<i>Lepomis macrochirus</i>	96 h	LC50	> 1000	pAA, MW=4500	1	HERA
<i>Brachydanio rerio</i>	96 h	LC50	> 200	pAA, MW=4500	4	HERA
<i>Salmo gairdneri</i>	96 h	LC50	700	pAA, MW=4500	4	HERA
<i>Leucidus idus</i>	96 h	LC50	> 100	pAA, MW=8000	1	HERA
<i>Lepomis macrochirus</i>	96 h	LC50	> 1000	pAA, MW=10000	1	HERA
<i>Leucidus idus</i>	96 h	LC50	> 100	pAA, MW=15000	1	HERA
<i>Brachydanio rerio</i>	96 h	LC50	> 400	pAA, MW=78000	2	HERA

Grijs gearceerde eindpunten zijn geselecteerd voor het afleiden van de indicatieve milieukwaliteitseisen.

### Overzicht chronische ecotoxiciteitsgegevens

Soort	Blootstellings- duur	Eindpunt	Waarde (mg/L)	Stof	Klimisch score <sup>1</sup>	Bron
<b>Bacteriën</b>						
No data						
<b>Algen</b>						
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	96 h	NOEC	180	pAA, MW=4500	2	HERA
<i>Scenedesmus subspicatus</i>	96 h	NOEC	32.8	pAA, MW=78000	2	HERA

**Memo****Date:** 25 maart 2023**Ref:** 57966018NL\_M001

Soort	Blootstellings- duur	Eindpunt	Waarde (mg/L)	Stof	Klimisch score <sup>1</sup>	Bron
<b>Kreeftachtigen</b>						
<i>Daphnia magna</i>	21 d	NOEC	5,6	pAA, MW=4500	4	HERA
<i>Daphnia magna</i>	21 d	NOEC	58	pAA, MW=4500	1	HERA
<i>Daphnia magna</i>	21 d	NOEC	450	pAA, MW=4500	1	HERA
<i>Daphnia magna</i>	21 d	NOEC	12	pAA, MW=4500	2	HERA
<i>Daphnia magna</i>	21 d	NOEC	100	pAA, MW=78000	2	HERA
<b>Vissen</b>						
<i>Pimephales promelas</i>	32 d	NOEC	56	pAA, MW=4500	2	HERA
<i>Brachidanio rerio</i>	28 d	NOEC	>450	pAA, MW=4500	1	HERA
<i>Brachidanio rerio</i>	14 d	NOEC	>400	pAA, MW=78000	2	HERA

Grijs gearceerde eindpunten zijn geselecteerd voor het afleiden van de indicatieve milieukwaliteitseisen.

# Memo

Date: 21 maart 2023

Ref: 57966018NL\_M002



## Bijlage 3      Uitwerking stappenschema afleiden $iJG-MKE_{zoet, eco}$

### Stappenschema 2 $iJG-MKE_{zoet, eco}$ (Deel 5 [RIVM, 2022])

Nr.	Vraag / Statement	Antw.	Conclusie / actie	Ga naar
1	Is er een gedegen Nederlandse JG-MKE of MTR beschikbaar voor landoppervlaktewater	Ja	$iJG-MKE$ wordt niet afgeleid	STOP
		Nee		2
2	Is er een gedegen $MTR_{zoet}$ beschikbaar?	Ja		3
		Nee		4
3	Voedselketenroute afgedekt door $MTR_{zoet}$ ?	Ja	$iJG-MKE$ wordt niet afgeleid	STOP
		Nee		4
4	Zijn er experimentele ecotoxiciteitsdata voor water?	Ja		6
		Nee		5
5	Is het gebruik van QSARs mogelijk (overleg met een expert)?	Ja		6
		Nee	$iJG-MKE$ wordt niet afgeleid	STOP
6	Data voor	Alleen acuut	$iJG-MKE_{zoet, eco-acuut} = L(E)C50_{min}/AF$	12
		Alleen chronisch	$iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch} = NOEC_{min}/AF$	11
		Acuut en chronisch	Leid beide hierboven genoemde waarde af	7
7	Dataset voor gehele acute basisset	Ja		8
		Nee		10
8	NOEC voor tenminste kreeftachtige of vis <b>en</b> NOEC beschikbaar voor soort met $L(E)C50_{min}$ ?	Ja	$iJG-MKE_{zoet, eco} = iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}$	9
		Nee	$iJG-MKE_{zoet, eco} =$ laagste van $iJG-MKE_{zoet, eco-acuut}$ en $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}$	12
9	Potentieel gevoelige groep getest?	Ja	$iJG-MKE_{zoet, eco} = iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}^*$ 10	12
		Nee	$iJG-MKE_{zoet, eco} = iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}$	12
10	Is $NOEC_{min}$ voor dezelfde soort als $L(E)C50_{min}$ ?	Ja		11
		Nee	$iJG-MKE_{zoet, -eco} =$ laagste van $iJG-MKE_{zoet, eco-acuut}$ en $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}$	12



## Memo

Date: 25 maart 2023

Ref: 57966018NL\_M001

Nr.	Vraag / Statement	Antw.	Conclusie / actie	Ga naar
11	Data voor tenminste gehele chronische dataset <b>en</b> potentieel gevoelige groep getest	Ja	$iJG-MKE_{zoet, eco} =$ $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}^*$ 10	12
		Nee	$iJG-MKE_{zoet, eco} =$ $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch}$	12
12	$iJG-MKE_{zout, eco} = iJG-MKE_{zoet, eco} / 10$			13
13	Gebruik resultaat $iJG-MKE_{zoet, eco}$ de selectie van de $iJG-MKE_{zoet}$ Gebruik resultaat $iJG-MKE_{zout, eco}$ de selectie van de $iJG-MKE_{zout}$			

Resultaat voor afleiding  $iJG-MKE_{zoet, eco}$  voor pAA-Na (CAS# 9003-04-7

Stap	Antwoord	Conclusie / actie	Ga naar
1	Nee		2
2	Nee		4
4	Ja		6
6	Data voor zowel Acute als chronische toxiciteit	$iJG-MKE_{zoet, eco-acute} =$ $L(E)C50min/AF =$ $40 / 1000 =$ $0,04 \text{ mg/L}$  $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch} =$ $NOECmin/AF =$ $5,6 / 100 =$ $0,056 \text{ mg/L}$	7
7	Ja		8
8	Ja	$iJG-MKE_{zoet, eco} =$ $iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch} =$ $0,056 \text{ mg/L}$	9
9	Ja, pAA is een dispergant	$iJG-MKE_{zoet, eco} =$ $10 * iJG-MKE_{zoet, eco-chronisch} =$ $10 * 0,056 \text{ mg/L}$ $0,56 \text{ mg/L}$	12
12		$iJG-MKE_{zout, eco} =$ $iJG-MKE_{zoet, eco} / 10 =$ $0,56 / 10 =$ $0,056 \text{ mg/L}$	13
13	Gebruik resultaat $iJG-MKE_{zoet, eco}$ de selectie van de $iJG-MKE_{zoet} = 0,56 \text{ mg/L}$ Gebruik resultaat $iJG-MKE_{zout, eco}$ de selectie van de $iJG-MKE_{zout} = 0,056 \text{ mg/L}$		

De gehanteerde assessment factoren zijn overgenomen van tabel 1 van Deel 5 van de handleiding [RIVM, 2022].

## Memo

**Date:** 25 maart 2023

**Ref:** 57966018NL\_M001

In onderstaande tabel zijn de triggers weergegeven om te bepalen of er mogelijk sprake is van doorvergiftiging in de voedselketen.

Trigger	Criterium	pAA-Na (CAS# 9003-04-7)
(Potentiële) zeer zorgwekkende stof	<a href="https://rvs.rivm/zeer-zorgwekkende-stoffen">https://rvs.rivm/zeer-zorgwekkende-stoffen</a>	Nee
Bioaccumulerende stof	Log K <sub>ow</sub> >3 of Gemeten BCF (BAF) > 100 L/kg	Nee
OF: bekend of verdacht carcinogeen	H350 of H351	Nee
OF: bekend of verdacht mutageen voor geslachtscellen	H340 of H341	Nee
OF: bekend of verdacht effect op reproductie (op ongeboren kind of borstvoeding)	H360, H361 of H362	Nee
OF: IARC-classificatie als (verdacht) carcinogeen	Ingedeeld als IARC-groep 1, 2A of 2B	Nee

Op basis van de gegevens in bovenstaande tabel hoeft de humane route niet meegenomen worden bij het afleiden van de iJG-MKE.

## Memo

**Date:** 25 maart 2023

**Ref:** 57966018NL\_M001

### Bijlage 4      Uitwerking stappenschema afleiden iMAC-MKE<sub>zoet, eco</sub>

#### Stappenschema 3 iMAC-MKE<sub>zoet, eco</sub>

Nr.	Vraag / Statement	Antw.	Conclusie / actie	Ga naar
1	Is er een gedegen Nederlandse MAC-MKE of MAC <sub>eco</sub> beschikbaar voor landoppervlaktewater	Ja	iMAC-MKE wordt niet afgeleid	STOP
		Nee		2
2	Zijn er experimentele ecotoxiciteitsdata voor water?	Ja		4
		Nee		3
3	Overleg met een expert over het gebruik van QSARs voor het genereren van ecotoxiciteitsdata. Is het gebruik van QSARs mogelijk?	Ja		4
		Nee	iMAC-MKE wordt niet afgeleid	STOP
4	Bereken iMAC-MKE <sub>zoet, eco</sub>		iMAC-MKE <sub>zoet, eco</sub> = L(E)C50 <sub>min</sub> /AF	

Er zijn ecotoxiciteitsgegevens beschikbaar voor de complete acute basisset, zie ook bijlage 1. De gehanteerde assessment factoren zijn overgenomen van tabel 2 van Deel 5 van de handleiding [RIVM, 2022]. De dataset voldoet aan het criterium voor een niet-specifiek werkingsmechanisme, derhalve is een assessment-factor van 10 toegepast.

Basisgroep	Acute toxiciteit	Log getransformeerde acute toxiciteit
Alg	40	1,60
Geleedpotige	>200	2,30
Vis	>100	2,00
Berekende standaarddeviatie		0,351

#### Resultaat voor afleiding iMAC-MKE<sub>zoet, eco</sub> voor pAA-Na (CAS# 9003-04-7)

Stap	Antwoord	Conclusie actie	Ga naar
1	Nee		2
2	Ja		4
4	Bereken iMAC-MKE <sub>zoet, eco</sub>	iMAC-MKE <sub>zoet, eco-acuut</sub> = L(E)C50 <sub>min</sub> /AF = 40 / 10 = 4,0 mg/L	
	De iMAC-MKE <sub>zoet</sub> is afgeleid als 4,0 mg/L De iMAC-MKE <sub>zoet, eco</sub> is afgeleid als 0,4 mg/L		

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.

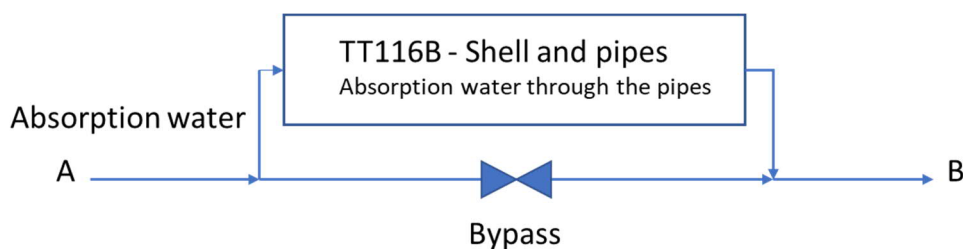


Figure 1. Configuration of TT116B.

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 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.

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

where

i mean each of the pipes in the heat exchanger

b means bypass

and the frictional losses can be calculated with Eq 2:

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

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 through the pipes of the heat exchanger can be known too via the common value of  $\sum F$ .

- 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  $\sum F$ .
3. With this calculated value of  $\sum F$ , 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 ( $h_{\text{clean}}$ ) 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  $\rho$  density and  $\mu$  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,  $h_{\text{dirty}}$  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  $h_{\text{clean}}$  and  $h_{\text{dirty}}$ , 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

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

$A_{\text{ext}}$  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 calculated<sup>1</sup> and so the thickness of fouling, whose values is 0,044 mm (the volume of fouling is then 0,0097 m<sup>3</sup>). Knowing that the density of polyacrylonitrile is 1185 kg/m<sup>3</sup>, the amount of

<sup>1</sup>  $kf$  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.<sup>2</sup>

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,<sup>3</sup>

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

where

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

$U_{\text{clean}}$  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.<sup>1</sup>

to show a thickness of 0,265 mm, that corresponds to a volume of 0,08 m<sup>3</sup> polyacrylonitrile. This is 91 kg polyacrylonitrile translated after hydrolysis into 124 kg polyacrylic acid.<sup>2</sup> 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.

<sup>2</sup> 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.

<sup>3</sup> 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  $h_{\text{ext}}$  (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.<sup>4</sup>

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 kg<sup>5</sup>
- TOTAL: 2726 kg.

## Appendix

File: Frequentie logen ZAV en overig 2021.



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

---

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

<sup>5</sup> 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.