Polyelectrolyte Producers Group
Rijkswaterstaat/RIZA
Rijkswaterstaat, directie Oost-Nederland
Waterplatform Vereniging Nederlandse
Papier- en kartonindustrie

Zelftoets gebruik grond- en hulpstoffen in de papierindustrie in het kader van de Wvo

ON-RAPPORT-2004-001

januari 2004



Polyelectrolyte Producers Group
Rijkswaterstaat/RIZA
Rijkswaterstaat, directie Oost-Nederland
Waterplatform Vereniging Nederlandse
Papier- en kartonindustrie

Zelftoets gebruik grond- en hulpstoffen in de papierindustrie in het kader van de Wvo

ON-RAPPORT-2004-001

januari 2004

Colofon

Uitgegeven door: Rijkswaterstaat Directie Oost-Nederland

Informatie:
Telefoon:
E-mail



Datum: 12 januari 2004

Inhoudsopgave

Samenvatting 7

2 Inleiding 9

3 Juridisch Kader 11

4 Het gebruik van polyelectrolieten en latexverbindingen in de papier- en kartonindustrie 15

4.1 Achtergrond van de saneringsinspanning polyelectrolieten en latexverbindingen 15

4.2 Inleiding ABM, polyelectrolieten en latexverbindingen 15

4.3 Polyelectrolieten typering, toepassing en controlemethoden 16

4.4 Hydrolyse en adsorptie van polyelectrolieten tijdens papierproductie 17

4.5 Algemeen proces & rekenmodel papier- en kartonindustrie 18

4.6 Giftigheid van het effluent van papier- en kartonfabrieken 22

4.7 Latexverbindingen 23

5 Conclusie 25

6 Literatuurlijst 27

Bijlage 1 Startnotitie werkgroep 29

Bijlage 2 Schema van polyelectroliet gebruik in een papier/kartonfabriek 31

Bijlage 2.1 Structuurformules 32

Bijlage 3 Adsorption of cationic polyelectrolytes to paper fibers 33

Bijlage 3.1 PPG 1- SEC 36

Bijlage 3.2 PPG 2 - KVPS 40

Bijlage 3.3 PPG 3 - Flocculation 46

Bijlage 4 Bioaccumulatie van Latexverbindingen 51

Bijlage 5 Vergunningtekst zelftoets 52

Bijlage 6 Begrippenlijst 56

Samenvatting

In een aantal Wvo-vergunningen van papierfabrieken is de zogenaamde zelftoets voor nieuwe grond- en hulpstoffen opgenomen. Kenmerkend van deze zelftoets is dat het bedrijf zelf het gebruik van nieuwe hulpstoffen beoordeelt. De systematiek van de zelftoets is vastgelegd in de vergunning.
Met de komst van de Algemene BeoordelingsMethodiek voor stoffen en preparaten (ABM) is de zelftoets herzien. Bij het formuleren van de nieuwe zelftoets wil Rijkswaterstaat (RWS) directie Oost-Nederland de zelftoets voor stoffen met saneringsinspanning B en C toestaan en niet voor de stoffen met de (zwaarste) saneringsinspanning A (beste bestaande technieken). Voor een aantal van veelgebruikte stoffen in de papierindustrie, polyelectrolieten en latexverbindingen, is op grond van de beschikbare eco-toxiciteitsgegevens de gewenste saneringsinspanning A zodat deze stoffen buiten de zelftoets zouden vallen.
Door een werkgroep, bestaande uit vertegenwoordigers van enkele Gelderse papierfabrieken die lid zijn van het Waterplatvorm van de Vereniging Nederlandse Papier- en kartonfabrieken, een representant van de leveranciers van polyelectrolieten (PPG), medewerkers van RIZA en RWS Oost-Nederland, zijn randvoorwaarden opgesteld die invulling geven aan de saneringsinspanning A voor polyelectrolieten en latexverbindingen. Voor deze stoffen wordt de zelftoets zo ook mogelijk gemaakt.
Door het concreet vastleggen van de zelftoets in de vergunning met eenduidige criteria wordt voldaan aan het beginsel dat wijziging van grond- en hulpstoffen moet plaatsvinden binnen de randvoorwaarden van de vergunning en de daaraan verbonden voorschriften.
Ieder bedrijf kan zijn eigen situatie spiegelen aan de randvoorwaarden uit de nota en de beschrijving waaruit blijkt hoe aan deze randvoorwaarden wordt voldaan in de vergunningaanvraag opnemen.

Met de invoering van ABM is de zelftoets aangepast aan de systematiek van de ABM; aan de keuze voor en de opzet van de zelftoets is niets veranderd.

2 Inleiding

Op grond van het Uitvoeringsbesluit Rijkswateren en de betreffende verordeningen van de waterschappen moet de aanvraag van een Wvo-vergunning vergezeld gaan van informatie over de gebruikte grond- en hulpstoffen teneinde de waterkwaliteits-beheerder in staat te stellen de noodzakelijke saneringsinspanning te bepalen [lit. 2].

Indien het gebruik van grond- en hulpstoffen in de vergunning is geregeld kan de inzet van een nieuwe hulpstof ter goedkeuring aan de waterkwaliteitsbeheerder worden voorgelegd. Wijziging van de vergunning is dan niet nodig.
De procedure om een nieuwe hulpstof goedgekeurd te krijgen door de waterkwaliteitsbeheerder kan om verschillende redenen te veel tijd kosten. Om dit bezwaar te ondervangen is ruim 10 jaar geleden door RWS directie Oost-Nederland bij een aantal Wvo-vergunningen van papierfabrieken de zogenaamde zelftoets voor nieuwe grond-en hulpstoffen opgenomen.
De kenmerken van deze zelftoets zijn:

- Het bedrijf is zelf verantwoordelijk voor de beoordeling en het gebruik van de grond- of hulpstof.
- Het gebruik van hulpstoffen en de zelftoets zijn onderdeel van de vergunning en vastgelegd in het milieuzorgsysteem van het bedrijf.
- Jaarlijks wordt gerapporteerd over het gebruik van de hulpstoffen (stof en hoeveelheid) waarbij van de nieuwe stoffen het resultaat van de zelftoets wordt overlegd (inclusief de daarvoor gebruikte informatie).

Tot op heden werkt deze procedure naar tevredenheid, zelfs zo dat bij een aantal bedrijven uit andere branches de zelftoets in Wvo-vergunningen ook is ingevoerd.

De komst van de Algemene beoordelingsmethodiek voor stoffen en preparaten (ABM) is aanleiding om de zelftoets te herzien. De redenen zijn:

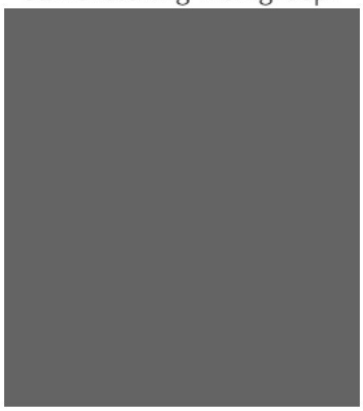
- De ABM regelt de informatiestroom vanaf de leverancier.
- ABM geeft een eenduidige beoordeling van stoffen en preparaten en inzicht in de saneringsinspanning.
- De oorspronkelijke zelftoets staat het verbruik van stoffen met bepaalde eigenschappen op voorhand niet toe; dit is niet conform het waterkwaliteitsbeleid.
- ABM heeft aansluiting bij de Europese Preparaten richtlijn en andere regelgeving.

Inhoudelijk verandert de zelftoets nauwelijks, er wordt alleen gebruik gemaakt van de ABM als hulpmiddel.
De oorspronkelijke zelftoets sluit het gebruik van zwarte-lijststoffen, carcinogene stoffen etc. uit omdat de bedrijven destijds aangaven dit soort stoffen niet te zullen gebruiken. De reden was vaak regelgeving met betrekking tot het gebruik van het papier. Bij het formuleren van de nieuwe zelftoets wilde RWS directie Oost-Nederland deze lijn voortzetten door de stoffen met de (zwaarste) saneringsinspanning A (overeenkomstig beste bestaande technieken/zwarte-lijststoffen) uit te sluiten van de

zelftoets en de zelftoets dus alleen toe te staan voor stoffen met saneringsinspanning B (best uitvoerbare technieken) en C.

Al snel bleek dat enkele veel gebruikte stoffen, zoals polyelectrolieten, op grond van de beschikbare acute eco-toxiciteits gegevens volgens de ABM gesaneerd moeten worden met behulp van de beste bestaande technieken (saneringsinspanning A) waardoor voor deze stoffen de zelftoets niet van toepassing was. Latexverbindingen kwamen in dezelfde categorie terecht door het ontbreken van ecotoxicologische gegevens.
Een werkgroep bestaande uit medewerkers van enkele Gelderse papierfabrieken, een representant van de leveranciers van polyelectrolieten (PPG), medewerkers van het Riza en RWS Oost-Nederland heeft zich ten doel gesteld om de randvoorwaarden vast te stellen zodat ook voor polyelectrolieten en latexverbindingen de zelftoets mogelijk is.

Samenstelling werkgroep:



RWS directie Oost-Nederland
RWS directie Oost-Nederland
RWS Riza
Stora Enso Berghuizerpapierfabriek
Sappi Nijmegen
namens de PPG *)
Norske Skog Parenco
Sappi Nijmegen
RWS Riza
RWS Riza
Norske Skog Parenco

*) De Polyelectrolyte Producers Group (PPG) bestaat uit:
- BASF Aktiengesellschaft
- Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Limited
- Coatex S.A.
- Cytec Industries BV
- GE Betz BVBA
- Kemira Oy
- Nalco Europe BV
- SNF S.A.
- Stockhausen GmbH & Co. KG

Leeswijzer

In hoofdstuk 3 wordt het gebruik van hulpstoffen en de zelftoets in een juridisch kader geplaatst. Hoofdstuk 4 geeft inzicht in het gebruik van polyelectrolieten en latexverbindingen als hulpstof bij de fabricage van papier en karton en de effecten ervan op de eigenschappen van het afvalwater. De conclusies zijn opgenomen in hoofdstuk 5. In bijlage 5 is de Wvo-vergunningtekst van de zelftoets opgenomen.

3 Juridisch Kader

Wvo-vergunning en aanvraag
Een bedrijf dat afvalwater wil lozen op het oppervlaktewater heeft daarvoor een lozingsvergunning nodig op grond van de Wet verontreiniging oppervlaktewateren (Wvo). De waterkwaliteitsbeheerder beoordeelt aan de hand van de gegevens die het bedrijf moet overleggen bij de aanvraag of de lozing kan worden toegestaan en onder welke voorwaarden.

Essentieel zijn de gegevens die moeten worden overlegd bij de aanvraag. Op grond van de artikelen 3 en 4 van de Wvo dienen bij de aanvraag gegevens te worden verstrekt die zijn opgenomen in artikel 7 van het Uitvoeringsbesluit rijkswateren. Deze gegevens dienen het bevoegd gezag als basis voor een concreet en op de aangevraagde activiteit toegesneden oordeel over de te verwachten verontreiniging van het oppervlaktewater, de effecten erop en over de eventuele aanvaardbaarheid daarvan.
Deze verplichting geldt ook voor gegevens over de grond- en hulpstoffen en tussen- en eindproducten die bij een bedrijf aanwezig zijn en mogelijk in oppervlaktewater terecht kunnen komen.

Tot een jaar of tien geleden werd de inzet van nieuwe hulpstoffen, d.w.z. hulpstoffen waarover tijdens het aanvragen van de vergunning nog geen concrete gegevens konden worden overlegd, geregeld in de vergunning door een procedure tot goedkeuring door de waterkwaliteitsbeheerder. Omdat de inzet van hulpstoffen regelmatig aan verandering onderhevig is en niet altijd de procedure tot goedkeuring kon worden afgewacht, heeft RWS directie Oost-Nederland 10 jaar geleden de zogenoemde zelftoets bedacht. In hoofdstuk 2 is hier al op ingegaan.

Jurisprudentie
De zelftoets, zoals die al 10 jaar bestaat, heeft nooit een rechterlijke toetsing ondergaan. Er is wel jurisprudentie over zogenaamde raamvergunningen en de hierin opgenomen goedkeurings- en meldingsprocedures.

Op basis van de rechterlijke uitspraken kunnen de volgende conclusies worden getrokken:
- De milieuhygiënische consequenties moeten duidelijk zijn.
- Opname van meld- en goedkeuringsvoorschriften moeten goed beargumenteerd worden.
- Bij de aanvraag moeten voldoende gegevens worden overlegd die in overeenstemming zijn met het Uitvoeringsbesluit rijkswateren
- Er mag geen tegenstrijdigheid zijn met het belang van de bescherming van de kwaliteit van het oppervlaktewater.
- Voor meldingen van wijzigingen ten opzichte van de vergunning bestaat een speciale procedure op basis van artikel 8.19, tweede lid Wet milieubeheer.

De rechter is steeds kritischer geworden als het gaat om het opnemen van meld- en goedkeuringsprocedures in vergunningen. Het is niet de bedoeling dat door het opnemen van deze goedkeuringsprocedures de wettelijke regeling voor het melden van wijzigingen die niet in overeenstemming zijn met de vergunning opzij gezet mag worden. Dit wordt door de rechter gezien als in strijd met het systeem van de wet, in casu in strijd met artikel 8.19, tweede lid van de Wet milieubeheer (Wm). [1]

Door het concreet vastleggen van de zelftoets in de vergunning met eenduidige criteria wordt voldaan aan het beginsel dat wijziging van grond- en hulpstoffen plaats moet vinden binnen de randvoorwaarden van de vergunning en de daaraan verbonden voorschriften. In de vergunning is immers na toetsing van de aanvraag, waar de zelftoets ook deel van uitmaakt, vastgelegd welke mate van verontreiniging acceptabel is en welke niet. Een en ander met als doel: bescherming van de kwaliteit van het oppervlaktewater. Er is dus geen sprake van een wijziging ten opzichte van de aanvraag of vergunning zodat artikel 8.19, tweede lid Wm ook niet aan de orde is. Dit is anders als een bedrijf nieuwe hulpstoffen wil gaan gebruiken waarop de zelftoets geen betrekking heeft: hulpstoffen met saneringsinspanning A, niet zijnde polyelectrolieten of latexverbindingen. Dan zal een melding in de zin van artikel 8.19, tweede lid Wm moeten plaatsvinden of een aanvraag tot wijziging van de vergunning worden ingediend.

Relatie ABM
Met de ABM wordt op een eenduidige wijze de waterbezwaarlijkheid van stoffen en preparaten aangeduid. Kennis van de waterbezwaarlijkheid van stoffen en preparaten is cruciaal voor het uitvoeren van het emissiebeleid. Verder volgt uit de aanduiding waterbezwaarlijkheid met welke mate van inspanning (best uitvoerbare- of beste bestaande technieken) de lozing van een stof of preparaat in beginsel moet worden gesaneerd. Informatie over waterbezwaarlijkheid van stoffen en preparaten speelt niet alleen een rol bij de beoordeling van een aanvraag voor een Wvo-vergunning, maar ook bij verandering van stoffen en preparaten die door het bedrijf worden gebruikt/geproduceerd nadat de vergunning is verleend. De ABM is een hulpmiddel, geen regelgeving. De ABM stelt niet vast of een stof mag worden gebruikt, maar geeft een indicatie voor de saneringsinspanning. Het is dus aan het bedrijf om aan te tonen dat de stof conform de gewenste inspanning wordt teruggehouden en de restemissie en waterbezwaarlijkheid ervan inzichtelijk te maken. De waterkwaliteitsbeheerder beoordeelt de lozing op toelaatbaarheid en stelt zonodig nadere voorwaarden vast. De ABM geeft geen praktische invulling aan de beleidsmatige gewenste inspanning. Bij het vertalen van een saneringsinspanning naar concrete maatregelen spelen naast bezwaarlijkheid van een stof ook andere aspecten een rol, zoals het productieproces, beschikbare zuiveringstechnische maatregelen, concentratie/vracht van een stof en kosten van maatregelen.
De ABM sluit qua methodiek aan bij regelgeving van de Europese Unie over de beoordeling van stoffen en preparaten.

[1] Zie uitspraak van de Afdeling bestuursrechtspraak van de Raad van State van 2 oktober 2002, nr. 200001304/1

Technische invulling saneringsinspanning
In hoofdstuk 4 is praktisch invulling gegeven aan de vertaling van de saneringsinspanning binnen de papierindustrie naar concrete maatregelen voor twee concrete groepen van hulpstoffen: polyelectrolieten en latexverbindingen.
Er zijn randvoorwaarden geformuleerd. Aan de hand van deze randvoorwaarden kan iedere papierfabriek toetsen of zij hieraan voldoet en kan daarmee de gewenste saneringsinspanning voor het eigen bedrijf worden bepaald.

Op basis van de bij de aanvraag overlegde gegevens, inclusief de toetsing van de eigen situatie aan de gewenste saneringsinspanning, kan de waterkwaliteitsbeheerder beoordelen of bepaalde stoffen c.q. stofgroepen toelaatbaar zijn. Daarnaast legt de waterkwaliteitsbeheerder door het opnemen van een zelftoets voor nieuwe hulpstoffen en preparaten met eenduidige criteria vast welke stoffen mogen worden gebruikt en in het oppervlaktewater terecht kunnen komen.
Met de invoering van de ABM wordt de zelftoets aangepast aan de systematiek van de ABM; aan de keuze voor en de opzet van de zelftoets is niets veranderd.

Controle door het bevoegd gezag
Het bevoegd gezag moet altijd kunnen controleren of de beoordeling op basis van de zelftoets juist plaatsvindt. Op verzoek kan het bevoegd gezag altijd inzage krijgen in productdossiers. Ook moet volgens de vergunning ieder jaar rapportage plaatsvinden van getoetste en overige gebruikte hulpstoffen.

4 Het gebruik van polyelectrolieten en latexverbindingen in de papier- en karton-industrie

4.1 Achtergrond van de saneringsinspanning polyelectrolieten en latexverbindingen

Bij de productie van papier en karton wordt intensief gebruik gemaakt van poly-electrolieten en latexverbindingen. De polyelectrolieten worden om verschillende redenen ingezet, te weten:

- het terugwinnen van vezels en vulstoffen;
- het versnellen van de ontwatering van pulpsuspensies;
- het hechten van stoorstoffen aan papiervezels;
- het reinigen van proceswater;
- het ontwateren van residu slib.

In de papier- en kartonindustrie worden, afhankelijk van het gebruik, deze polyelectrolieten onder verschillende benamingen gebruikt, te weten:

- retentiemiddelen;
- ontwateringspolymeren;
- fixeermiddelen;
- flocculanten.

Latexverbindingen worden soms als bindmiddel ingezet voor de bereiding van coatings die worden aangebracht op papier. Deze coatings geven het papier zijn essentiële eigenschappen aangaande uiterlijk (bijv. glans) en drukeigenschappen.

Latexverbindingen en polyelectrolieten zijn voor de papier en kartonindustrie hulpstoffen die een belangrijke rol spelen in een efficiënt gebruik van de grondstoffen (oud papier, celstof, vulstoffen en water) en zijn mede bepalend voor de uiteindelijke papiereigenschappen.
Daarom ook zijn deze hulpstoffen regelmatig onderhevig aan wijziging en onderzoek. Zo leidt bijvoorbeeld het toenemend hergebruik van oud papier als grondstof tot negatieve pulpeigenschappen (o.a. zeer korte vezels) die met name door deze hulpstoffen kunnen worden gecompenseerd.

4.2 Inleiding ABM, polyelectrolieten en latexverbindingen

Polyelectrolieten :
Polyelectrolieten die in de papier- en kartonindustrie worden ingezet zijn meestal kationisch.
Er is reeds het nodige onderzoek gedaan naar de giftigheid van de kationische polyelectrolieten. Op grond van de beschikbare informatie zouden volgens de ABM weliswaar de meeste stoffen vallen onder saneringsinspanning B (sanering middels best uitvoerbare technieken) echter het is zeer wel mogelijk dat een aantal stoffen onder saneringsinspanning A (beste bestaande technieken) vallen.

Omdat het praktisch niet haalbaar is om het gebruik van deze stoffen te voorkomen is onderzocht om het aannemelijk te maken dat het papier- en kartonproductieproces in combinatie met een biologische waterzuivering de best bestaande techniek (bbt) is om polyelectrolieten uit het proceswater te verwijderen [lit.7,9,10].

Om dit te bereiken is de onderstaande aanpak gevolgd:
- Chemische indeling polyelectrolieten.
- Toepassing in productie en controle.
- Hydrolyse en adsorptie van polyelectrolieten.
- Algemeen model papier + kartonproductie inclusief gebruikelijke hoeveelheden.
- Algemene emissie toets.

Latexverbindingen:
In Nederland zijn vijf papierfabrieken die gebruikmaken van latexverbindingen in zogenaamde coating-toepassingen.
Deze latexverbindingen zouden in categorie A vallen omdat er te weinig informatie van deze producten aanwezig is. Vanwege de aard en samenstelling van deze producten kunnen via de gangbare methodiek een aantal eigenschappen niet worden vastgesteld. Daarom is nader onderzoek gedaan naar de eigenschappen van deze latexverbindingen.

4.3 Polyelectrolieten typering, toepassing en controlemethoden

Op basis van de informatie van papier- en kartonfabrieken en leveranciers in Nederland kan worden gesteld dat de kationische polyelectrolieten die in deze industrie worden ingezet, kunnen worden ingedeeld volgens onderstaande tabel 1. In deze tabel zijn de benamingen en toepassingen omschreven en worden de controleparameters genoemd die in deze industrie zeer gebruikelijk zijn. De controle is primair bedoeld voor het goed verlopen van het productieproces en zorgt ervoor dat overdoseringen van deze producten en hun combinaties worden voorkomen. Naast het kostenaspect zijn overdoseringen ook ongewenst door het negatieve effect op de productkwaliteit; mede daarom zijn deze controles vaak een onontbeerlijk kwaliteitsaspect in de bedrijfsvoering.

Srt	Type *)	levervorm (concentratie)	toepassing papier en karton industrie	gebruikelijke controle parameters in proces ter voorkoming van overdosering
I	Polyacrylamide, ester type (PAMe) Polyacrylamide, amide type (PAMa)	poeder (100 %) emulsie (10-50%)	Retentiemiddel & slibontwatering & proceswaterreiniging Soms als vlokmiddel op de nabezinking.	> Retentie, totaal en vulstof > Vaste stofgehalte van doekwater > Snelheid van ontwatering > Droge stof eindproduct > Lading in doekwater, middels Cationic demand of Zeta potentiaal (veelal "online" gemeten)
II	polyvinylamines (PVAm) polyethyleenimines (PEI)	vloeistof emulsie (30 – 90 %)	Ontwatering en retentiemiddelen veelal in de kartonindustrie. In papierindustrie als fixeermiddelen en in duale retentiesystemen Veel gebruikt met name in karton industrie	
III	polyamidamine (PAA)	vloeistof emulsie (30 – 50 %)	Ontwatering en fixeermiddel	
IV	poly DADMAC (p-DADM)	vloeistof (100 %)	Als fixeermiddel in duale retentie ystemen. Dosering in grondstof-stromen voor de papiermachines Gebruik relatief gering	

Tabel 1. Typering, toepassing en controle gebruik van polyelectrolieten.
*) Van bovengenoemde type verbindingen zijn voorbeeld structuurformules te vinden in bijlage 2.1

Srt.	relatieve verkoop in NL %	Specifieke verbruiken papier/karton
I	30	0.1 – 1.5 kg/ton papier / karton adro 2 – 5 kg/ton slib
II	60	1 – 5 kg/ton papier / karton adro
III	< 5	0.1 - 1.5 kg/t
IV	< 5	0.1 - 1.5 kg/t

Tabel 2. Verbruik hoeveelheden in de Nederlandse papier- en kartonindustrie (lit 8].

4.4 Hydrolyse en adsorptie van polyelectrolieten tijdens papierproductie

Alle Nederlandse papier en karton fabrieken produceren onder neutrale omstandigheden, pH 7 $\pm$ 1.
Dit is met name een noodzaak vanwege het grote verbruik van oud papier dat grote hoeveelheden aan calciumcarbonaat bevat.

Bij papierfabrieken is een verblijftijd van 2 - 5 dagen van het water in het proces-watersysteem gebruikelijk.
Van het PAMe type is reeds bekend dat deze kationische verbindingen hydrolyse gevoelig zijn, en dat de toxiciteit reeds na één dag, in contact met water, afneemt [lit. 3 + 4].

Type	Hydrolyse
I	Ester type: bij pH 7: halfwaardetijd 10 uur bij pH 8: halfwaardetijd 2 uur
II	nihil
III	nihil
IV	nihil

Tabel 3. Hydrolyse polyelectrolieten

Veel belangrijker echter is te weten hoe hoog de adsorptiegraad van het polyelectroliet aan papiervezel is en in hoeverre de acute toxiciteit van de kationische polyelectrolieten door de hechting aan papiervezels wordt gereduceerd.
Een hoge adsorptiegraad is te verwachten omdat de papiervezel een negatieve lading heeft en positief geladen polyelectrolieten worden gebruikt als retentiemiddel. Algemeen wordt aangenomen dat dit meer dan 90% is. Voor de toepassing in de papier- en kartonindustrie wordt voor bepaalde polyelectrolieten in de literatuur een adsorptiegraad van praktisch 100 % vermeld [lit. 13]. Een aanzienlijke overdosering zou kunnen leiden tot een lagere adsorptie graad, maar in de praktijk zal dat niet voorkomen om procestechnische en economische redenen.
Er waren echter nog onvoldoende kwantitatieve gegevens beschikbaar voor de exacte vaststelling van de adsorptie van polyelectrolieten aan papiervezel (= houtvezel) [lit. 12].
Er is daarom door de Polyelectrolyte Producers Group (PPG) besloten om aanvullend laboratoriumonderzoek te doen naar de daadwerkelijk adsorptie van een aantal polyelectrolieten die veelvuldig worden gebruikt in de papierindustrie. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een directe meting van de actieve polyelectroliet componenten in water, waaraan een papiervezel is toegevoegd. Aan de hand daarvan kan de adsorptiegraad worden vastgesteld.

Tevens is onderzoek gedaan naar de acute toxiciteit voor de watervlo *Dapnia Magna* van het resterende filtraat, nadat de papierpulp heeft gereageerd met een polyelectroliet.
In deze studie is uitgegaan van gebruikelijke hoeveelheden polyelectroliet in de industrie en een standaard papiervezel op basis van pulp dat aan de basis staat van vrijwel alle gebruikelijke papier- en pulpkwaliteiten in Nederland, de zogenaamde TMP (Thermo Mechanische Pulp).

Conclusie
Op basis van dit onderzoek, samengevat in het rapport "Adsorption of cationic polyelectrolytes to paper fibres", Sept. 2003/JSMO (zie bijlage 3) kan worden geconcludeerd dat onder normale omstandigheden sprake is van een polyelectroliet adsorptie van minimaal 99 % aan papiervezel per processtap.

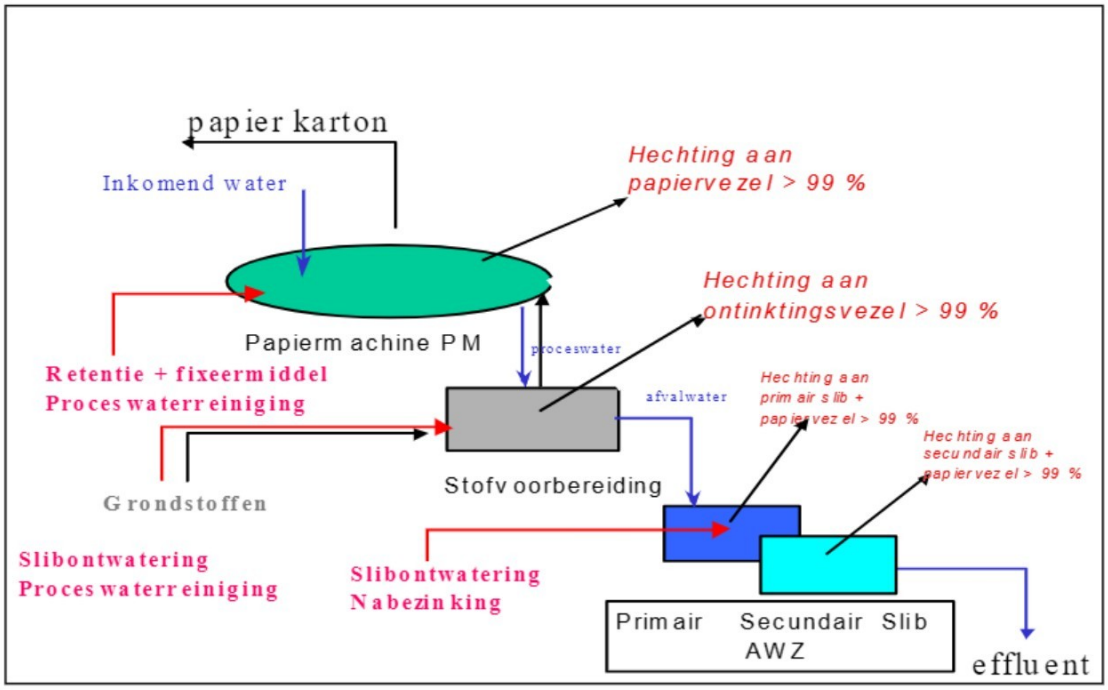
4.5 Algemeen proces & rekenmodel papier- en kartonindustrie

Ondanks de verscheidenheid in eindproducten zijn de processystemen in de Nederlandse papier- en kartonindustrie vergelijkbaar volgens onderstaand model. Van belang in het productieproces is dat zo zuinig mogelijk met vezel en water wordt omgesprongen. Daartoe wordt gebruik gemaakt van het zgn. pulp/water tegenstroomprincipe. Dat wil zeggen dat het schoonste water gebruikt wordt bij de papier- en kartonmachines. In het proces zijn diverse stappen aan te geven waarbij er sprake is van adsorptie van polyelectroliet aan de papiervezel waarna deze via het eindproduct of de slibproductie aan de waterfase wordt ontrokken. Er is sprake van een cumulatief effect indien de gang van het inkomend water > proceswater > afvalwater > effluent wordt gevolgd.

Een aspect dat tevens dient te worden beschouwd zijn de macro-effecten van het gebruik van deze polyelectrolieten en het gebruik van oud papier als grondstof. Er is immers ook sprake van het recirculeren van papiervezel dat reeds met deze polyelectrolieten is behandeld.

Bij het hergebruik van oud papier neemt ook de hoeveelheid korte vezels, vulstoffen enz. in het proceswater toe; dit worden "fines" genoemd. Door deze fines wordt een groot deel van de polyelectrolieten geadsorbeerd. Tevens dient daarom het type retentiemiddel qua lading en molecuul-lengte hierop te worden aangepast.
Zie lit. 14.

De praktijk leert dat ook pulpsuspensies die reeds enige malen met een (kationisch) polyelectroliet zijn behandeld toch telkens weer door eenzelfde kationisch polyelectroliet kunnen worden behandeld zonder dat er sprake is van het 'overladen/overdosering' van de massa. Indien er sprake is van een overdosering is dit direct merkbaar aan sterk verslechterende ontwateringeigenschappen op een papiermachine.



Figuur. 1. Procesmodel Papier- en karton productie.

Procesmodel papier en karton

Hierbij dient opgemerkt dat er fabrieken zijn **met** en **zonder** een eigen (an)aërobe waterzuivering, echter voor het model speelt dit geen rol aangezien dit proceswater uit de stofvoorbereiding (eventueel na een fysische voorzuivering) wordt aangevoerd op een r.w.z.i. De r.w.z.i. in dit model is vergelijkbaar met de eigen (an)aërobe zuivering van het bedrijf.
Voor papierfabrieken die op een r.w.z.i. lozen dient daarom eigenlijk een emissietoets inclusief de adsorptiestappen binnen een r.w.z.i. berekend te worden.
Indien meer in detail wordt gekeken kan worden gesteld dat bij de papiermachine sprake is van minimaal twee adsorptiestappen, bij de stofvoorbereiding twee adsorptiestappen en in de slibontwatering en zuivering totaal drie tot vier stappen.
Na de hechting van het polyelectroliet aan de vezel wordt het aldus aan de waterfase onttrokken en via het eindproduct en/of slib afgevoerd. Er is sprake van een cumulatief effect indien de procesvolgorde inkomend water > proceswater > afvalwater > effluent wordt aangehouden. Aan de hand van dit model kan per toepassing het theoretische restgehalte van polyelectrolieten in het effluent worden bepaald zonder dat er rekening is gehouden met andere invloedsfactoren zoals hydrolyse en biologische afbraak.

Berekening restgehaltes polyelectroliet in afvalwater

In absolute zin gesproken is NS Parenco als grootste papierproducent ook de grootste gebruiker van polyelectrolieten binnen de branche in Nederland. Het is daarom aannemelijk dat NS Parenco een goed beeld geeft bij het doorberekenen van restgehalte polyelectroliet in het afvalwater.
In dit schema worden de afzonderlijke processtappen aangegeven waarbij sprake is van de adsorptie van polyelectroliet aan de papiervezel. Deze vezel wordt via het eindproduct en/of slibontwatering aan de waterfase onttrokken. Op basis van het processchema wordt, afhankelijk van het aantal adsorptiestappen, met een retentie van 99% onderstaande resthoeveelheden polyelectroliet berekend. Zie ook bijlage 2.

Toepassing	Adsorptie stappen	kg/ton	kg/uur	rest mg/l in effluent
PE Retentiemiddel /fixeermiddel	7	1,00	60	1,15E-12
PE vlokmiddel flotatie papiermachine	7	0,02	1	1,92E-14
PE vlokmiddel flotatie unit Stofvoorbereiding	5	2,33	3	5,77E-10
PE slibontwatering primair slib	3	2,33	14	2,69E-05
PE slibontwatering secundair slib	2	0,83	5	9,62E-04
Afvalwater m3/uur	550			
Toetswaarde				2,60E-01

Als toetswaarde is de laagst bekende LC 50 waarde van een PAMe genomen voor de zebravis t.w. 0.26 mg/l [lit. 4].
Er wordt naar gestreefd om op maximaal 1/10 van deze acute toxiciteit te blijven. Bovenstaande berekening laat zien dat het, veelal ongebruikelijke, doseren van een polyelectroliet ter bevordering van de bezinking van actiefslib in de nabezinkers tot een minimum dient te worden beperkt en onder gecontroleerde omstandigheden te worden uitgevoerd. (Zie tevens par. 4.6.2)

Overige referenties:
Aan de hand van dit model hebben ook Stora Enso Berghuizer Papierfabriek en SAPPI Nijmegen de emissiewaarden voor polyelectrolieten berekend en ook deze fabrieken laten lage restgehaltes aan polyelectroliet in het effluent zien. Uiteindelijk leidt dit per papierfabriek tot een totale polyelectrolietemissie van 5 - 15 kg/jaar, waarbij zij opgemerkt dat deze emissie voor > 99% wordt veroorzaakt door polyelectroliet die in de (eigen) biologische waterzuivering wordt gebruikt.

b) Stora Enso Berghuizer Papierfariek

Toepassing	Adsorptie Stappen	kg/ton	kg/uur	rest mg/l in effluent
PE retentiemiddel	5	0,5	11	5,50E-05
PE slibontwatering primair	3	0,025	0,5	2,50E-04
PE flotatie	3	0,04	0,85	4,25E-04
PE slibontwatering secundair	2	0,05	1	5,00E-03
Afvalwater m3/u	200			
Toetswaarde				2,60E-01

c) Sappi Fine Paper Europe

	Adsorptie Stappen	kg/ton	kg/uur	restgehalte mg/l
PE retentiemiddel	4	0,18	5	1,43E-07
PE slibontwatering primair	3	0,1	3	7,00E-06
PE slibbezinking	1	0,003	0,1	3,00E-03
Afvalwater m3/u	350			
Toetswaarde				2,60E-01

Invloed van adsorptie, doseerplaats op de emissie van polyelectrolieten:

Met behulp van het model (figuur 1) is doorgerekend hoe belangrijk de grootte van adsorptie van een kationisch polyelectroliet aan papiervezel per processtap is voor de uiteindelijke restwaarde in het effluent.
Voor een verdere toelichting wordt verwezen naar het gedetailleerder procesmodel in bijlage 2.

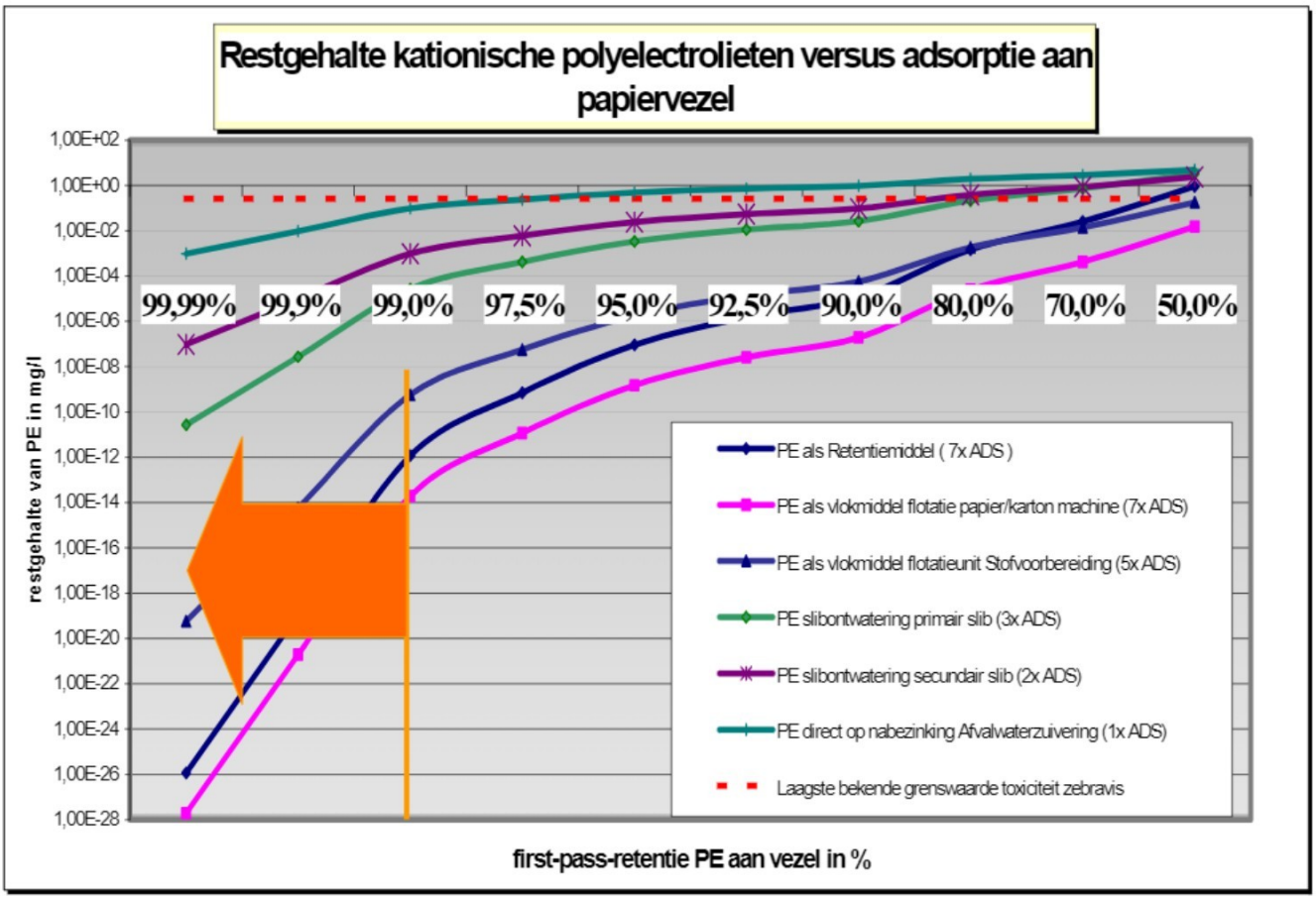
Op basis van gebruikelijke doseerhoeveelheden, het aantal polyelectroliet - papiervezel adsorptie stappen (ADS) en het rendement van elke afzonderlijke adsorptiestap (in %) is berekend hoeveel rest-polyelectroliet er maximaal in effluent aanwezig kan zijn.

Conclusies

Deze berekende restwaarden zijn vergeleken met de laagst bekende acute toxiciteit van kationische polyelectrolieten voor visgiftigheid (zebravis: 0,26 mg/l) (lit.4].
Op basis van deze berekeningen (figuur 2) kunnen onderstaande conclusies worden getrokken:

- Alle typische toepassingen van polyelectrolieten in de papier- en kartonindustrie resulteren uiteindelijk in een zeer lage restwaarde van polyelectroliet in het effluent van een waterzuivering.
  Reeds vanaf 90 % adsorptie per adsorptiestap blijven de restwaarden van deze polyelectrolieten onder de laagst bekende referentiewaarde van visgiftigheid.
- Toepassingen van polyelectrolieten in en rond de waterzuivering benaderen deze referentiewaarde het dichtst vanwege het geringere aantal mogelijke adsorptiestappen.

Het gebruik van polyelectrolieten op nabezinkers beschouwt deze werkgroep als een calamiteit. Dosering op de nabezinker kan incidenteel nodig zijn om slibuitspoeling te voorkomen [lit. 11].
Geadviseerd wordt om in dit geval een polyelectroliet van het PAMe type te kiezen (zie 4.6.2).
Deze toepassing valt daarom buiten de zelftoets voor grond- en hulpstoffen en moet met de waterkwaliteitsbeheerder in de Wvo-vergunning worden geregeld.



Figuur. 2. Restgehalte polyelectrolieten in het afvalwater.

4.6 Giftigheid van het effluent van papier- en kartonfabrieken

4.6.1 Onderzoek acute giftigheid

Er wordt regelmatig onderzoek gedaan naar de giftigheid van het effluent van papierfabrieken.
Sinds het sluiten van de waterkringloop van papiermachines, op grote schaal gestart eind jaren 60, worden retentie- en ontwateringspolymeren toegepast.
Naast de synthetische ontwateringspolymeren werd en wordt nog veel gebruik gemaakt van het anorganische aluin, aluminiumsulfaat, poly aluminium chloride sulfaat (PAC), bentoniet en siliciumoxide.
Met de introductie van oudpapier als grondstof eind jaren 70 zijn fixeermiddelen en duale retentiemiddelen steeds meer in zwang gekomen.
Men kan concluderen dat het onderzoek over de laatste jaren naar de giftigheid van het effluent van papierfabrieken en de beïnvloeding door polyelectroliet daarop een reëel beeld geeft.

In het rapport: Toetsing van Voorlopige Handreiking Toepassing Acute Toxiciteittesten van april 2000 [lit.16] is van o.a. Stora Enso Berghuizer Papierfabriek (24) en NS Parenco (30) het effluent onderzocht. In beide effluenten werden geen acuut toxische effecten gemeten. Het effluent van één papierfabriek is in 2002 in opdracht van RWS directie Oost Nederland onderzocht op acute toxiciteit voor bacteriën (Microtox®), watervlo, algen en vis. In deze testen werden geen effecten aangetoond. Ook was er geen sprake van chronische toxiciteit bij testen met watervlo en vis [lit. 5.].

Het VNP waterplatform heeft recentelijk een uitgebreid Microtox® / Lumistox® onderzoek gedaan op de effluenten van alle VNP deelnemers.
Uit dit onderzoek komt herhaald naar voren dat het effluent van papierfabrieken geleid via een biologische waterzuivering niet acuut toxisch is volgens NEN en ISO 11348-3. Het is overigens bekend dat kationische polyelectrolieten geen effecten laten zien in dergelijke bacterietesten (EC_{20} >1000 mg/l) [lit. 4].

Conclusie
De conclusie is dat het gebruik van polyelectrolieten in de papier- en kartonindustrie niet leidt tot acuut toxische effluenten.

4.6.2 Het gebruik van polyelectrolieten (PAMe type) in biologische afvalwater-zuiveringen

In het voorgaande hoofdstuk is in de rekenmodellen het effect van de adsorptie van polyelectrolieten in de waterzuivering op de gehaltes in het effluent behandeld.
Door AquaSense is in opdracht van het RIZA een onderzoek uitgevoerd naar de toxiciteit van kationische polyelectrolieten van het PAMe type [lit.6]. Deze worden op grote schaal gebruikt voor slibontwatering in de Nederlandse r.w.z.i.'s.
Naast de binding aan organische stof vindt bij dit type polyelectrolieten ook hydrolyse plaats. Reeds na verloop van 24 uur neemt daardoor de eventueel nog aanwezige aquatische toxiciteit sterk af.
Rekening houdend met het adsorptiegedrag van polyelectrolieten in het algemeen en hydrolyse van de PAMe typen in het bijzonder worden er daarom bij gebruik in de sliblijn geen schadelijke effecten op de effluentkwaliteit en van het effluent op de kwaliteit van het ontvangend oppervlaktewater verwacht.
Bij het gebruik in de waterlijn, dosering in de nabezinking, zijn echter de verblijftijd en de dosering bepalend voor eventuele toxische effecten van het effluent.

Volgens de ABM behoort voor deze stoffen de best uitvoerbare techniek te worden toegepast. De resultaten van dit onderzoek wijzen uit dat de zuiveringen zelf waarschijnlijk al als zodanig fungeren.

4.7 Latexverbindingen

In Nederland zijn 5 papierfabrieken die gebruik maken van latexverbindingen in zgn. coating-toepassingen. Deze verbindingen zijn onder te verdelen in twee hoofdgroepen, nl. de styreen-butadieen copolymeren en de acrylaat (styreen-acryl-polymeeremulsies) latex verbindingen.
Deze latexverbindingen zouden volgens de ABM in categorie A vallen omdat er te weinig ecotoxicologische informatie van deze producten aanwezig is en omdat vanwege de aard en samenstelling van deze producten een aantal eigenschappen niet kunnen worden vastgesteld.
Latexverbindingen hebben de volgende eigenschappen.

- Hebben een LC 50 waarde > 100 mg/l.
- Zijn slecht oplosbaar in water, latexverbindingen worden gebruikt als dispersies.
- Zijn niet gemakkelijk afbreekbaar.
- De log P octanol water kan niet worden bepaald omdat het een onoplosbaar product betreft en het aanwezige dispersiemiddel de scheiding tussen octanol en water verstoort.

Op basis van een Technical Guidance Document [lit. 15] van de Europese Commissie heeft de werkgroep echter gesteld dat bioaccumulatie van deze latexverbindingen niet erg waarschijnlijk is omdat de molecuulgrootte (> 1000 Dalton) en vorm (sterische hindering) zodanig is dat deze verbindingen niet in het celmembraan van levende organismen (< 700 Dalton) kunnen binnendringen (zie bijlage 4). Dit betekent dat saneringsinspanning B moet worden geleverd om de lozing van deze stoffen te verminderen.
Hierbij dient te worden opgemerkt dat papier- en kartonfabrieken veelal een eigen biologische waterzuiveringsinstallatie bezitten. Hierin vindt adsorptie aan het slib plaats [lit. 13]. Bovendien worden extra flocculatietechnieken en/of calamiteitenopvang t.b.v. het coatingafvalwater ingezet. Deze maatregelen worden in een BAT Referentiedocument (BREF) van december 2001 aangemerkt als de best beschikbare technieken in de pulp- en papierindustrie [lit.13].

Latexverbindingen kunnen mogelijk additieven bevatten met de structuur van alkylfenolethoxylaten. Deze additieven, surfactanten, kunnen gemakkelijk worden omgezet in onder meer nonylfenol (NF). Richtlijn 2003/53/EG van het Europees Parlement en de Raad stelt regels betreffende beperkingen op het in de handel brengen en het gebruik van NF. NF werd in een eerdere richtlijn al als prioritair gevaarlijke stof aangemerkt. NF mag niet als verbinding of bestanddeel van preparaten in de handel worden gebracht of worden gebruikt in concentraties van 0,1% (g/g) of meer voor toepassing bij onder andere de vervaardiging van pulp en papier. Deze regels moeten vanaf 17 januari 2005 door Nederland worden toegepast. Enkele grote leveranciers van latexverbindingen voor de papier- en kartonindustrie verklaren nu reeds dat NF niet meer in hun producten voorkomt.

Conclusie
De werkgroep is van mening dat, gezien deze ontwikkeling, latexverbindingen die nonylfenol bevatten niet onder het regime van de zelftoets kunnen vallen.

5 Conclusie

Polyelectrolieten
Op basis van onderzoek kan worden geconcludeerd dat onder normale omstandigheden sprake is van een polyelectrolietadsorptie van minimaal 99 % aan papiervezel per processtap.
De wijze van gebruik van polyelectrolieten in het papier- en kartonproductieproces dient te worden beschouwd als de beste bestaande technieken omdat deze stoffen vrijwel volledig worden verwijderd uit de waterfase.

Uitgaande van deze adsorptie en de wijze van gebruik komt de werkgroep tot de conclusie dat de zelftoets voor grond- en hulpstoffen in de Wvo-vergunning voor de papier- en kartonfabrieken ook kan gelden voor polyelectrolieten indien het gebruik van deze stoffen voldoet aan een aantal randvoorwaarden.

Onderstaande randvoorwaarden zijn invulling van de stand der techniek voor polyelectrolieten.

1 Productieproces volgens het pulp/water tegenstroom principe.
2 Ter voorkoming van overdosering normale waarden voor het gebruik in kg. polyelectroliet per ton papier/karton.
3 Het proceswater dient behandeld te worden middels een (an)aërobe biologische waterzuivering.
4 De toepassing van polyelectrolieten in biologische zuiveringen moet beperkt worden tot die van het PAMe-type. Het gebruik in de nabezinking valt niet onder de zelftoets.
5 Bij toepassing van polyelectrolieten in de slibontwatering dient het filtraat te worden teruggeleid naar de voorbezinking van de waterzuivering.

Latexverbindingen
Ten aanzien van het gebruik van latexverbindingen komt de werkgroep tot de conclusie dat als gevolg van de molecuulgrootte van latexverbindingen bioaccumulatie onwaarschijnlijk is. Dit betekent dat saneringsinspanning B (best uitvoerbare technieken) moet worden geleverd om de lozing van deze stoffen te verminderen. Deze saneringsinspanning bestaat uit extra flocculatietechnieken en/of calamiteiten-opvang van het coatingafvalwater en behandeling van het totale afvalwater middels een (an)aërobe biologische waterzuivering.

Indien blijkt dat er additieven gebruikt zijn met de structuur van alkylfenolethoxylaten zal de gebruiker naar alternatieven moeten zoeken zonder deze prioritaire gevaarlijke stoffen. De mogelijkheid bestaat de waterkwaliteitsbeheerder te verzoeken het gebruik in een Wvo-vergunning te regelen.

6 Literatuurlijst

1. Commissie integraal waterbeheer, mei 2000, Het beoordelen van stoffen en preparaten voor de uitvoering van het emissiebeleid water.
2. Commissie integraal waterbeheer, mei 1999, Handboek Wvo-vergunningverlening.
3. Stowa, 1995, Onderzoek naar de milieubezwaarlijkheid van polyelectrolieten in r.w.z.i.'s.
4. [redacted] ea 2001 Aquatic Toxicity Testing of Cationic Polyelectrolytes used in Waste Water Treatment Plants in the Netherlands, AquaSense Amsterdam.
5. [redacted], maart 2003, concept fwvo-rapport, TEB praktijkonderzoek; meten totale set TEB-parameters.
6. [redacted], Kationische polyelectrolieten gebruikt in r.w.z.i.'s zijn giftig, maar leiden niet tot een probleem voor het oppervlaktewater. H_2O nr. 13/2003 pag. 15-17.
7. [redacted] Acute toxiciteitstesten: zinvol voor inzicht in milieubezwaarlijkheid van afvalwater, H2O 9.2001 pag. 20-22.
8. CBS (2002), internetsite www.CBS.nl, Statline.
9. Richtlijn 92/69/EEC C.1. Acute toxicity for fish (1992).
10. OECD 203, Vis acute toxiciteitstest, OECD richtlijn voor testen van chemicaliën, OECD, Paris, France, 17-07-1992.
11. [redacted], Verbruik en milieubezwaarlijkheid van poly-electrolieten in r.w.z.i.'s en bij behandeling van baggerspecie, 1999, RIZA werkdocument 99.114x.
12. [redacted] Retentionsmittel und Stoffentlüfter am Beispiel holzachtiger Druckpapiere, Das Papier 6A/1997, pag V101-V105.
13. Europese Commissie, Geïntegreerde preventie en bestrijding van verontreiniging (IPPC), Best Beschikbare technologie in de Pulp en Papierindustrie dec 2001.
14. VAPA, Integraal Watermanagement. Pag. 3.29-3.48 "Het mechanisme van retentie".
15. Europese Commissie Technical Guidance Document in support of commission directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances and commission regulation (EC) no 1488/94 on risk assessment for existing substances, part two pag. 344 e.v.
16. [redacted] e.a., Toetsing van voorlopige handreiking toepassing toxiciteitstesten, 2000, Rijkswaterstaat FWVO nota 00.03

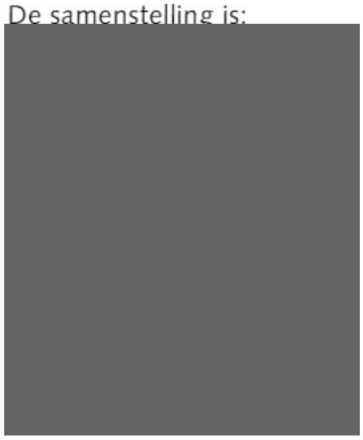
Bijlage 1 Startnotitie werkgroep

Inleiding
Sinds enkele jaren wordt het gebruik van nieuwe grond- en hulpstoffen, dat wil zeggen stoffen die niet beoordeeld zijn bij het verlenen van de vergunning, voor de papierindustrie en de chemische industrie in het beheersgebied van de directie Oost Nederland beoordeeld door de bedrijven zelf.
De verleende WVO-vergunning geeft het kader aan en de bedrijven leggen achteraf verantwoording af via een jaarlijkse rapportage. In de praktijk werkt dit naar wederzijdse tevredenheid.
Ook met de inwerkingtreding van de Algemene BeoordelingsMethodiek stoffen en preparaten (ABM) wil de directie Oost-Nederland vasthouden aan deze zogenaamde zelftoets, in eerste instantie echter met uitzondering van die stoffen die volgens de ABM gesaneerd moeten worden overeenkomstig saneringsinspanning A (beste bestaande technieken).

Enkele veelgebruikte stoffen, die in het verleden via de zelftoets toegestaan zijn, krijgen op dit moment de classificatie saneringsinspanning A. De werkgroep richt zich op de stofgroepen latexverbindingen en polyelectrolieten.
Om ook voor deze stoffen de zelftoets te kunnen handhaven zal de ruimte van de zelftoets moeten worden vergroot voor sommige stoffen met saneringsinspanning A rekening houdende met de aanduiding waterbezwaarlijkheid volgens de ABM.

Doel
De werkgroep heeft als primaire opdracht de ABM te implementeren in de bestaande stofbeoordelingsmethodiek van de Wvo-vergunningen voor de papierindustrie met als uitgangspunt dat de bedrijven zelf het gebruik van nieuwe grond- en hulpstoffen kunnen toetsen. De criteria voor deze zelftoets zijn gebaseerd op het emissiebeleid uit de 4e Nota Waterhuishouding en de van toepassing zijnde Europese Regelgeving (verwoord in de ABM).
Voor de stofgroepen latexverbindingen en polyelectrolieten worden de in het algemeen aanwezige voorzieningen bij de papierfabrieken getoetst aan de volgens de ABM gewenste saneringsinspanning.
Het resultaat heeft draagvlak bij de papierbranche (VNP).
De toets wordt geformuleerd als tekst voor een Wvo-vergunning die beschikbaar voor is alle waterkwaliteitsbeheerders en wordt onderbouwd door een technisch document.
Het project wordt afgerond met een presentatie van de resultaten aan de VNP, geïnteresseerde bedrijven en waterbeheerders.

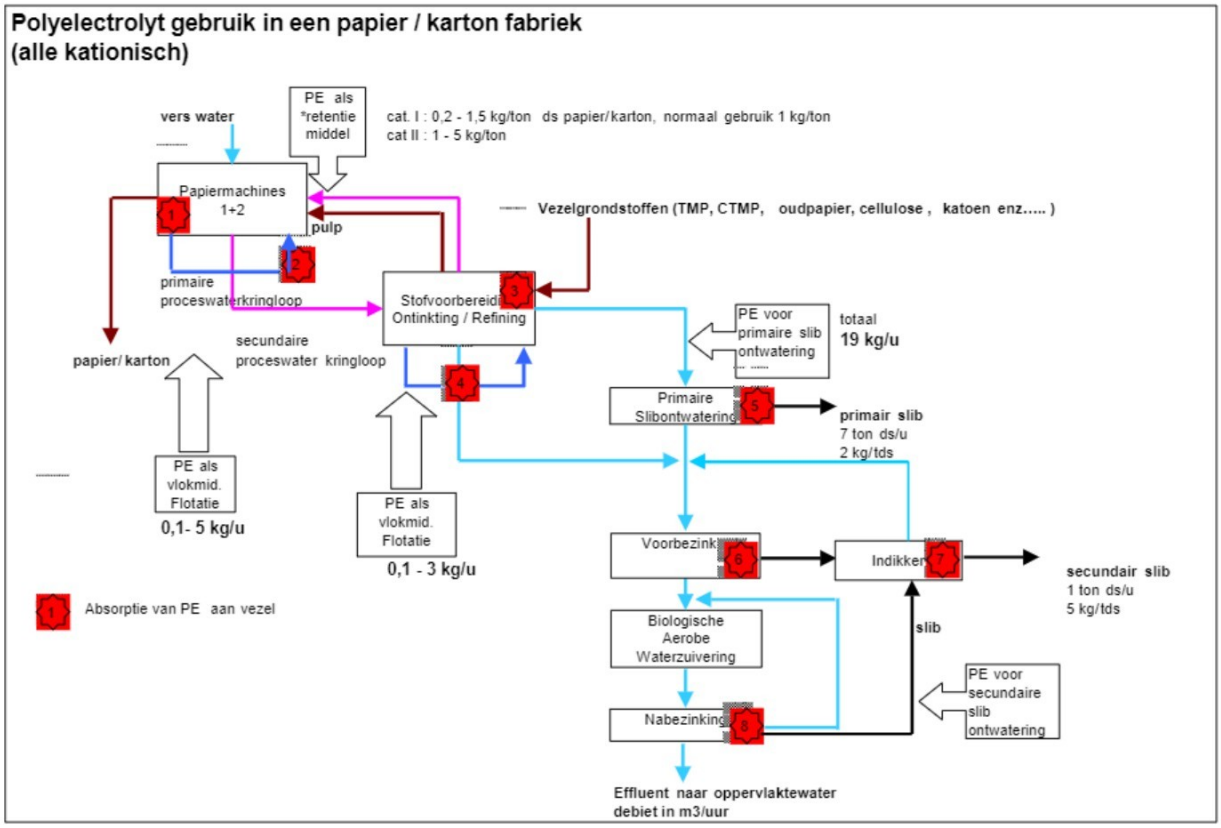
Organisatie
De werkgroep bestaat uit vertegenwoordigers van drie Gelderse papierfabrieken, de branche en Rijkswaterstaat.
De samenstelling is:



RWS directie Oost-Nederland
RWS directie Oost-Nederland
RWS Riza
Stora Enso Berghuizerpapierfabriek
Sappi Nijmegen
Cytec
Norske Skog Parenco
Sappi Nijmegen
RWS Riza
RWS Riza
Norske Skog Parenco

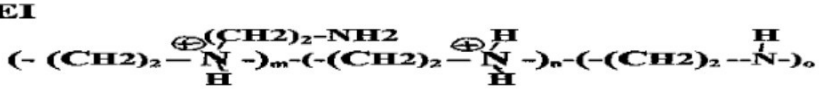
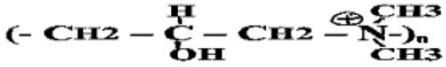
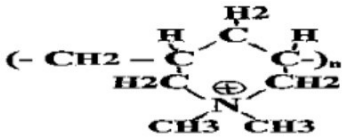
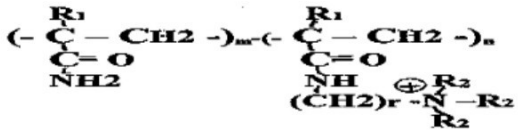
Planning
De werkgroep start in augustus 2002. Afronding voorjaar 2003.

Bijlage 2 Schema van polyelectroliet gebruik in een papier/kartonfabriek



Bijlage 2.1 Structuurformules

Chemische structures of the different polyelectrolyte groups

Type	Structure	Explanation
PEI		$Cl^{\ominus}$ is normally counterion Ratio m/n/o gives cationicity
PAA		$Cl^{\ominus}$ is counterion
p-DADM		$Cl^{\ominus}$ is counterion
PAM ester type		$R_1 \rightarrow$ H or CH3 $R_2 \rightarrow$ CH3 or C2H5 r → 2 or 3 $Cl^{\ominus}$ is normally counterion Ratio m/n gives cationicity
PAM amide type		$R_1 \rightarrow$ H or CH3 $R_2 \rightarrow$ CH3 orC2H5 r → 2 or 3 $Cl^{\ominus}$ is normally counterion Ratio m/n gives cationicity
PVA		$Cl^{\ominus}$ is normally counterion Ratio m/n gives cationicity

Bijlage 3

Adsorption of cationic polyelectrolytes to paper fibers

Adsorption of cationic polyelectrolytes to paper fibres

Background

Three paper mills in the east part of The Netherlands initiated a working group, in which Rijkswaterstaat, RIZA and a representative of the polyelectrolyte producers in Europe participated.
The purpose of this group was to find a practical way to incorporate the new abatement scheme of CIW (Commission Integral Water management, 2000) "The assessment of substances and preparations for the execution of the emission policy water" into the existing permit procedure in the region East Netherlands. This should avoid time-consuming procedures when a paper mill intends to introduce a new substance in its papermaking process.

In this working group cationic polyelectrolytes (PE) were substances of attention because standard eco-tox tests result in high toxicity, if the charge density is high. Besides proper interpretation of the eco-tox test results, adsorption information was required to calculate the maximum concentration of polyelectrolyte in the discharge to surface water. Such information was not sufficiently available, for which reason the Polyelectrolyte Producers Group (PPG) initiated a test program to obtain the required data that would be representative for a range of PE's, used in the paper industry.

Test procedure.

The test procedure can be divided in two steps.

First step:

With unbleached "thermal mechanical pulp" (TMP) a 2% suspension in water was made; this type of paper fibre is frequently used in the paper industry and is base for most cellulose raw materials.
The acidity was adjusted to pH 7, with sulphuric acid.
PE was added to the suspension, at a point of turbulent flow, after which the suspension was stirred for about 1 minute and filtered via a metal sieve with 200-250 micrometer mesh. In a number of cases the filtrate was also centrifuged or filtered again using the same filter with fibre cake. This was done to obtain a clear solution that contains the dissolved not adsorbed residual PE.

A "blank" was made in the same way, except the addition of PE

The tested PE's were:

- Polyethyleneimine, different types (PEI)
- Polyamine/polyaminoamine, different types (PAA)
- Poly-DADMAC (p-DADM)
- Polyacrylamide, ester type (PAMe)
- Polyacrylamide, amide type (PAMa)
- Polyvinylamines (PVAm)

The PE dosage ranged between 0.5 and 10 kg/ton fibre. The latter is well above the actual dosage in papermills, which is around 1 kg PE per ton fibres, ranging between 0.1 and 1.5; in certain cases the maximum use can go up to 5 kg PE per ton fibres.

Second step:

The residual PE was determined in the clear centrifugate or filtrate.
This was done analytically via a Potassium Poly Vinyl Sulphate (KPVS) titration method (att. 3.2) or a Size Exclusion Chromatography method (att. 3.1), or a flocculation method (att. 3.3).

For polyacrylamide ester type no accurate analytical data are available, however the daphnia test has been performed. For this type of polyelectrolyte it is anyhow difficult to determine the contribution of adsorption to the removal of PE, because of hydrolysis

The cationicity of tested PEs can cause immobility of Daphnia, even at low concentration, because of binding to the wall of the test beaker or to another daphnid.
To observe possible immobility, a number of the prepared test samples were used for daphnia tests according to DIN 384 12, Part 30.

Results

a) KPVS method

Type PE	Cationicity	Mol. wt	Dosage in fibre slurry	Initial PE conc.	Final PE conc.
unit	Mol %	Dalton	kg PE / Ton (*)	mg/l	mg/l
PEI	100	900.000	5	100	< 1
PEI , mod.	64	1.200.000	5	100	< 1
p-DADM	100	400.000	5	100	< 1
PAA	100	50.000	0.5	10	< 0.5 **)
PAA	100	50.000	5	100	~ 2
PAA	100	200.000	5	100	< 1
PVAm	100	400.000	5	100	< 1

*) Normal dosage is ~ 1 kg/ton

**) None detected

b) SEC method

Type PE	Cationicity	Mol. wt	Dosage in fibre slurry	Initial PE conc	Final PE
	Mol %	Dalton	kg PE/ton	mg/l	mg/l
PAA	100	50.000	5	100	< 1
p-DADM	100	100.000	5	100	< 1

c) Flocculation method

Type PE	Cationicity	Mol. wt	Dosage in fibre slurry	Initial PE conc	Final PE
	Mol %	Dalton	kg PE/ton	mg/l	mg/l
PAMa	12	10-12 mio	1	3	< 0.2
PAMa	12	10-12 mio	5	15	< 0.2
PAMa	12	10-12 mio	6	18	< 0.2
PAMa	12	10-12 mio	8	24	< 0.2
PAMa	12	10-12 mio	10	30	> 0.2

d) Daphnia immobilisation test

Tested PE's are (see table, page 1):
PEI, PEI mod., PAMe, p-DADM, PAA (mol wt. 200 000), PVAm.

No effect on mobility was found in any test

Conclusions

From the daphnia tests it can be concluded that no effect can be observed on daphnia mobility after first pass retention of PE's to paper fibres. Even not when a dosage is used that is well above the normal dosage as used in the paper industry.

From the analytical test results it can be concluded that under normal operation conditions more than 99% of the PE is adsorbed to paper fibres after first pass retention. Even at a dosage that is well above the normal dosage as used in the paper industry, adsorption can still be above 99%

Sept. 2003/JSMO

Bijlage 3.1 PPG - SEC

SEC Method

(Size Exclusion Chromatography Method)

1.1 Apparatus

1.1.1 **Chromatograph:** The samples were analyzed using a modular Size Exclusion Chromatography (SEC) system with triple detection. The modular system has a Hitachi model L-6200A pump with an active seal wash, ERMA model ERC-3110 degasser, Waters 712 autosampler, Eppendorf TC-55/CH-460 column heater, Waters 2410 differential refractive index detector with built in Precision Detector model PD2000DLS light scattering optical bench and Viscotek T50A differential viscometer.

1.1.2 **Columns:** The column set is an Asahipak cross-linked polyvinyl alcohol gel support, GF-7M HQ and GF-310 HQ columns (300x7.5 mm) with guard. The molecular weight range of this column set is 100 to 10,000,000 daltons. The detectors were calibrated with pullulan linear polysaccharide standards dissolved in the mobile phase.

1.1.3 **Data System:** The data was acquired and calculated with Viscotek's TriSec3 program.

1.1.4 **Filtering Apparatus for Mobile Phase:** The mobile phase is filtered under Helium or Nitrogen pressure through a Millipore 90mm filter holder containing an AP15 prefilter (Cat.# AP1507500) and a VCWP 0.1-micron filter (Cat. #VCWP 09025)

1.1.5 **Centrifuge:** Beckman Model J2-HS centrifuge, with a JA-14 head.

1.1.6 **Centrifugal Filter Device:** Millipore Centriprep YM-30 centrifugal filter device (Cat.# 4306)

1.1.7 **Shaker:** Barnstead/Thermolyne Labquake Shaker Rotisserie

1.1.8 Miscellaneous: A three-gallon pressure vessel (PCI Scientific, Cat.#109633-16), a five-liter LabGlass solvent reservoir (Cat.#BOP-1901-005), 4-dram vials with polyseal caps, transfer pipettes, 100 mL graduate cylinder, 100 mL Class A volumetric flask, autosamle vials and an analytical balance.

1.2 Reagents

1.2.1 Baker Analyzed, Sodium chloride, 99.9%
1.2.2 Baker Analyzed, Sodium hydrogen phosphate monobasic, 99.0%
1.2.3 Baker Analyzed, Sodium hydrogen phosphate dibasic, 100.3%
1.2.4 Acros, Sodium azide, 99%

2. PROCEDURE

2.1 Preparation of mobile phase

2.1.1 Use a 2 liter graduated cylinder to place 6.0 liters of Barnstead NANOpure II purified water in a 3 gallon stainless steel pressure vessel. Place a large magnetic stirring bar inside vessel and start mixing.

2.1.2 Add 105.192 gm. Sodium chloride, 34.742 gm sodium hydrogen phosphate dibasic, and 6.955 gm. Sodium hydrogen phosphate monobasic, and 1.20 g of sodium azide to vessel. Use extreme care, toxic poison! This will give 200ppm sodium azide in solution to act as a bactericide.

2.1.3 Attach the filtration container to a nitrogen cylinder, and filter the mobile phase through 0.1 um filter into a 5 liter turbochrome reservoir. Filter the remaining liter into a quart jar and reserve for diluting samples.

2.2 Chromatographic conditions

2.2.1 Column Temperature : 40°C.

2.2.2 Flow Rate: 1.0 mL/min.

2.2.3 Run Time: 40 minutes.

2.2.4 Detector: Waters Model 410 Differential Refractive Index Detector (Sensitivity setting =, scale factor =) 40°C, PD 2000 lightscattering detector, in-house built differential viscometer.

2.2.5 Injection volume: 100 microliters of sample solution.

2.3 Chromatograph Run

2.3.1 Equilibrate columns and detector until a stable refractive index baseline is achieved. The pump should be primed whenever a fresh reservoir of solvent is used. Priming is done by withdrawing solvent from the pump while there is no flow through the column set. (Priming removes air bubbles that may have been trapped in the pump).

2.3.2 Purge the reference side of the DRI detector for a minimum of five minutes.

2.3.3 Purge the reference side of the differential viscometer for a minimum of five minutes.

2.4 Preparation of Standards

2.4.1 Using American Polymer Standard Corporation Pullulan standards, prepare three standard solutions in three 4-dram vials. Weigh 0.025 gm (+ 0.0001 gm) of P-800, P-10 and PBR120K standards into each of the three vials. Add 10 mL of mobile phase and place on Barnstead/Thermolyne Labquake Shaker Rotisserie for 1 hour, until dissolved thoroughly.

2.4.2 Using a transfer pipette, place standard in autosampler vial with star cap and put vials in the injector carriage holder.

2.4.3 Weigh 2.000 gm (+ 0.0001 gm) of suspect polymer into a 100 mL volumetric flask. This give a nominal concentration of 10 ppm, assuming a polymer concentration in the original sample of 50 weight%.

$$\frac{2.0\ \text{gm} \times .50}{100\ \text{mL}} \times \frac{1000\ \text{mg}}{1\ \text{gm}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 10{,}000\ \text{mg/L}$$

2.4.4 Make serial dilutions of 5000, 2000, 1000, 500, 200 and 100ppm concentrations.
2.4.5 Using the Pullulan standards, the Mw, Mn and intrinsic viscosity of the suspected polymers can be calculated using the Viscotek software.
2.4.6 Create a linear standard curve using the peak heights of the serial dilution standards. Using linear regression, calculate the polymer concentration in solution of the concentrated plant water.

2.5 Preparation of samples

The centrifuge device has a Mw cut off of 3000 Mw. Sample is place in the outside tube and when centrifuged, the material above 3000 Mw passes through the membrane and into the center tube. The concentrated sample remains in the outer tube.

2.5.1 Measure 100 mL of plant process water with a 100 mL graduate cylinder
2.5.2 Place sample in concentrator device to the marked line. Tare the tube with sample to 0.0 gm. Put second empty tube on balance and add second sample (or DIW if there is no other sample) until the balance reads zero.
2.5.3 Place both sample tubes in centrifuge, 180° apart, so the centrifuge is balanced.
2.5.4 Set the centrifuge at 2500 RPM for 25 min.
2.5.5. Remove the tubes when the centrifuge has stopped and pour out the liquid from the small cap.
2.5.6 Remove the center tube and add more sample to the marked line. Continue as in step 2.5.2 until all 100 mL has been concentrated to 1-2 mL in the outside of the centrifuge device.
2.5.7 Measure the final volume of the concentrated sample with a graduated cylinder.
2.5.8 Remove the concentrated sample and place in a autosampler vial. Place the vial in the injector carriage holder.
2.5.9 When all standards and samples have been placed in the holder, insert the holder into the autosampler and start the analysis.

3. INTEGRATION AND CALCULATIONS

Data are collected and analyzed using a Viscotek Trisec software package. The peak height of the refractive index signal was measured by drawing a baseline and manually measuring the peak height with the computer mouse, since there is no way to do it with the software directly. These were plotted using Microsoft Excel to create a standard curve. Using the linear regression equation calculated by Excel, the peak height of the concentrated samples was used to calculate the concentration of polymer.

FIGURE 1.

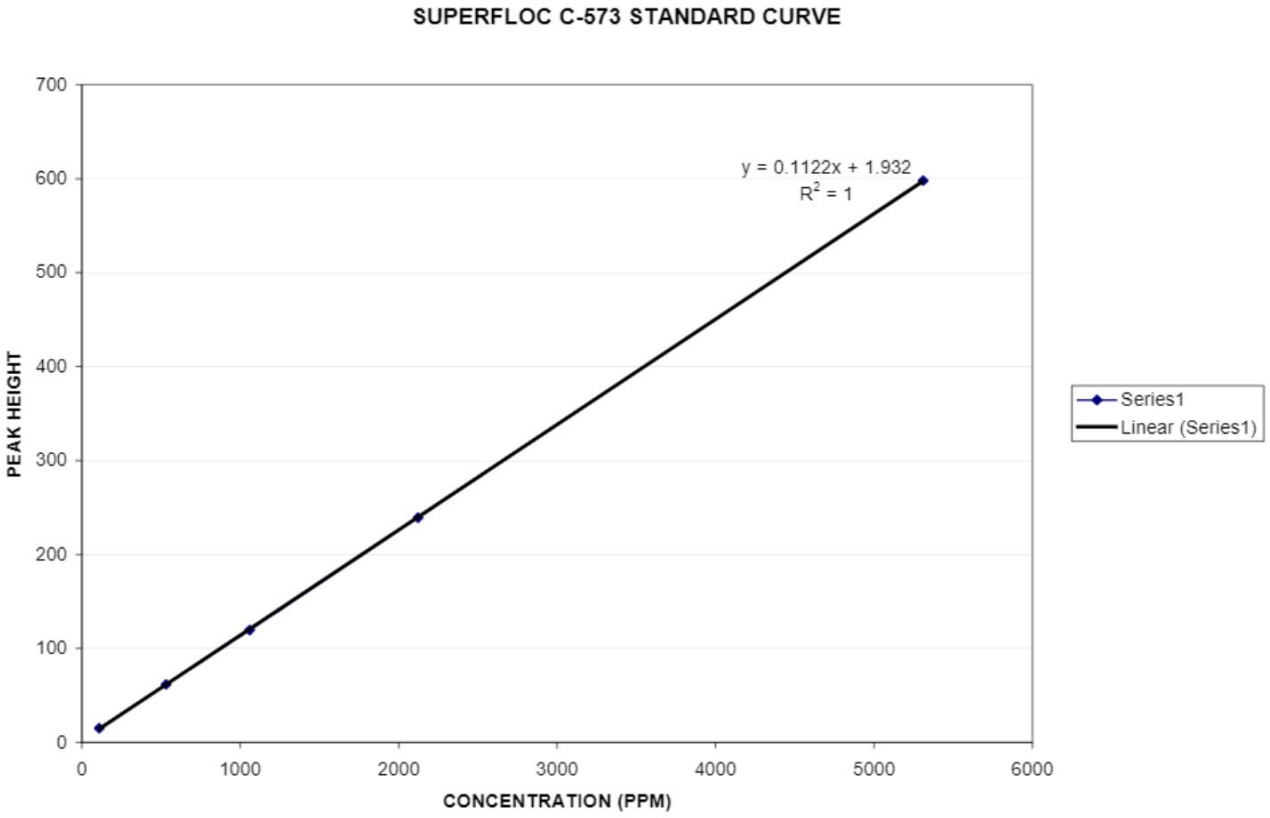
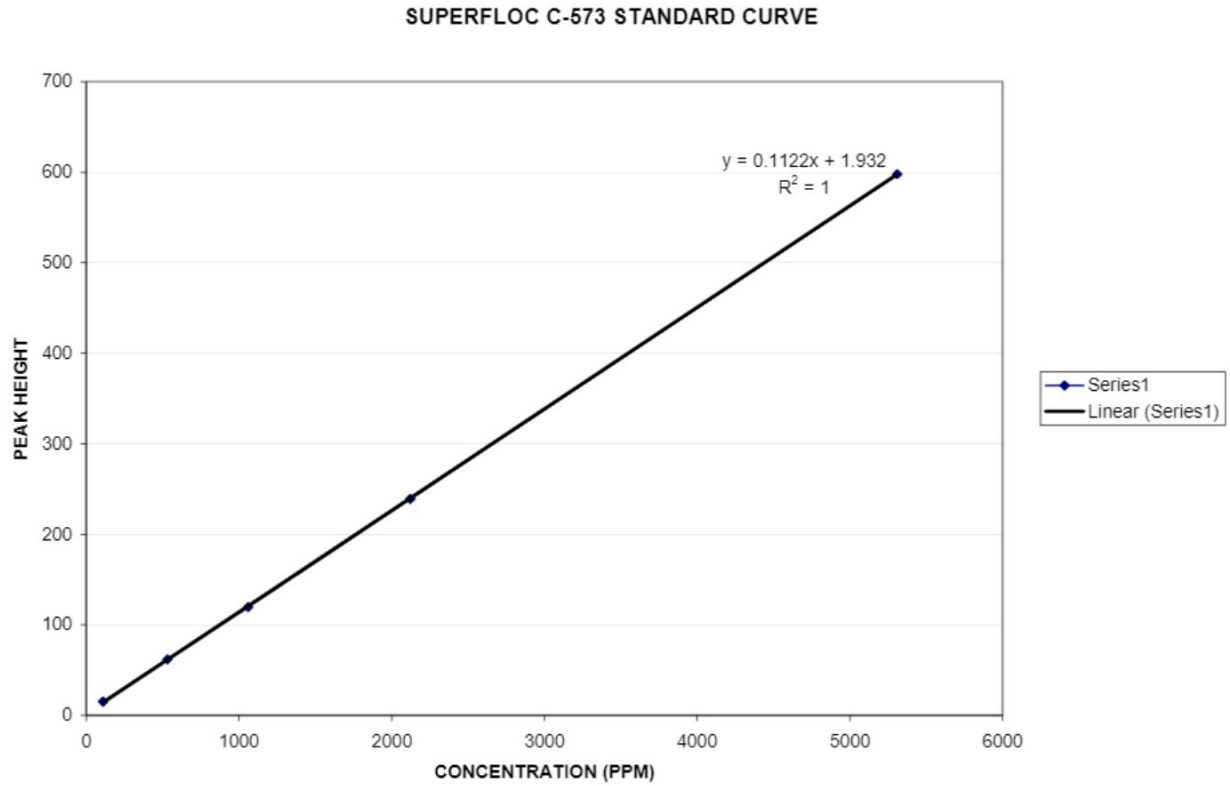


FIGURE 2.



Bijlage 3.2 PPG 2 - KVPS

KVPS Method

(Potassium Poly-Vinyl Sulphate Method)

1. **PRINCIPLE**

Polyamine and poly-DADM are low molecular weight cationic polymers. The method of determination consists of titrating the cationic polymer with an anionic polymer [KPVS, potassium polyvinylsulphate] in the presence of a cationic dye, Toluidine Blue-O. The anionic polymer is preferentially absorbed by the cationic polymer until all sites on the latter have been occupied. Further addition of anionic polymer complexes the dye causing a colour change from blue to purple. A spectrophotometer is used to measure the concentration of free dye [blue colour] since the change to violet is gradual. The mechanism of the reaction is considered to be electrostatic rather than acid-based.

2. **INTERFERENCES**

a) Large amounts of divalent calcium and magnesium as well as other multivalent cations will cause the colour change to be less pronounced. To obtain accurate results it is important that the calibration be performed with water that is identical to the sample to be analysed and free of any cationic polymers [other than polyamine/poly-DADM].

b) Adjustment of pH to 2.7 ensures that both the cationic dye and any tertiary nitrogen sites on the polymer will be in the protonated [fully cationic] state.

c) Small amounts of turbidity will adsorb both cationic dye and cationic polymer. Therefore, use dilution water that has been filtered through two number 40 filters. All samples should be centrifuged prior to analysis to remove turbidity [cationic polymers may be adsorbed on filter paper; therefore filtration should not be used to remove turbidity].
Waters containing chlorine or other oxidising agents will destroy the cationic charge of most polymers as well as oxidise the cationic dye.

3. **APPARATUS**

a) Photoelectric colorimeter or spectrophotometer with a wavelength of 600 - 650nm [greatest sensitivity at 630nm].
The following instruments have been found to be satisfactory:
Brinkman PC600D with 2cm optic probe
Pye Unicam UV spectrophotometer [4cm cells].
Klett Somerson with a no. 65 red filter

Metröhm 616 photometer
The path length and dye concentration can be adjusted to give acceptable absorption limits in the determination.

b) Burettes [5.0 or 10.0 ml capacity].

c) Magnetic mixer.
d) Centrifuge, capable of handling 50 ml to 100 ml samples.
e) No. 40 Whatman filter papers.

4. **REAGENTS**

a) Potassium polyvinyl sulphate - KPVS
Stock solution [2.5 x 10^{-3} N]. Add one vial of colloid titration reagent A to 1000 ml volumetric flask and dilute to the mark with distilled water. Let the solution stand overnight and filter through a no. 40 Whatman filter paper.
Standard solution [2.5 x 10^{-4} N]. Add 25.0 ml of the stock solution to a 250 ml volumetric flask and dilute to the mark.
b) Toluidine Blue O - TBO [0.01%]. Add 0.010 g Toluidine Blue O to a 100 ml volumetric flask and dilute to the mark.
c) 0.1% stock cationic polymer solution [1 mg/ml "as sold"].
Place 1000 gm of "as sold" cationic polymer into a 1000 ml volumetric flask and dilute to the mark.
d) 0.01% standard cationic polymer solution [0.1 mg/ml "as sold"].
Add 10.0 ml of stock cationic polymer solution to a 100 ml volumetric flask and dilute to the mark.

5. **PROCEDURE**

5.1 Determination of cationic polymer content

a) Centrifuge slightly more than 100 ml of the sample of water to be analysed until the supernatant liquid is free of turbidity.
b) Take an aliquot of the clear supernatant liquid and adjust the pH to 2.7 ± 0.1 by addition of 0.5 N hydrochloric acid. The size of the aliquot will depend on the cationic polymer concentration and is a matter of trial and error.
Transfer the sample to a 100 ml volumetric flask and make up to the mark with water at pH 2.7 ± 0.1.
c) Zero the photometer with this water.
d) Transfer the acidified sample to a beaker and add 1.0 ml Toluidine-Blue-O solution; mix approximately two minutes on a stirrer.
e) Use this solution to adjust the photometer absorbance to a scale reading of 100 [actual absorbance 1.0 = 10% transmittance].
f) With a burette, add 0.5 ml increments of KPVS solution. Mix thoroughly for at least 30 seconds and measure the absorbance after each addition. When the absorbance falls below 90, add 0.2 ml increments until the colour changes to violet.
It is helpful to plot the curve as readings are taken. When the rapid fall of absorbance is seen to "tail off" add increments of 0.5 - 1.0 ml until the absorbance change is < 1 unit/ml.
g) Determine the "observed" end point as the intersection of the two straight lines as shown in figure 1.
h) Measure a "blank" end point by titration of 100 ml distilled water plus 1.0 ml Toluidine Blue O solution with KPVS [normally only one blank is required per series of experiments] also shown in figure 1.
Add initially 0.2 ml increments.
i) Determine the corrected end point = "observed" - "blank".
j) Refer to the calibration curve to determine the concentration of cationic polymer in the original solution [allowing for any dilution factor in section 2].

5.2. Construction of calibration curve

A calibration graph will have to be constructed for each distinct type of cationic polymer from the titration curves [figures 1 & 2].

a) Prepare a set of polymer standards by adding the appropriate volume of the cationic polymer solutions [0.1 mg/ml] which will bracket the expected cationic polymer content, to a 100 ml volumetric flask. If the polymer content is outside the range, then adjust the standards accordingly. Make up to the mark with acidified water [pH 2.7 ± 0.1] which must be as similar in ionic composition as possible to the water in which the unknown concentration of cationic polymer is to be determined. It is preferable to use the water that is to be treated, immediately prior to treatment with the cationic polymer.
b) Titrate the series of standard samples with KPVS solution according to the procedure described in paragraph 5.1.
c) Prepare a calibration graph by making an arithmetic plot of corrected end points against milligrams of the polyamine "as sold".

5.3. Standardisation of KPVS solution.

Commercially available KPVS is rarely 100% soluble. Therefore, determine the normality of KPVS by titration of a sample of Catfloc [5 ml of approximately 0.2 g/l solution] which has been analysed for nitrogen by [redacted] determination. Any poly-DADM can be used as a standard, provided total poly-DADM and monomeric DADM concentration is known.

6. ACCURACY

The accuracy of this method is within 2 - 4% of real polymer dependent on product type and interferences.

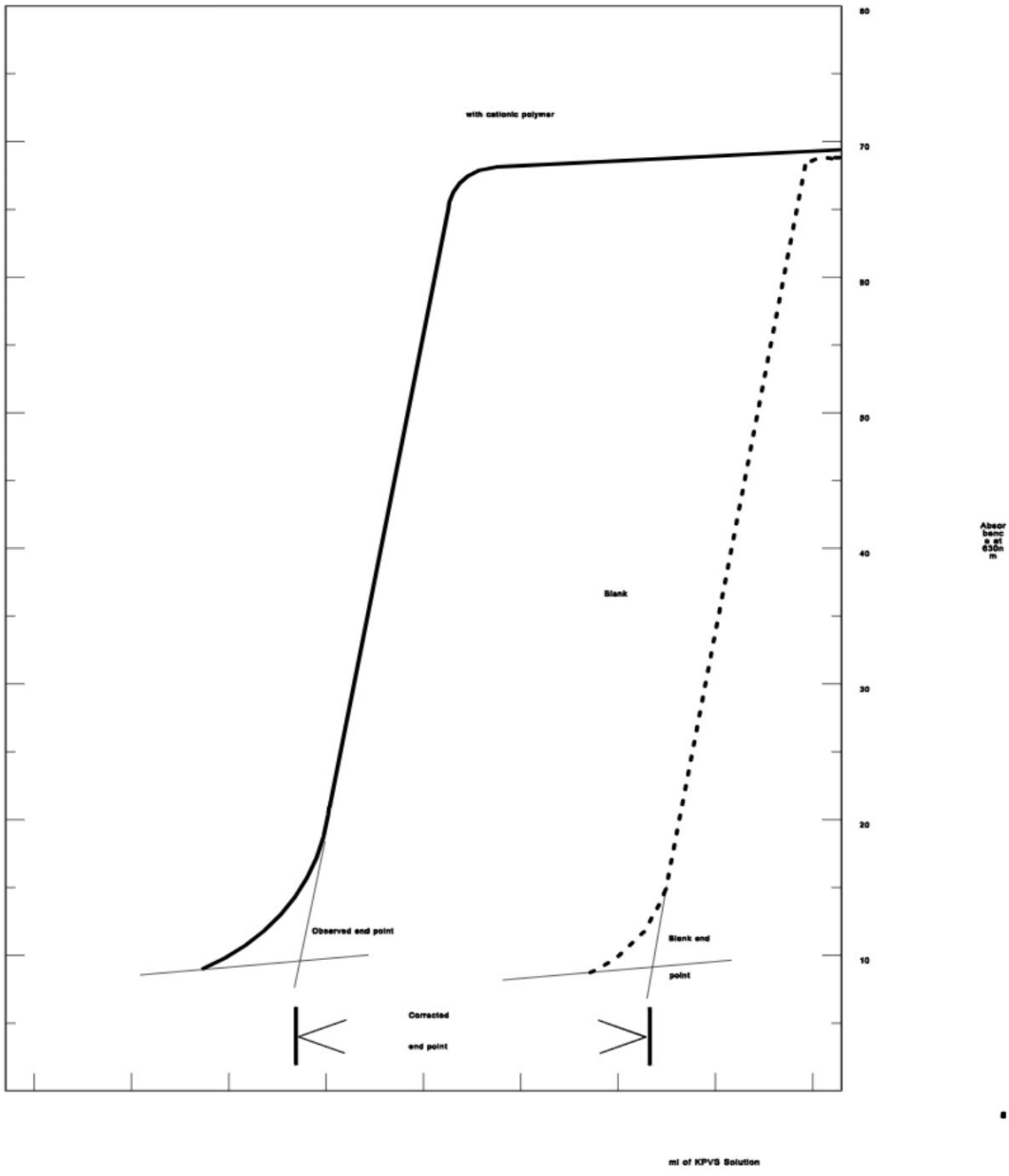
7. SUPPLIERS

a) [redacted]

Colloid titration reagent A [polyvinyl sulphate, potassium salt; ref. 2608-00]
Colloid titration reagent C [ZEPHIRAMINE]

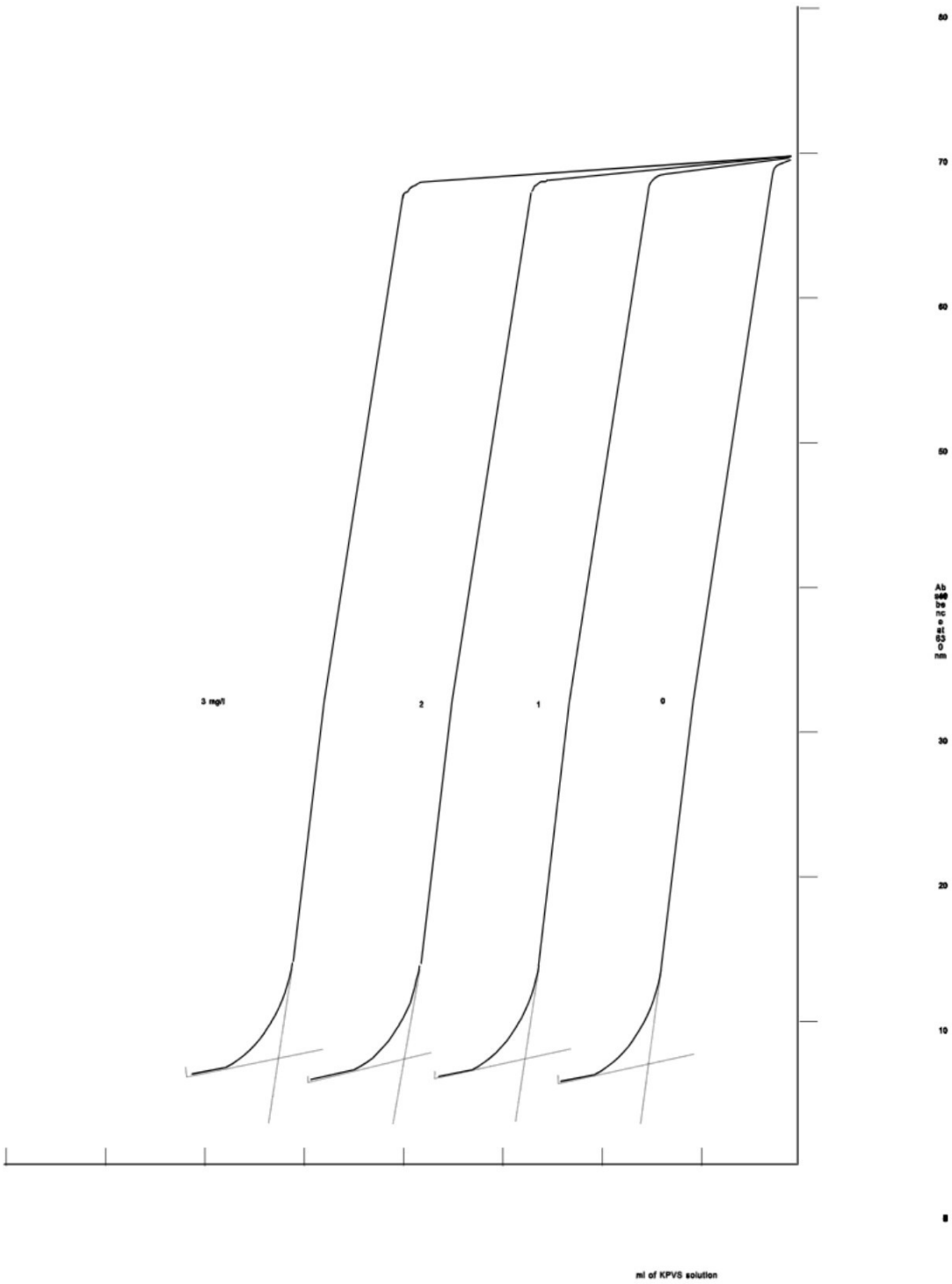
b) [redacted]
Toluidine-Blue-O ref. C1756.

Actual titration curves cationic polymer titrated with KPVS using Toluidine Blue O as indicator in de-ionised water.



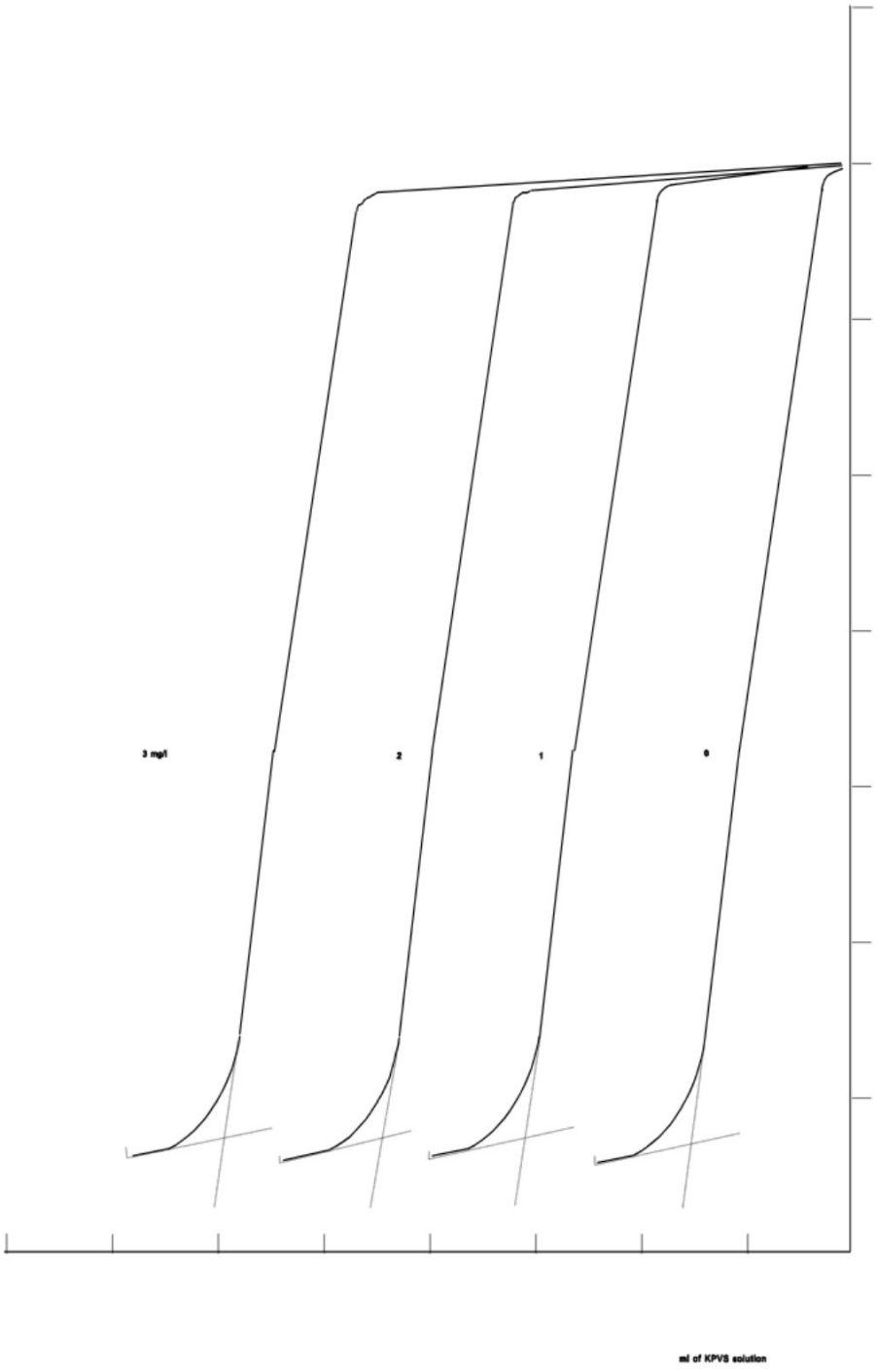
Actual titration curves for poly[DADM] in de-ionised water.

Blank	= 1.60 ml KPVS
1mg/l poly[DADM]	= 2.90 ml KPVS
2mg/l poly[DADM]	= 4.25 ml KPVS
3mg/l poly[DADM]	= 5.40 ml KPVS



Actual titration curves for a quaternary polyamine in de-ionised water.

Blank = 1.60 ml KPVS
1mg/l = 3.25 ml KPVS
2mg/l = 4.60 ml KPVS
3mg/l = 6.20 ml KPVS



Bijlage 3.3 PPG 3 - Flocculation

Flocculation Method

1. Scope of application, purpose of the determation

Detection of residual quantities of flocculation agents based on polyacrylamide in, for example, thickener overflows, centrifuge or filtrate utlets. This operating procedure is based on the special flocculating property of polyacrylamides, which is measured by the settling rate in a clay suspension.

2. Materials and Equipment

- Mining turning apparatus with 6 glass zylinders (500 ml).
- 500 mL graduated cylinder
- 20 ml disposable measuring syringe
- Laboratory balance, measurement precision ± 0.1 g
- Vessel for weighing the blue clay
- Stirring motor max. 2000 RPM (e.g.: IKA Eurostar - digital)
  Supplier: [redacted]GmbH/Staufen, Germany
- Blade stirrer – four blades
  Shaft length: 350 mm
  Blade diameter: 50 mm
  Blade width: 8 mm
- Stop watch
- 2000 ml glass beaker – wide form
- 600 ml glass beaker – wide form

3. Chemicals and auxiliary agents

- Aluminium sulphate-18-hydrate, cristalline, chemically pure
  (e.g.: from [redacted]Company, article number: 3731)
  used as aqueous solution prepared in distilled water with
  200 g aluminium sulphate-18-hydrate/ltr
- Special HFF blue shade clay, 34-38% Al_2O_3 > 95 % < 2 µm
  [redacted]
  53347 Alfter-Witterschlick
  Germany

4. Procedure

4.1. Preparation of required clay suspension (density 1.23 g/cm^3)

The 2000 ml glass beaker is placed on the laboratory balance and 830 ± 0.1 g tap water followed by 400 ± 0.1 g Special HFF blue shade clay are weighed into the beaker.
After all the clay has settled, the stirring motor is immersed in the beaker down to 2 cm above the bottom with stirrer set at 1400 ± 10 RPM. The suspension is then homogenised for 90 ± 1 seconds.
The suspension has reached maximum swelling capacity and is ready for use after 120 ± 5 min. standing time at room temperature (20 ± 2°C).

4.2. Determination of residual content of polyacrylamide

4.2.1 Qualitative

First, 480 ± 2 mL of the test water for which the residual polymer content is to be determined is filled into the first 500 ml glass graduated cylinder of the mining shaking apparatus. Then, 480 ± 2 mL pure water (without polymer) is filled into the second glass cylinder. Finally, 20 ± 1 mL (16 ± 0.1 g/L) of the mixed clay suspension is then added to each tube. The glass cylinders are then jointly turned up side down in the mining turning apparatus ten times, and tubes are compared visually with one another. If the clay in the first cylinder flocculates quicker than in the second, the first cylinder contains (residual) polymer (approx. > 0.2 g/m^3).

If the residual concentrations of cationic and/or non-ionic polymer are to be determined, after the addition of the the clay suspension and turning only twice, 5 ± 0.1 mL aluminium sulphate solution (200 g/L) is added followed by turning the mixture another five times. For anionic products this step is not necessary.

4.2.2 Quantitative

To determine the exact residual concentration of polymer in the water, polymer solutions with defined concentrations have to be prepared.

For this purpose , ideally the dissolving water and the product batch used in the plant should be used.
First, a 0.1% stock solution is prepared.

4.2.2.1 With powder products

In a 1-Liter wide-neck bottle, 999 ± 0.1 g (for 1 g/L) of dissolving water (room temperature, 18–22 °C) are placed and subjected to strong turbulence using a finger agitator (approx. 600 RPM ; distance of end of agitator from glass bottom: 2 ± 1 cm). The agitator must be positioned away from the centre so that no polymer sticks to the agitator when the granulate is sprinkled into the water. Then, 1.0 ± 0.01 g of sample is slowly sprinkled into the dissolving water, in such a way that each particle is immediately wetted with water.

After all the material has been added, the agitator speed is reduced to 300 ± 10 RPM. Stirring is continued for 60 ± 5 min. or for the specified dissolving time. If white lumps are formed during addition of the polymer, the solution is rejected and must be mixed new.

4.2.2.2 With liquid products in emulsion polymer form

The quantity of water used for mixing depends on the concentration of the product, i.e. the product quantity required to mix 1 L of a 0.1% solution based on the active substance must be calculated. The difference from 1000 gives the required quantity of dissolving water.

Th determined quantity of water is filled into a 1 L wide-neck bottle and is subjected to strong turbulence with the finger agitator (approx. 600 ± 10 RPM; distance of end of agitator from glass bottom 2 ± 1 cm).

A 5-mL disposable syringe is now filled with product and then ejected, in order to eliminate the dead volume of the syringe. The syringe is then tared on the balance and the required quantity is then weighed into the syringe to an accuracy of ± 0.01 g, depending on the active substance of the product.

After immersing the syringe (immersion depth: 1.0 ± 0.5 cm; away from the centre of the vessel) this quantity is now injected into the dissolving water, which is subjected to strong turbulence (at approx. 600 RPM). After 20 ± 2 seconds the stirring speed is reduced to 250 ± 10 RPM, since the viscosity has now begun to increase, and stirring is continued for 30 ± 2 min.

4.2.2.3 Preparation of defined solutions

The 0.1% stock solution is now diluted down to 0.01% with dissolving water in the proportion 1 : 9. (i.e. 1 ml of this solution contains 0.1 mg polymer). The required quantities are weighed out.
Stirring time for the dilution (finger agitator 300 ± 10 RPM): 15 ± 0.5 min.

Now, 500 g quantities of polymer solution (= contents per glass cylinder), with polymer contents of, e.g.:

0.1	(0.50 ± 0.01ml 0.01% solution + 499.5 ± 0.1 g dissolving water)
0.2	(1.00 ± 0.01ml 0.01% solution + 499.0 ± 0.1 g dissolving water)
0.4	(2.00 ± 0.01ml 0.01% solution + 498.0 ± 0.1 g dissolving water)
0,6	(3.00 ± 0.01ml 0.01% solution + 497.0 ± 0.1 g dissolving water)
1.0 mg/L	(5.00 ± 0.01ml 0.01% solution + 495.0 ± 0.1 g dissolving water)

are now prepared for the quantitative determination by comparison.

For this purpose, the water is first weighed into a 600 mL glass beaker (high form) and then the polymer solution dosed into the water from a measuring pipette.

Stirring time for the dilution (finger agitator 300 ± 10 RPM): 15 ± 0.5 min.

Subsequently, 480 ± 2 mL of the solutions with defined prepared polymer residual concentrations are filled into the glass cylinders and the procedure is continued as described under 4.2.1. [2]

It is now possible to compare the levels of clear water, either just visually, or preferably to make a mark (e.g. with a felt tip pen) on each of the glass cylinders at the clear water level at 5 min intervals.

The test can then be evaluated in a graphical representation (see page 6). It can be seen that the unknown water sample has a (residual) polymer content of approx. 0.15 g/m³.

5. Detection limit

approx. 0.03 g polymer/m³.

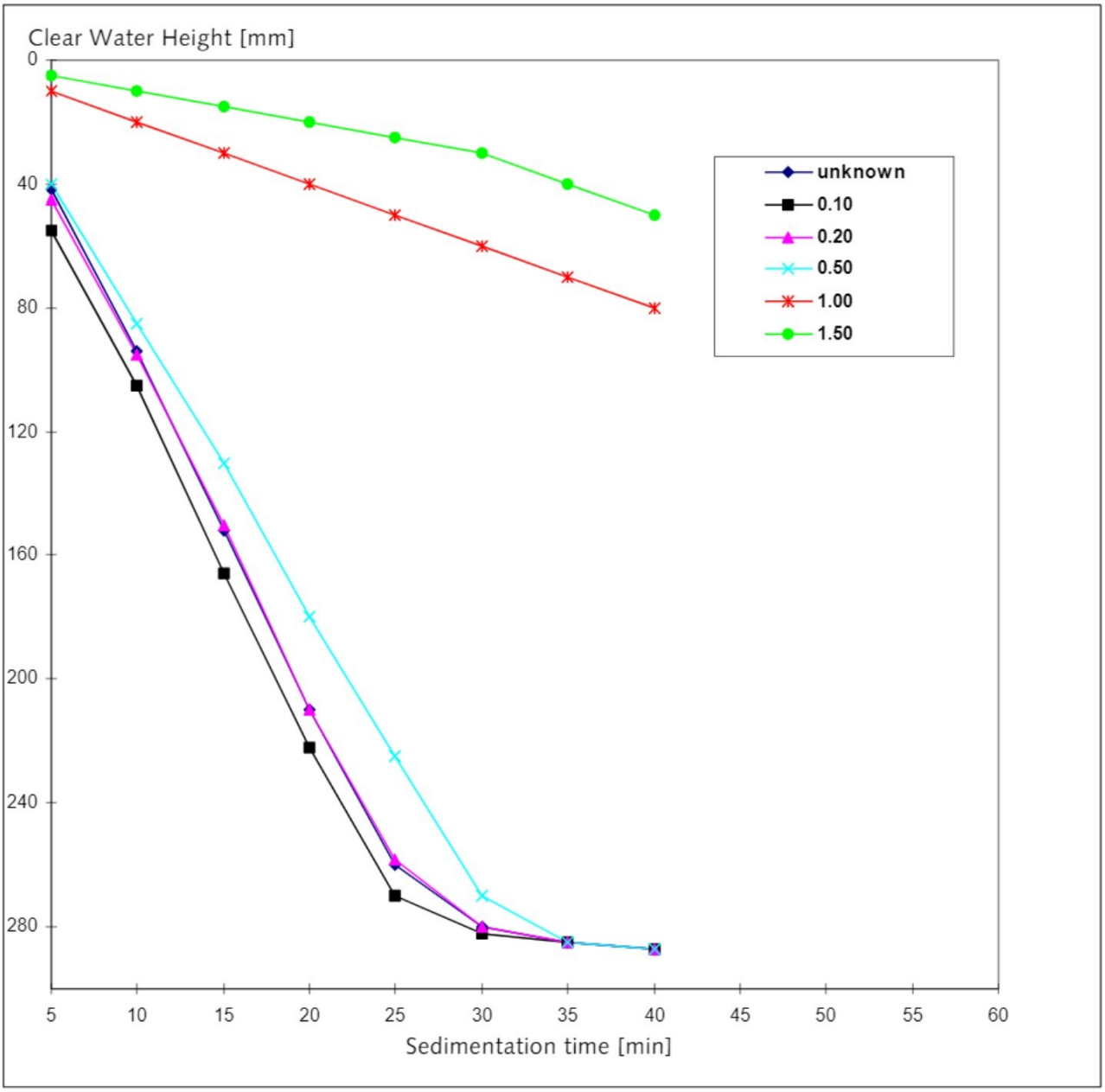
6. Literature

[redacted](1970)
"Determination of traces of polyacrylamide in water", gwf-Wasser/Abwasser 111 (5), pp 282-286.

[redacted](1978)
"Determination of small quantities of organic polymer flocculating agent", Scientific Journal of Dresden Technical University 27 (6), pp 1383–1387.

[2] To avoid confusion, a minor error in this method is mentioned:
The comparison concentrations have been prepared using a quantity of exactly 500 ml, but for the test only 480 mL are used (in order that the solid content in the 500 mL water sample is always the same after addition of the clay suspension (20 mL).
Therefore the actual polymer quantities are changed slightly, as follows:
0.1 mg/L = 0.096 mg/L
0.2 mg/L = 0.192 mg/L
0.4 mg/L = 0.384 mg/L
0.6 mg/L = 0.576 mg/L
1.0 mg/L = 0.960 mg/L

However, in order to avoid having to weigh out clay quantities to two decimals or to measure corresponding volumes in the test method, this small error in relation to the accuracy of the complete measurement method is acceptable.


Clear Water Height [mm]
0
40
80
120
160
200
240
280
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
Sedimentation time [min]
unknown
0.10
0.20
0.50
1.00
1.50

Bijlage 4 Bioaccumulatie van Latexverbindingen

"Für die Polymerdispersionen müsste wir die
Bioaccumulatiefactor wissen, haben wir aber zur zeit nicht. Man würde auch akzeptieren wenn wir ZB über molgewicht bestätigen könnten das diese polymeren eine Zellwand nicht passieren können.

Zur Bioakkumulation wird im EU-Technical Guidance Document (Draft 2002) folgendes gesagt

"Molecular Mass :
Certain classes of substances with a molecular mass greater than 700 are not readily taken up by fish,
because of possible steric hindrance at passage of gill membranes or cell membranes of respiratory
organs. These substances are unlikely to bioaccumulate significantly (regardless of the log Kow-value)."

Latex dispersionen haben im allgemeinen immer höhere Molekulargewichte, meist von mindestens mehreren tausend Dalton."

BASF
[redacted]17-03-2003 17:36

Bijlage 5 Vergunningtekst zelftoets

Overweging

Hulpstoffen
De aard en hoeveelheid van de toe te passen grond- en hulpstoffen kunnen aan frequente wijzigingen onderhevig zijn. Daarom is het niet goed mogelijk de aard en hoeveelheid van deze stoffen in een vergunning vast te leggen.
In plaats daarvan zullen in deze vergunning criteria voor het gebruik van nieuwe grond- en hulpstoffen worden opgenomen. Indien [naam bedrijf] nieuwe hulpstoffen wil gebruiken kan zij zelf aan de hand van door de leverancier te leveren informatie en deze criteria bepalen of het gebruik toegestaan is.

Sinds mei 2000 is de Algemene BeoordelingsMethodiek voor stoffen en preparaten (ABM) beschikbaar. Vanaf 1 augustus 2002 wordt van producenten en leveranciers verwacht dat zij informatie over de waterbezwaarlijkheid van hun producten aan de gebruikers leveren conform de ABM. Aan de vastgestelde water-bezwaarlijkheid is een saneringsinspanning gekoppeld (A, B of C) volgens het vigerende waterkwaliteitsbeleid.
De meest waterbezwaarlijke stoffen krijgen de saneringsinspanning overeenkomstig beste bestaande technieken/zwarte-lijststoffen (saneringsinspanning A). Binnen deze groep van meest waterbezwaarlijke stoffen komen stoffen voor die relatief minder waterbezwaarlijk zijn. De papier- en kartonindustrie maakt sinds jaar en dag gebruik van deze stoffen. Het betreft de stofgroepen polyelectrolieten en latexverbindingen. Onderzoek binnen de papierindustrie toont aan dat de wijze van gebruik van dit type stoffen en de werking van de biologische waterzuivering bepalend is voor de emissie. (zie rapport "Zelftoets gebruik grond- en hulpstoffen in de papierindustrie in het kader van de Wvo", ON-Rapport-2004-001). Van belang hierbij zijn de plaats van inzet van de stof in de waterkringloop, de mate van kringloopsluiting, de gebruikte hoeveelheden en de waterbezwaarlijkheid. Bij optimalisatie wordt voldaan aan stand der techniek en zijn de effecten op het oppervlaktewater nihil.

De waterkwaliteitsbeheerder wil in principe de zelftoets voor de stoffen met saneringsinspanning B of C toestaan en niet voor de stoffen met saneringsinspanning A. [naam bedrijf] kan de waterkwaliteitsbeheerder altijd verzoeken om toestemming voor het gebruik van een nieuwe grond- of hulpstof (uit de groep met saneringsinspanning A). Dit verzoek moet plaatsvinden via melding artikel 8.19 tweede lid van de Wet milieubeheer of een wijziging van de Wvo-vergunning.

Voor de stofgroepen polyelectrolieten en latexverbindingen uit deze groep maakt zij een uitzondering omdat [naam bedrijf] aangetoond heeft dat de wijze van gebruik en de getroffen maatregelen de emissie van deze stoffen voldoende beperkt.
Op grond van informatie behorende bij de aanvraag blijkt dat [naam bedrijf] voldoet aan de randvoorwaarden uit bovengenoemd document.

Bij het vaststellen van de criteria voor het gebruik van nieuwe grond- en hulpstoffen is bij de zelftoets rekening gehouden met:
1. de aanduiding van waterbezwaarlijkheid en de daaraan gekoppelde saneringsinspanning volgens de ABM
2. de specifieke lozingssituatie bij [naam bedrijf].

De waterkwaliteitsbeheerder kan zich op ieder moment via controle ter plaatse en via een door [naam bedrijf] bij te houden registratie op de hoogte stellen van de gebruikte stoffen.

Jaarlijks zal [naam bedrijf] in het eerste kwartaal, onder overlegging van de toetsing en de voor de toetsing gebruikte stofgegevens, rapporteren over de gebruikte grond- en hulpstoffen.

Vergunningvoorschriften

Gebruik hulpstoffen
[naam bedrijf] mag bij de fabricage geen gebruik maken van nieuwe grond- en hulpstoffen, voor zover deze in het te lozen afvalwater kunnen voorkomen, die de toets zoals opgenomen in bijlage .., niet doorstaan.

Rapportage hulpstoffen
Jaarlijks, uiterlijk 1 april, moet opgave gedaan worden aan de waterkwaliteitsbeheerder van de in het voorafgaande kalenderjaar gebruikte hulpstoffen.
De opgave dient te bevatten:
- de aard (naam) van de hulpstof;
- de hoeveelheid van de hulpstof.

Indien nieuwe hulpstoffen zijn ingezet moet de opgave vergezeld gaan van de resultaten van de toets uit bijlage .. en de daarbij gebruikte informatie over de hulpstof.

Bijlage

Beoordelingsmethodiek nieuw te gebruiken hulpstoffen, zelftoets

1. [naam bedrijf] mag gebruik maken van nieuwe hulpstoffen, voor zover deze in het te lozen afvalwater kunnen voorkomen, die volgens de ABM de saneringsinspanning B of C hebben gekregen of de stofgroepen polyelectrolieten en latexverbindingen betreffen *nadat* de volgende toets is doorstaan:

   de concentratie van de stof op het punt van lozing in de rivier mag op ieder moment niet meer bedragen dan 100* X LC50 ** / beoordelingsfactor.

   *100: de verdunning van het afvalwater door het langsstromende oppervlaktewater; voor de [naam oppervlaktewater] geldt een factor 100;
   **LC50: acute aquatische toxiciteit voor waterorganismen bepaald voor bacteriën, algen, kreeftachtigen en/of vissen.

   Voor deze toets is de volgende informatie nodig:
   - de gebruikte hoeveelheid van de hulpstof die op een bepaald moment bij de productie betrokken wordt;
   - de hoeveelheid van de hulpstof die achterblijft in het product, vaste afvalfase, etc. dus niet in het afvalwater komt (retentie);
   - het effect van de zuivering op de emissie (chemisch/fysisch en/of biologische afbraak);
   - de beoordelingsfactor uit onderstaande tabel:

Beschikbare informatie	Beoordelingsfactor
Laagste acute L(E)C 50 voor ten minste drie trofische niveaus (algen, bacteriën, kreeftachtigen of vissen)	100
Laagste acute L(E)C 50)	1.000

N.B.:
De retentie kan bepaald worden uit gegevens van andere gebruikers of aan de hand van de retentie van stoffen met een vergelijkbare werking.

2. In plaats van de toets uit het eerste lid zelf uit te voeren kan [naam bedrijf] de waterkwaliteitsbeheerder verzoeken de toets uit het eerste lid uit te voeren. [naam bedrijf] dient dan minimaal twee weken voorafgaand aan het mogelijk eerste gebruik een bericht aan de waterkwaliteitsbeheerder te sturen. Dit bericht dient te bevatten:
   - de gegevens van de nieuwe stof ter toetsing van de eigenschappen zoals in lid 1 en lid 2 opgenomen;
   - een beschrijving van het gebruik van de nieuwe stof;
   - een beschrijving van de getroffen maatregelen om de lozing van de schadelijke componenten te beperken en van het effect van die maatregelen op de lozing.

De stof mag slechts worden gebruikt nadat de toets is doorstaan.

Bepalingsmethoden acute toxiciteit.

a. voor vissen
   - Richtlijn 67/548/EEG Annex V, C.1
   - OECD 203
   - NEN 6504
   - ISO 7346

b. voor kreeftachtigen
   - Richtlijn 67/548/EEG Annex V, C.2
   - OECD 202
   - NEN 6501
   - ISO 6341

c. voor algen
   - Richtlijn 67/548/EEG Annex V, C.3
   - OECD 201
   - ISO 8692

d. voor bacteriën
   - OECD 209
   - NVN 6516
   - NEN en ISO 9509
   - ISO 10712
   - NEN en ISO 8192

Een wijziging in een normblad of voorschrift wordt automatisch van kracht 30 dagen nadat de wijziging door de waterkwaliteitsbeheerder ter kennis van de vergunninghouder is gebracht, tenzij binnen die termijn bij de waterkwaliteitsbeheerder schriftelijk bezwaar is aangetekend.

Bijlage 6 Begrippenlijst

Adro	Absoluut droog
Cationic demand Kationische lading	Getal dat aangeeft hoeveel meq/l van een standaard kationisch product (poly DadMac) nodig is om een anionische proceswater stroom te neutraliseren (vergelijk met alkaliniteit in zuur base titraties)
Consistentie	Vaste stof gehalte in proceswater
Doekwater Doorval water Zeefwater	"Filtraat" van papier of karton machine Het proceswater dat door de zeef van een papier of karton machine 'valt' of wordt geperst. Dit water wordt nadien weer hergebruikt als verdunningswater.
Duaal retentiesysteem	Systeem van retentie en ontwatering op een papiermachine waarbij gebruik gemaakt wordt van twee verschillende polyelectrolieten.
Fixeermiddel	Veelal een kationisch polymeer dat wordt gebruikt om de anionische lading van pulp te verlagen. Tevens wordt gedacht dat deze stoffen anionische stoorstoffen aan de papiervezel laten hechten, dit verklaart de naamgeving.
Ontwateringsmiddel	Chemische verbinding, veelal een kationisch polymeer of een bijv. anorganische aluminium zout verbinding, dat ervoor zorgt dat tijdens het productieproces de ontwatering wordt versneld
PE	Polyelectrolieten
PM	Papier Machine
Retentiemiddel	Chemische verbinding, veelal een kationisch polymeer of een bijv. anorganische aluminium zout verbinding, dat ervoor zorgt dat er zoveel mogelijk vezels, vulstoffen tijdens het productie proces in het papierblad terechtkomt
r.w.z.i.	Rioolwaterzuivering
VNP	Vereniging van Nederlandse Papier- en kartonfabrieken
Zeta potentiaal	Potentiaal meting dat aangeeft of een vezelstof positief of negatief geladen is. (vergelijk met de pH in zuur base reacties)