

Waterschap Limburg
t.a.v. het Dagelijks Bestuur
Postbus 2207
6040 CC Roermond

Datum	25.01.2022	Behandeld door	5.1.2e
Kenmerk	2022-WTW-IAZI0005	E-mailadres	5.1.2e @sitech.nl
Onderwerp	Onderbouwing indienen vertrouwelijke gegevens Rapportage DW1	Telefoonnummer	+31 (0)6 5.1.2e

Geachte heer/mevrouw,

Met uw schrijven, kenmerk 2020-D125315 van 18 december 2020, hebben wij de vergunning in het kader van de Waterwet ontvangen voor het verrichten van handelingen in een watersysteem. Het besluit is gedateerd 15 december 2020 onder nummer 2019-Z4532.

Volgens voorschrift 25, lid 6, dient Sitech middels een rapportage uiterlijk 4 weken aan te tonen dat conform lid 1 op 1 januari 2022 voldaan wordt aan de immissietoets voor de genoemde "drinkwater 1" stoffen. Middels bijgevoegde rapportage toont Sitech dit aan voor de in de rapportage genoemde stoffen. Voor de overige stoffen is reeds een wijzigingsaanvraag ingediend.

In de rapportage voor Drinkwater 1 stoffen voorschrift 25 lid 1 is een stof opgenomen met kenmerk Biopolymeer-1. Dit betreft een stof die in conditioneringsmiddelen in koelwerken en membraaninstallaties worden gebruikt. De samenstelling van "biopolymeren" in de producten heeft Sitech-IAZI onder strikte geheimhouding van de leverancier ontvangen. Derhalve moeten deze gegevens als strikt vertrouwelijke gegevens worden toegevoegd aan de aanvraag en als zodanig worden behandeld. Het verzoek is gericht op het vertrouwelijk houden van de productnamen met daaraan gekoppeld de samenstelling, chemische stofnamen en bijbehorende casnummers.

Hopende u voldoende te hebben geïnformeerd,

In afwachting van uw reactie.

Sitech Services,

5.1.2e

5.1.2e

Rapportage 'Drinkwater 1' stoffen die voldoen aan de immissietoets

1 Inleiding

In de vigerende vergunning met kenmerk 2020-D125315 van 18 december 2020 hebben in bijlage 4 veertien stoffen een resultaatsverplichting als "Drinkwater 1". Deze verplichting is in de vergunning opgenomen als voorschrift 25 lid 1: 'Stoffen die niet voldoen aan de immissietoets'. Dit betekent dat voor de lozing van deze veertien stoffen uiterlijk op 1 januari 2022 aangetoond dient te worden dat deze voldoen aan de immissietoets. Hierover dient uiterlijk vier weken na 1 januari 2022 aan het Waterschap Limburg gerapporteerd te worden, middels deze memo wordt invulling gegeven aan deze rapportageverplichting. In deze memo is beschreven van welke "Drinkwater 1" stoffen aangetoond kan worden dat deze aan de immissietoets voldoen. Van de stoffen die nog niet voldoen aan de immissietoets per 1 januari 2022, is een wijzigingsaanvraag ingediend.

2 Rapportage stoffen

Van de veertien stoffen met het label "Drinkwater 1" (DW1) uit bijlage 4 kan voor elf stoffen aangetoond worden dat deze voldoen aan de immissietoets. Waarbij opgemerkt dat de "stof" biopolymeren een mengsel is van twee biopolymeren waarvan één stof (biopolymeer-1 genoemd i.v.m. betrouwbaarheid) voldoet aan de immissietoets, deze stof is daarom aan deze rapportage toegevoegd waardoor in totaal over twaalf stoffen wordt gerapporteerd, zie bijlage A.

Voor negen stoffen zijn in 2020/2021 doelstofanalyses ontwikkeld met een voldoende lage detectiegrens om effluentconcentraties te bepalen die getoetst kunnen worden aan de ecologische en drinkwaternormen. De gemeten effluent concentraties zijn gebruikt voor het uitvoeren van de immissietoets, zie bijlage B. Van drie stoffen is geen doelstofanalyse mogelijk gebleken en zijn de effluent concentraties berekend. Onderstaand wordt een nadere toelichting gegeven voor enkele stoffen.

2.1 Cyanopropanalcyanohydrin en 3-pyrazolpropanalcyanohydrin

Voor de stoffen cyanopropanalcyanohydrin en 3-pyrazolpropanalcyanohydrin is ontwikkeling van een doelstofanalyse niet mogelijk gebleken omdat er geen zuivere standaard te verkrijgen c.q. te synthetiseren is, daarnaast blijken de stoffen ook instabiel te zijn. Naar de instabiliteit van deze stoffen is een literatuurstudie uitgevoerd en zijn metingen gedaan in het afvalwater bij de fabriek. Op basis van deze gegevens zijn evenwichtsconstanten berekend. Met deze constanten, de chemische reactievergelijking en bekende concentraties is de concentratie van de stoffen in het effluent van de IAZI berekend op <math><0,0004 \mu\text{g/l}</math> voor cyanopropanalcyanohydrin en <math><< 0,0014 \mu\text{g/l}</math> voor 3-pyrazolpropanalcyanohydrin. Een uitgebreide onderbouwing van de berekende getallen is gegeven in bijlage C.

2.2 ATMP/ATMP-zout

De stoffen nitrilotris(methylene)trisphosphonic acid (=ATMP; CAS# 6419-19-8) en nitrilotris(methylene)trisphosphonic acid, sodium salt (= ATMP-zout; Cas# 20592-85-2) zijn aanwezig in koelwaterconditioneringsproducten die gebruikt worden bij diverse fabrieken op de site Chemelot. Via de spui van de koelwerken komen deze twee stoffen in de IAZI terecht. Gestart is om ATMP/ATMP-zout op Chemelot uit te faseren waarbij de grootste reductie in 2022 is gepland waardoor de concentratie in het effluent steeds verder zal afnemen.

De stof ATMP (zuurvorm) zal in de IAZI bij een pH = 7,5-8 van het effluent, niet in de zuurvorm aanwezig zijn maar alleen in de zoutvorm. Voor ATMP-zout is een doelstofanalyse ontwikkeld die als reguliere analyse vanaf januari 2020 wordt uitgevoerd in weekmengmonsters. Aangezien de stof in het effluent alleen als zoutvorm aanwezig is, is ook getoetst met de normen van de zoutvorm.

2.3 Biopolymeren (biopolymeer-1)

Voor de stof Biopolymeer-1 is een wijzigingsaanvraag ingediend met betrekking tot de alerteringswaarde (van 4,4 naar 503 µg/l) en de drinkwaternorm (van signaleringsparameter 1 µg/l naar nieuwe indicatieve norm van 12000 µg/l zoals vermeld op de RIVM website). Op basis van de (berekende) effluentconcentratie en normen voldoet deze stof aan de immissietoets.

3 Evaluatie

Samenvattend kan gesteld worden dat de twaalf stoffen met het label "Drinkwater 1" zoals genoemd in bijlage A, voldoen aan de immissietoets voor ecologie (stap 1) en voldoen aan de drinkwatertoets (stap 7). Voor de volledigheid zijn de rekensheets bijgevoegd als bijlage D.

Bijlagen

- A. Overzicht twaalf DW1 stoffen: effluentconcentraties, normen en samenvatting immissietoetsen
- B. Analyseresultaten 2020/2021 van negen DW1 stoffen
- C. A. Varela, Omzetting van cyaanhydrines in het afvalwater, AN210092, Augustus 2021
- D. Rekensheets immissietoetsen

BIJLAGE A Overzicht twaalf DW1 stoffen: effluentconcentraties, normen en samenvatting immissietoetsen

Nr	Stofnaam	Cas-nummer(s)	Alerteringswaarde (µg/l)	ABM-Indeling	(i)Ecologische toetswaarde JG-MKE (µg/l)	(i)Drinkwater toetswaarde (µg/l)	Categorie benaming(en)	Herkomst	Analyse / Berekening	Detectiegrens (µg/l)	Aantal metingen 2020/2021 [n]	Gemiddelde effluent concentratie 2020/2021 (µg/l)	Immissietoets ECO - STAP 1a	Immissietoets DW - STAP 1b	Immissietoets ECO - STAP 3	Immissietoets ECO - STAP 4	Immissietoets DW - STAP 7
1	Cyanopropanalcyanohydrin	2478-49-1	318	B2	0,002	10,5	Drinkwater1	ACN/DAB	B	nvt	geen	<0,0004 *	voldoet	voldoet			voldoet
2	3-Pyrazolpropanalcyanohydrin	70688-29-8	372	A2	0,0024	1	Drinkwater1	ACN/DAB	B	nvt	geen	<<0,0014 *	voldoet	voldoet			voldoet
3	Biopolymeer-1 ¹⁾	1)	268	B4	1000	12000	Drinkwater1 en Eco normafleiding	Koelwaterconditionering	B	nvt	geen	503	voldoet	voldoet			voldoet
4	Cyanopropanal	3515-93-3	254	B3	5,25	0,88	Drinkwater1	ACN/DAB	A	<10	11	0 **	voldoet	voldoet			voldoet
5	Maleonitril	928-53-0	483	B4	107	1	Drinkwater1	ACN/DAB	A	<10	35	0 **	voldoet	voldoet			voldoet
6	3-Pyrazolpropanoic acid	89932-79-0	75	B3	3,9	1	Drinkwater1	ACN/DAB	A	<5	46	0,5	voldoet	voldoet			voldoet
7	3-Pyrazolpropanitrile	88393-88-8	232	A2	0,43	1	Drinkwater1	ACN/DAB	A	<5	46	0 **	voldoet	voldoet			voldoet
8	Cyclische di-meren	nb (003)	896	A3	9,96	1	Drinkwater1	Stanyl	A	<1	35	0 **	voldoet	voldoet			voldoet
9	nitrilotris(methylene)trifosforic acid (ATMP)	6419-19-8	27	B4	19,6	1	Drinkwater1	Koelwaterconditionering	zie ATMP zout				zie ATMP-zout				
10	nitrilotris(methylene)trifosforic acid, sodium salt (ATMP zout)	20592-85-2	427	B4	1600	2,1	Drinkwater1	Koelwaterconditionering	A	<2	94	33	voldoet	voldoet			voldoet
11	2-Propenoic acid/2-acylamido-2-methyl-1-propaansulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer [TRC23]	40623-75-4	457	B4	180	4400	Drinkwater1	Koelwaterconditionering	A	<20	9	0 **	voldoet	voldoet			voldoet
12	Reaction products of maleicanhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)	770734-90-4	47	B5	250	1200	Drinkwater1	Koelwaterconditionering	A	<1,5	95	146	voldoet	voldoet			voldoet

1) vertrouwelijke gegevens, naam en CAS nummer is bekend

* maximaal berekende waarden obv chemisch evenwicht (evenwichtskonstante en concentratie), zie ook bijlage C

** alle metingen beneden de detectiegrens, vlg's Volkert-Bakker rekenen met 0 µg/l

BIJLAGE B Analyseresultaten 2020/2021 negen DW1 stoffen

Component	Cyanopropanal	Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)	3-Pyrazolpropanoic acid	3-Pyrazolpropionitril	Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)	nitrilotris(methylene) trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)	2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)	Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)
	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
ABM stof	B3	B4	B3	A2	A3	B4	B4	B5
CAS nr	3515-93-3	928-53-0	89532-73-0	88393-88-8	nb (003)	20592-85-2	40623-75-4	770734-50-4
techniek			LC-MS-MS	LC-MS-MS		LC-MS-MS		LC-MS-MS
AFWA Stroom			effluent	effluent		effluent	effluent	effluent
frequentie			1x/week	1x/week		1x/week	1x/week	1x/week
Resultaten Q1 2020	week 1					29		62
	week 2					28		56
	week 3					24		47
	week 4					5		61
	week 5					5		59
	week 6					3		70
	week 7					4		70
	week 8					6		56
	week 9					5		82
	week 10							67
	week 11					6		32
	week 12					5		39
	week 13					3		36

	Component	Cyanopropanal	Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)	3-Pyrazolpropanoic acid	3-Pyrazolpropionitril	Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)	nitriilotris(methylene)]trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)	2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)	Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)
Resultaten Q2 2020	week 14						5		72
	week 15						12		150
	week 16						3		120
	week 17						7		99
	week 18						13		120
	week 19						5		98
	week 20						8		99
	week 21						9		200
	week 22						13		240
	week 23						32		200
	week 24						20		160
	week 25						17		150
Resultaten Q3 2020	week 26						20		130
	week 27						24		150
	week 28						30		150
	week 29						67		140
	week 30						85		240
	week 31						130		350
	week 32						150		330
	week 33						220		320
	week 34						100		170
	week 35						100		210
week 36						100		230	

	Component	Cyanopropanal	Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)	3-Pyrazolpropanoic acid	3-Pyrazolpropionitril	Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)	nitrilotris(methylene) trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)	2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)	Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)
	week 37						100		320
	week 38						100		320
	week 39						150		270
Resultaten Q4 2020	week 40						56		210
	week 41						98		180
	week 42						92		150
	week 43						65		160
	week 44						63		120
	week 45						76		86
	week 46						62		160
	week 47						76		130
	week 48						52		110
	week 49			< 5	< 5		43		95
	week 50			< 5	< 5		43		93
	week 51			< 5	< 5		18		85
	week 52			< 5	< 5		17		99
	week 53			< 5	< 5		19		170
	Resultaten Q1 2021	week 1			< 5	< 5		18	
week 2				< 5	< 5		16		94
week 3				< 5	< 5		16		110
week 4				< 5	< 5		22		100
week 5			< 10	< 5	< 5	< 1	21		52
week 6			< 10	< 5	< 5	< 1	11		33

	Component	Cyanopropanal	Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)		3-Pyrazolpropanoic acid		3-Pyrazolpropionitril		Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)		nitrilotris(methylene) trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)		2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)		Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)	
			(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)				
Resultaten Q2 2021	week 7		<	10	<	5	<	5	<	1		10		23		
	week 8		<	10	<	5	<	5	<	1		18		34		
	week 9		<	10		19	<	5	<	1		29		32		
	week 10		<	10	<	5	<	5	<	1		26		24		
	week 11		<	10	<	5	<	5	<	1		8		18		
	week 12		<	10	<	5	<	5	<	1		10		28		
	week 13		<	10	<	5	<	5	<	1		12		36		
	week 14		<	10	<	5	<	5	<	1		20		45		
	week 15		<	10	<	5	<	5	<	1		24		85		
	week 16		<	10	<	5	<	5	<	1		30		110		
	week 17		<	10	<	5	<	5	<	1		28		61		
	week 18		<	10	<	5	<	5	<	1		17		82		
	week 19		<	10	<	5	<	5	<	1		23		170		
week 20		<	10	<	5	<	5	<	1		28		220			
week 21		<	10	<	5	<	5	<	1		19		220			
week 22		<	10	<	5	<	5	<	1		11		310			
week 23		<	10	<	5	<	5	<	1		10		260			
week 24		<	10	<	5	<	5	<	1		15		160			
week 25		<	10	<	5	<	5	<	1		3		150			
week 26		<	10	<	5	<	5	<	1		10		170			
Resultaten	week 27		<	10	<	5	<	5	<	1		25		190		
	week 28		<	10	<	5	<	5	<	1		26		160		
	week 29	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		21		300	

	Component	Cyanopropanal		Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)		3-Pyrazolpropanoic acid		3-Pyrazolpropionitril		Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)		nitrilotris(methylene) trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)		2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)		Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)	
			(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)		(µg/l)
	week 30	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		22				260
	week 31	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		20				210
	week 32	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		14				240
	week 33	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		10				200
	week 34	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		14				190
	week 35	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		12	<	20		190
	week 36	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		13	<	20		230
	week 37	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		13	<	20		280
	week 38	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		11	<	20		130
	week 39	<	10	<	10	<	5	<	5	<	1		14	<	20		160
Resultaten Q4 2021	week 40					<	5	<	5				17	<	20		200
	week 41					<	5	<	5				8	<	20		280
	week 42												11	<	20		320
	week 43													<	20		
	week 44																
	week 45																
	week 46																
	week 47																
	week 48																
	week 49																
	week 50																
	week 51																
week 52																	

	Component	Cyanopropanal	Maleonitrile (Maleonitrile is calculated with the RF of fumaronitrile as no reference material is available for this compound)	3-Pyrazolpropanoic acid	3-Pyrazolpropionitril	Cyclic dimer of adipic acid and 1,4-diaminobutane (Cyclic dimer is calculated with the cyclic dimer of caprolactam)	nitrilotris(methylene)]trisphosphonic acid, sodium salt (ATMP zout)	2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid copolymer natriumzout met CAS nr 77019-71-7. Stof is beoordeeld als het acid copolymeer (TRC233)	Reaction products of maleic anhydride with sodium phosphinate and their sodium salts (PSO)
		(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)	(µg/l)
2021/2022	gemiddeld	0	0	0,5	0	0	33	0	146
	max	< 10	< 10	19	< 5	< 1	220	< 20	350
	min	< 10	< 10	< 5	< 5	< 1	3	< 20	18
	detectiegrens (dg)	< 10	< 10	< 5	< 5	< 1	< 1	< 20	< 1
	aantal metingen	11	35	46	46	35	94	9	95

Bij de blauwe cellen is de methodiek Volkert-Bakker toegepast om een rekenkundige waarde te bepalen bij een reeks met detectiegrens als waarde.

BIJLAGE C Omzetting van cyaanhydrines in het afvalwater



Document Anqore

Conversion of cyanohydrins is the wastewater Omzetting van cyaanhydrines in het afvalwater

Date
August 2021

Reference
AN210092

From
5.1.2e (AnQore)

To
5.1.2e (Sitech)
5.1.2e (Sitech)
5.1.2e (Woodplc)

CC

Review
5.1.2e (AnQore)
5.1.2e (AnQore)

Samenvatting

Elke cyaanhydrine is in evenwicht met de overeenkomstige carbonyl verbinding en HCN. Nu zijn er indicatieve ecologische normen die gelden voor oppervlaktewater voor de concentraties van 3-Cyanopropanalcyaanhydrine (CAS# 2478-49-1) en 3-Pyrazoolpropanalcyaanhydrine (CAS# 70688-29-8) in het IAZI-effluent, maar ze zijn zo laag voor deze twee cyaanhydrines dat hun concentratie niet kan worden gemeten op de vereiste niveaus (er is geen doelstofanalyse mogelijk vanwege het niet beschikbaarheid van zuivere standaarden; daarnaast is in de effluent matrix een detectiegrens in de orde van nano-g/L niet haalbaar voor deze stoffen); niettemin kunnen ze worden berekend door gebruik te maken van de evenwichtsconstante en de concentraties van HCN en de overeenkomstige carbonyl verbindingen, die kunnen worden gemeten.

De evenwichtsconstante voor het systeem van 3-Cyanopropanalcyaanhydrine, 3-Cyanopropanal en HCN is berekend en samen met de gemeten concentraties van deze laatste twee stoffen wordt de concentratie van het 3-Cyanopropanalcyaanhydrine gevonden. Deze concentratie ligt een factor 10 onder de grenswaarden van de eco- en drinkwater toetswaarden.

Evenzo zal, met hetzelfde mechanisme dat een rol speelt, ook de concentratie van 3-Pyrazoolpropanalcyaanhydrine in het IAZI-effluent ver onder de norm liggen.

	Concentratie in IAZI stroom [µg/L]	Indicatieve Eco toetswaarde (JG-MKE) [µg/L]	Indicatieve Drink water toetswaarde [µg/L]
3-Cyanopropanalcyaanhydrine	< 0,0004	0,002	10,5
3-Pyrazoolpropanalcyaanhydrine	<< 0,0014	0,0014	1 (signaleringsparemeter)



Summary

Any cyanohydrin is in equilibrium with its corresponding carbonyl compound and HCN.

Currently there are indicative ecological standards that apply to surface water for the concentrations of 3-Cyanopropanalcyanohydrin (CAS# 2478-49-1) and 3-Pyrazolepropanalcyanohydrin (CAS# 70688-29-8) in the IAZI effluent, but they are so low for these two cyanohydrins that their concentration cannot be measured at the required levels (no target substance analysis is possible due to the unavailability of pure standards; in addition, a detection limit of the order of nano-g/L in the effluent matrix is not feasible for these substances); nevertheless, they can be calculated by making use of the equilibrium constant and the concentrations of HCN and the corresponding carbonyl compounds, that could be measured.

The equilibrium constant for the system of 3-Cyanopropanalcyanohydrin, 3-Cyanopropanal and HCN has been calculated and together with the measured concentrations of these last two compounds, the concentration of the 3-Cyanopropanalcyanohydrin is found. This concentration is a factor 10 below the limits imposed by the eco- and drink water values.

Similarly, with the same mechanism playing a role, the concentration of 3-Pyrazolepropanalcyanohydrin in the IAZI effluent will be also far below the limits in the norm.

	Concentration in IAZI effluent [µg/L]	Indicative Eco target value (AA-QS) [µg/L]	Indicative Drinking water target value [µg/L]
3-Cyanopropanalcyanohydrin	< 0,0004	0,002	10,5
3-Pyrazolepropanalcyanohydrin	<< 0,0014	0,0014	1 (signal value)



1 Introduction

A cyanohydrin is an organic compound that contains both a cyanide and a hydroxy group on an aliphatic section of the molecule and it is the product of a base-catalyzed addition of hydrogen cyanide to the carbonyl group of an aldehyde or a ketone being this reaction reversible, see Figure 1.

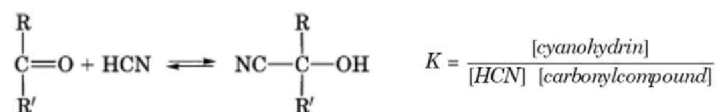


Figure 1. Carbonyl compound – cyanohydrin reversible reaction.¹

Then, being reversible, a cyanohydrin can obviously be also converted back into its basic constituents.

2 Breakage of cyanohydrins in waste water streams in the ACN plant: calculation of equilibrium constants

In the waste water streams of the acrylonitrile plant there is presence of cyanohydrins, their corresponding carbonyl compounds and hydrogen cyanide in a certain equilibrium.² Out of them, the 3-Cyanopropanalcyanohydrin and the 3-Pyrazolepropanalcyanohydrin are compounds whose discharge into the river Maas needs to comply with the “Immissietoets”. It is known that the microorganisms in the IAZI are breaking down free cyanides, forcing due to this removal of cyanide out of the media the reaction to the left (breakage of the cyanohydrins) as in Figure 1. Then, if the equilibrium constants K were known for such reactions, the residual concentration of cyanohydrins could be calculated.³

2.1 Calculation of the equilibrium constants K

Calculation 1. A sample of the feed to the Waste Water Column A was analyzed for cyanohydrins, related carbonyl compounds and free cyanide. The results can be seen in Table 1.

Table 1. Concentration of cyanohydrins, carbonyl compounds and free cyanide in a sample of the feed to the Waste Water Column A.⁴

	[mg/kg]
3-Cyanopropanalcyanohydrin	760
3-Pyrazolepropanalcyanohydrin	210
3-Cyanopropanal	400
3-Pyrazolepropanal	60
HCN	880

¹ Vollhardt, K. P. C. Organic Chemistry, Ed. W. H. Freeman & Co, New York, 1987.

² In the IAZI effluent the concentration of free cyanide is measured (see also Besluit watervergunning, 15 december 2020, where the norm is 18 µg/L for it) and, since very recently, the concentration of 3-Cyanopropanal (see Koolen, W. Report 2021-05-00172; validation of GC-MS for 3-Cyanopropanal and analysis of 6 IAZI effluents, all of them <10 µg/L). There are currently no methods available for the analysis of 3-Pyrazolepropanal.

³ To notice that there are no analytical methods available to determine concentrations of cyanohydrins as low as in the norm, in the order of magnitude of nano-g/kg (10⁻⁹ g/kg); then, they need to be calculated.

⁴ Koolen, W. Report 2021-01-00019.



With the data in Table 1, assuming the system to be at chemical equilibrium, the equilibrium constants can be calculated, with resulting values (see Appendix 1 for calculation):

$$K \text{ 3-Cyanopropanal/cyanohydrin} = 44 \text{ M}^{-1}$$

$$K \text{ 3-Pyrazolepropanal/cyanohydrin} = 88 \text{ M}^{-1}$$

Calculation 2. A sample of the discharge stream of the Waste Water Column A was taken and analyzed for cyanohydrins and related carbonyl compounds. A sample of the same stream was taken at the same plant capacity scenario and analyzed for free cyanide. The results can be seen in Table 2.

Table 2. Concentration of cyanohydrins, carbonyl compounds and free cyanide in a sample of the discharge of the Waste Water Column A.⁵

	mg/kg
3-Cyanopropanalcyanohydrin	10
3-Pyrazolepropanalcyanohydrin	2
3-Cyanopropanal	155
3-Pyrazolepropanal	10
HCN	31

With the data in Table 2, assuming also the system to be at chemical equilibrium, the equilibrium constants can be calculated, with resulting values (see Appendix 1 for calculation):

$$K \text{ 3-Cyanopropanal/cyanohydrin} = 42 \text{ M}^{-1}$$

$$K \text{ 3-Pyrazolepropanal/cyanohydrin} = 143 \text{ M}^{-1}$$

These data have been also searched in available open literature but unfortunately there could not be obtained for such specific compounds. Nevertheless, some equilibrium constants could be found for other aldehydes, ranging between 32 M^{-1} for a benzaldehyde and 476 M^{-1} for a propionaldehyde.⁶ Then, the values calculated above in both samples look to be very plausible and realistic.

3 Concentration of cyanohydrins in the IAZI effluent

3-Cyanopropanalcyanohydrin

In the effluent of the IAZI, there is a certain concentration of free cyanide measured ($<18 \mu\text{g/L} = 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ M}$),^{2,7} as well as for 3-Cyanopropanal ($<10 \mu\text{g/L} = < 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$).² Then, supposing the system in chemical equilibrium, the concentrations of free cyanide and the carbonyl compound will define the concentration of the corresponding cyanohydrin,³ that according to the K value calculated above (44 M^{-1}) will be:

⁵ a) Koolen, W. Report 2021-01-00019 for cyanohydrins and carbonyl compounds; b) sample 23185789 Intertek for free cyanide.

⁶ Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology, Ed John Wiley & sons.

⁷ $18 \mu\text{g/L}$ is the norm; usually the analysis shows lower, $\sim 10 \mu\text{g/L}$; this calculation is then conservative.



Calculated concentration in IAZI effluent [M]	Calculated concentration in IAZI effluent [$\mu\text{g/L}$]	Indicative Eco target value (AA-QS) ⁸ [$\mu\text{g/L}$]	Indicative Drinking water target value [$\mu\text{g/L}$]
$< 3,5 \cdot 10^{-12}$	$< 0,0004$	0,002	10,5

3-Pyrazolepropanalcyanohydrin

The concentrations of 3-Pyrazolepropanal and its cyanohydrin in the wastewater are much lower than the concentrations of 3-Cyanopropanal and its cyanohydrin. Then, with the same mechanisms playing a role, the concentration of 3-Pyrazolepropanalcyanohydrin in the IAZI effluent will be far below the 0,0014 $\mu\text{g/L}$ in the norm.

Calculated concentration in IAZI effluent [$\mu\text{g/L}$]	Indicative Eco target value (AA-QS) ⁸ [$\mu\text{g/L}$]	Drinking water signal value [$\mu\text{g/L}$]
$\ll 0,0014$	0,0014	1

⁸ AA-QS = Annual Average Environmental Quality Standard (long-term EQS).

**APPENDIX 1.****Calculation1**

MW		[mg/kg]
110	3-Cyanopropanal CH	760
151	3-Pyrazolepropanal CH	210
83	3-Cyanopropanal	400
124	3-Pyrazolepropanal	60
27	HCN	880
M [mol/L]	3-Cyanopropanal	0,004819
	3-Cyanopropanal CH	0,006909
	3-Pyrazolepropanal	0,000484
	3-Pyrazolepropanal CH	0,001391
	HCN	0,032593
1/M	K 3-Cyanopropanal	44
	K 3-Pyrazolepropanal	88

Calculation 2

MW		mg/kg
110	3-Cyanopropanal CH	10
151	3-Pyrazolepropanal CH	2
83	3-Cyanopropanal	155
124	3-Pyrazolepropanal	10
27	HCN	31
M [mol/L]	3-Cyanopropanal	0,00187
	3-Cyanopropanal CH	9,1E-05
	3-Pyrazolpropanal	8,1E-05
	3-Pyrazolpropanal CH	1,3E-05
	HCN	0,00115
1/M	K 3-Cyanopropanal	42
	K 3-Pyrazolepropanal	143

BIJLAGE D1 Rekensheet immissietoets Qmax-JG

RESULTATENBLAD IMMISSIE TOETS O.B.V. VERDUNNINGSFACTOREN UIT WEBAPPLICATIE IMMISSIE TOETS

Resultaten van Immissie toets:
 dimensies watersysteem: (breedte en diepte) en Q_{99} lage afvoer en lozingsdebiet

Resultaten van immissietoets:
 mengfactoren op X_{mac} en χ_i 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 corrigeren voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**

Geef zwevend stof concentratie van oppervlaktewater [$\mu\text{g/l}$] **12682.00**

aangegeven afvoer in kolom G

Legen invoer immissietoets

Verdunnings-factor XL 600 [m] **4.1304**
 berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringpunt X_{mac} 15 [m] **2.1348**
158

invoer				invoer				resultaten immissietoets (mengzone)				resultaat beschermde gebieden		beoordeling op waterlichaamniveau		overall oordeel										
Geolocade stof	Kp (alleen van belang bij aan zw-stof adsorbende stoffen)	F-verdunning op afst. L	F-verdunning op afst. X_{mac}	F-volledig mon-punt	Effluent-concentratie [$\mu\text{g/l}$]	Natuurlijke C _{achtergrond} [$\mu\text{g/l}$]	C _{achtergrond} [$\mu\text{g/l}$]	eenheid waarin MKN is vastgesteld	Waarde MKN **)	norm voor normtoets [$\mu\text{g/l}$] ***)	meet-nauwkeurigheid *)	MAC [$\mu\text{g/l}$]	C-X _{mac} > MAC?	ΔC_L (rand-zone) [$\mu\text{g/l}$]	ΔC_L /MKN [%]	C _L [$\mu\text{g/l}$]	Resultaat van immissietoets	geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [$\mu\text{g/l}$]	Concentratie ter beschermde gebied [$\mu\text{g/l}$]	drinkwater-norm [$\mu\text{g/l}$]	oordeel beschermde gebieden	C-monitorings-punt [$\mu\text{g/l}$]	C-mon > MKN?	ΔC -mon > meet-nauwkeurigheid?	Resultaat van toetsing aan principe van geen achteruitgang (KRW)	overall oordeel
Cyanopropanalcyanohydrin	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,002	0,002	0,001	0,129	NEE	0,000	4,84%	0,00	VOLDOET	0,000	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET	
3-Pyrazolpropanalcyanohydrin	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,0014	0,0014	0,0001	0,232	NEE	0,000	2,41%	0,00	VOLDOET	0,000	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET	
Cyanopropanal	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	5,25	5,25	0,01	48	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET	0,000	0,000	0,98	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET	
Maleonitril	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	107	107	1	1070	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET	0,000	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET	
3-Pyrazolpropionacid	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	3,9	3,9	0,1	39	NEE	0,121	3,10%	0,12	VOLDOET	0,033	1	voldoet	0,003	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
3-Pyrazolpropionitril	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,43	0,43	0,01	4,31	NEE	0,000	0,01%	0,00	VOLDOET	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
Cyclische di-treten	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	9,96	9,96	0,01	99,6	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
nitrioltris(methylene)trifosforic acid, s	4	2,13	158,86	33,00			$\mu\text{g/l}$	1600	1600	100	1600	NEE	7,989	0,50%	7,99	VOLDOET	2,159	2,1	voldoet niet	0,208	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-	4	2,13	158,86	0,00			$\mu\text{g/l}$	180	180	10	2950	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET	0,000	1	voldoet	0,000	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
Reaction products of maleic anhydride with	4	2,13	158,86	146,00			$\mu\text{g/l}$	250	250	10	1000	NEE	35,347	14,14%	35,35	VOLDOET NIET	3,55	1200	voldoet	0,919	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		
Biopolymer-1	4	2,13	158,86	603,00			$\mu\text{g/l}$	1000	1000	100	4000	NEE	121,779	12,18%	121,78	VOLDOET NIET	32,91	12000	voldoet	3,166	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET		

Deze rekensheet is bedoeld vanaf stap 3 in de immissietoets, er wordt geen rekening gehouden met de eerste twee stappen. Indien voldaan wordt aan stap 1 van de immissietoets ($C_{effluent} < MKN$ en drinkwaternorm) is verdere toetsing niet nodig, dit betekent dat in de tabel onterecht rode cellen staan met "VOLDOET NIET". Voor de volledigheid (effluent concentraties, debieten, normen) is deze rekentool aan de rapportage toegevoegd.

BIJLAGE D2 Rekensheet immissietoets Qgem-JG

RESULTATENBLAD IMMISSIE TOETS O.B.V. VERDUNNINGSFACTOREN UIT WEBAPPLICATIE IMMISSIE TOETS

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

Resultaten van immissietoets:
 mengfactoren op X_{mac} en χ_i 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 corrigeren voor natuurlijke achtergrondconc. ? **ja**

Geef zwevend stof concentratie van oppervlaktewater [$\mu\text{g/l}$] **12682,00**

aangegeven afvoer in kolom G

LEGEN INVOER IMMISSIE TOETS

dimensies watersysteem:
 breedte (m) 60
 diepte (m) 0,83
 afvoer (m³/s) 90-percentiel lage afvoer: 20
 gemiddelde afvoer (m³/s) ter hoogte van monitoringpunt: 221
 lozingsdebiet (m³/s): 0,95
 Type lozing: **bestaand**
 Is er benedenstrooms sparke van beschermde gebieden (drinkwater, zwemwater, natura 2000, schelpdierwater of overgangswater) ? **ja**
 Geef verdunningsfactor ter hoogte van drinkwaterinnamepunt: 22

Verdunnings-factor XL 600 [m] **4.1304**
 berekende mengfactor (volledige menging) op monitoringpunt X_{mac} 15 [m] **2.1348**
234

Invoer	Invoer				resultaten immissietoets (mengzone)										resultaat beschermde gebieden		beoordeling op waterlichaamniveau			overall oordeel							
	Kp (alleen van belang bij aan zw-stof adsorbende stoffen)	F-verdunning op afst. L	F-verdunning op afst. X _{mac}	F-volledig mon-punt	Effluent-concentratie [$\mu\text{g/l}$]	Natuurlijke C _{achtergrond} [$\mu\text{g/l}$]	C _{achtergrond} [$\mu\text{g/l}$]	eenheid waarin MKN is vastgesteld	Waarde MKN **)	norm voor normtoets [$\mu\text{g/l}$] ***)	meet-nauwkeurigheid *)	MAC [$\mu\text{g/l}$]	C-X _{mac} > MAC?	ΔC_i (rand-zone) [$\mu\text{g/l}$]	ΔC_i /MKN [%]	C _L [$\mu\text{g/l}$]	Resultaat van immissietoets	geef achtergrondconcentratie ter hoogte van drinkwaterinnamepunt [$\mu\text{g/l}$]	Concentratie ter beschermde gebied [$\mu\text{g/l}$]		drinkwater-norm [$\mu\text{g/l}$]	oordeel beschermde gebieden	C-monitorings-punt [$\mu\text{g/l}$]	C-mon > MKN?	ΔC -mon > meet-nauwkeurigheid?	Resultaat van toetsing aan principe van achteruitgang (KRW)	overall oordeel
Zwevend stof	1	4,13	2,13	233,63	40306,00		12682									19353,30	VOLDOET	12682,00	13915,27	10,5	voldoet	12780,297	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
Cyanopropanalcyanohydrin	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,002	0,002	0,001	0,129	NEE	0,000	4,84%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
3-Pyrazolpropanalcyanohydrin	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,0014	0,0014	0,0001	0,232	NEE	0,000	2,07%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
Cyanopropanal	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	5,25	5,25	0,01	48	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
Maleonitril	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	107	107	1	1070	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
3-Pyrazolpropionacid	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	3,9	3,9	0,1	39	NEE	0,121	3,10%	0,12	VOLDOET		0,023	1	10,5	voldoet	0,002	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
3-Pyrazolpropionitril	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	0,43	0,43	0,01	4,31	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
Cyclische di-treten	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	9,96	9,96	0,01	99,6	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
nitritotris(methylene)triphosphonic acid, s	4	2,13	233,63	33,00			$\mu\text{g/l}$	1600	1600	100	1600	NEE	7,989	0,50%	7,99	VOLDOET		1,496	2,1	10,5	voldoet	0,141	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
2-Propenoic acid/2-acrylamido-2-methyl-1-	4	2,13	233,63	0,00			$\mu\text{g/l}$	180	180	10	2950	NEE	0,000	0,00%	0,00	VOLDOET		0,000	0,000	10,5	voldoet	0,000	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET
Reaction products of maleic anhydride with	4	2,13	233,63	146,00			$\mu\text{g/l}$	250	250	10	1000	NEE	35,347	14,14%	35,35	VOLDOET NIET		0,62	1200	10,5	voldoet	0,625	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET NIET
Biopolymer-1	4	2,13	233,63	603,00			$\mu\text{g/l}$	1000	1000	100	4000	NEE	121,779	12,18%	121,78	VOLDOET NIET		22,81	12000	10,5	voldoet	2,153	NEE	NEE	NEE	VOLDOET	VOLDOET NIET

In de rekensheet is voor 3-Pyrazolpropanalcyanohydrin de getalswaarde 0,0014 ingevuld, in de memo is aangegeven dat de waarde << 0,0014 $\mu\text{g/l}$ is.

Deze rekensheet is bedoeld vanaf stap 3 in de immissietoets, er wordt geen rekening gehouden met de eerste twee stappen. Indien voldaan wordt aan stap 1 van de immissietoets ($C_{\text{effluent}} < \text{MKN}$ en drinkwaternorm) is verdere toetsing niet nodig, dit betekent dat in de tabel onterecht rode cellen staan met "VOLDOET NIET". Voor de volledigheid (effluent concentraties, debieten, normen) is deze rekentool aan de rapportage toegevoegd.