
Möglichkeiten zur Einstufung von Schlacken als (nicht-) gefährlicher Abfall

Dr. Ragnar Warnecke, GKS

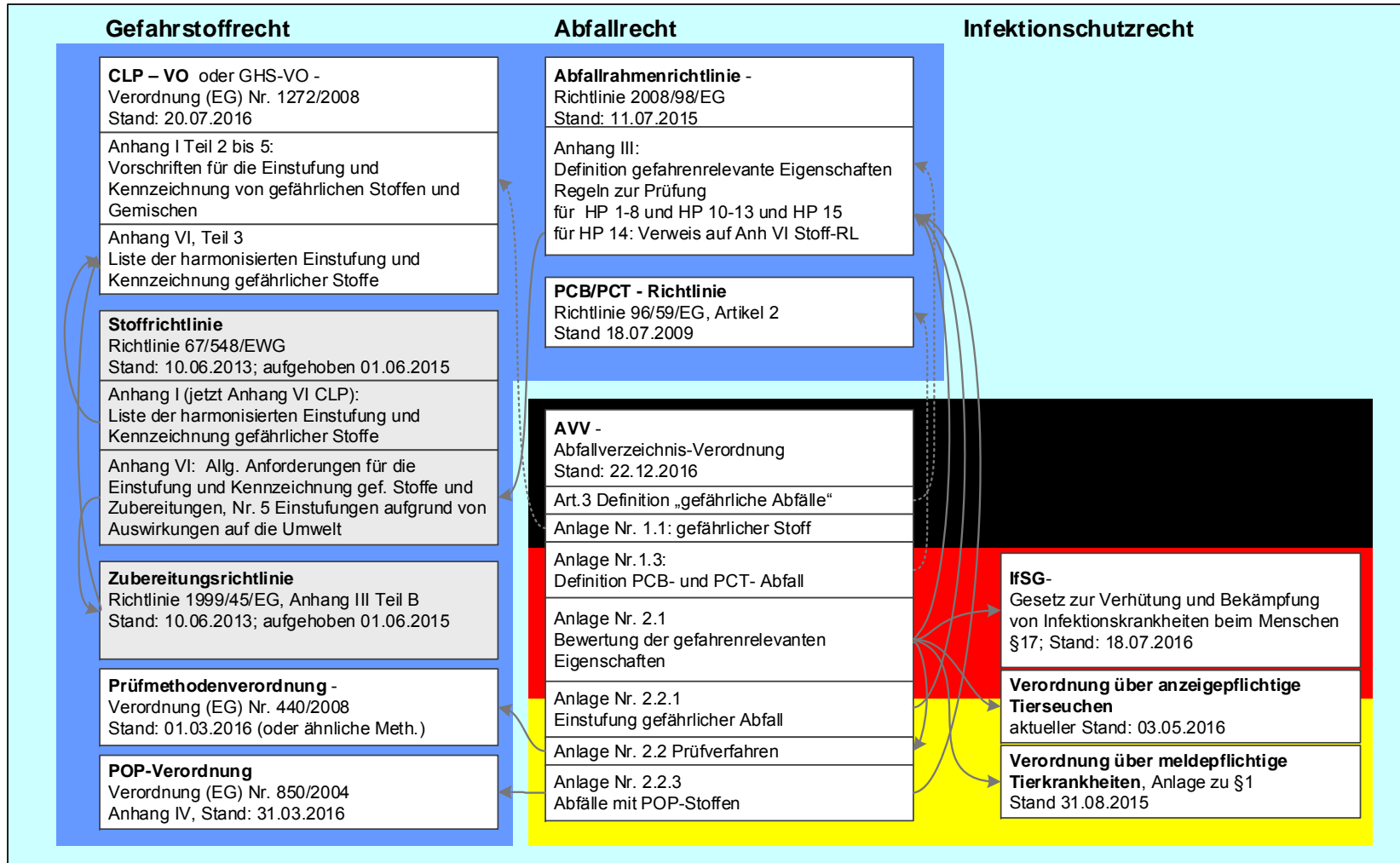
Hermann Nordsieck, bifa

Prof. Rüdiger Deike, Univ. Duisburg-Essen

Dominik Ebert, Univ. Duisburg-Essen

Bartosz Smaha, Univ. Duisburg-Essen

Rechtliche Grundlagen



HP-Kriterien

H-Kriterium	Bezeichnung	H-Kriterium	Bezeichnung
HP 1	explosiv	<u>HP 9</u>	<u>infektiös*</u>
HP 2	brandfördernd	HP 10	reproduktionstoxisch
HP 3	entzündbar	HP 11	mutagen
HP 4	reizend	HP 12	Freisetzung eines akut toxischen Gases
HP 5	Zielorgantoxizität (STOT) Aspirationsgefahr	HP 13	sensibilisierend
HP 6	akute Toxizität	<u>HP 14</u>	<u>ökotoxisch**</u>
HP 7	karzinogen	HP 15	Abfall, der eine der o.g. Eigenschaften entwickeln kann, die der ursprüngliche Abfall nicht unmittelbar aufweist.
HP 8	ätzend		

H-Kriterien in „schwarz“: Konkretisierung in Anhang III ARRL, in „rot“: nicht konkretisiert:

* national klären ** keine EU-Kriterien für Boden und Grundwasser → Erlasse ...

Elemente und Stoffe

- über 1000 Verbindungen legal definiert (CLP-VO)
- darin 54 chemische Elemente – das halbe Periodensystem

Element		CLP-VO	AW	CEWEP	Element		CLP-VO	AW	CEWEP	Element		CLP-VO	AW	CEWEP
Aluminium	Al	X		√	Indium	In	X			Silicium	Si	X		√
Antimon	Sb	X	X	√	Iod	I	X			Strontium	Sr	X		√
Arsen	As	X	X	√	Kalium	K	X		√	Tantal	Ta	X	X	
Barium	Ba	X		√	Kupfer	Cu	X	X	√	Tellur	Te	X	X	√
Beryllium	Be	X		√	Lithium	Li	X		√	Thallium	Tl	X	X	√
Bismut	Bi			√	Magnesium	Mg	X		√	Titan	Ti	X	X	√
Blei	Pb	X	X	√	Mangan	Mn	X	X	√	Uran	U	X		
Bor	B	X		√	Molybdän	Mo		X	√	Vanadium	V	X	X	√
Brom	Br	X		√	Natrium	Na	X		√	Wolfram	W	X	X	
Cadmium	Cd	X	X	√	Nickel	Ni	X	X	√	Yttrium	Y	X	X	
Calcium	Ca	X		√	Niob	Nb	X	X		Zink	Zn	X	X	√
Chlor	Cl	X		√	Osmium	Os	X			Zinn	Sn	X	X	√
Chrom	Cr (nicht Cr \	X	X	√	Palladium	Pd	X			Zirconium	Zr	X	X	
Chrom VI	Cr VI	X	X	√	Phosphor	P	X		√					
Cobalt	Co	X	X	√	Platin	Pt	X			Ion				
Eisen	Fe	X	X	√	Quecksilber	Hg	X	X	√	Ammonium	NH3/NH4+	X		√
Fluor	F	X		√	Sauerstoff	O	X			Cyanid	CN	X		√
Gadolinium	Gd	X			Scandium	Sc	X	X		Nitrat	NO3-			√
Gallium	Ga	X			Schwefel	S	X		√	Nitrit	NO2-			√
Hafnium	Hf	X	X		Selen	Se	X	X	√					
Holmium	H	X			Silber	Ag	X		√					

HP-Kriterien: HP1 bis HP13 und HP15

Beispiel H6 aus AbfRahmenRiLi-2008-98

HP 6 „akute Toxizität“: Abfall, der nach oraler, dermaler oder Inhalationsexposition akute toxische Wirkungen verursachen kann.

Erreicht oder überschreitet die Summe der Konzentrationen aller in einem Abfall enthaltenen Stoffe, denen ein Gefahrenklasse- und Gefahrenkategorie-Code „akut toxisch“ sowie ein Gefahrenhinweiscode der Tabelle 5 zugeordnet ist, die in dieser Tabelle angegebene Schwelle, so ist der Abfall nach HP 6 als gefährlich einzustufen. Enthält ein Abfall mehr als einen als akut toxisch eingestuftem Stoff, so ist die Summe der Konzentrationen nur für Stoffe innerhalb derselben Gefahrenkategorie erforderlich.

Für die Berücksichtigung in einer Beurteilung gelten die folgenden Berücksichtigungsgrenzwerte:

- für akute Toxizität 1, 2 oder 3 (H300, H310, H330, H301, H311, H331): 0,1 %;
- für akute Toxizität 4 (H302, H312, H332): 1 %.

Tabelle 5: Gefahrenklasse- und Gefahrenkategorie-Code und Codierung der Gefahrenhinweise für Abfallkomponenten und die entsprechenden Konzentrationsgrenzen für die Einstufung von Abfällen als gefährlich nach HP 6

(¹) Die kinematische Viskosität ist nur für Flüssigkeiten zu bestimmen.

HP-Kriterien: HP1 bis HP13 und HP15


Beispiel HP6 aus AbfRahmenRiLi-2008-98

Gefahrenklasse- und Gefahrenkategorie-Code	Codierung der Gefahrenhinweise	Konzentrationsgrenze
Akut Tox.1 (Oral)	H300	0,1 %
Akut Tox. 2 (Oral)	H300	0,25 %
Akut Tox. 3 (Oral)	H301	5 %
Akut Tox. 4 (Oral)	H302	25 %
Akut Tox.1 (Dermal)	H310	0,25 %
Akut Tox.2 (Dermal)	H310	2,5 %
Akut Tox. 3 (Dermal)	H311	15 %
Akut Tox. 4 (Dermal)	H312	55 %
Akut Tox. 1 (Inhal.)	H330	0,1 %
Akut Tox.2 (Inhal.)	H330	0,5 %
Akut Tox. 3 (Inhal.)	H331	3,5 %
Akut Tox. 4 (Inhal.)	H332	22,5 %

HP-Kriterien aus CLP-Verordnung

(EU-CLP-VO-EU2008-1272-Stand 2017)

▼ M1

Index-Nr.	Internationale chemische Bezeichnung	EG-Nr.	CAS-Nr.	Einstufung	Kennzeichnung	Konzentrationsgrenzen	Anmerkungen
028-055-00-6	nickel(II) sulfite; [1] nickel tellurium trioxide; [2] nickel tellurium tetraoxide; [3] molybdenum nickel hydroxide oxide phosphate [4]	231-827-7 [1] 239-967-0 [2] 239-974-9 [3] 268-585-7 [4]	7757-95-1 [1] 15851-52-2 [2] 15852-21-8 [3] 68130-36-9 [4]	Carc. Cat. 1; R49 T; R48/23 R42/43 N; R50-53	T; N R: 49-42/43-48/23-50/53 S: 53-45-60-61		E ► <u>M2</u> — ◀
028-056-00-1	nickel boride (NiB); [1] dinickel boride; [2] trinickel boride; [3] nickel boride; [4] dinickel silicide; [5] nickel disilicide; [6] dinickel phosphide; [7] nickel boron phosphide [8]	234-493-0 [1] 234-494-6 [2] 234-495-1 [3] 235-723-2 [4] 235-033-1 [5] 235-379-3 [6] 234-828-0 [7] - [8]	12007-00-0 [1] 12007-01-1 [2] 12007-02-2 [3] 12619-90-8 [4] 12059-14-2 [5] 12201-89-7 [6] 12035-64-2 [7] 65229-23-4 [8]	Carc. Cat. 1; R49 T; R48/23 R43 N; R50-53	T; N R: 49-43-48/23-50/53 S: 53-45-60-61		E ► <u>M2</u> — ◀
028-057-00-7	dialuminium nickel tetraoxide; [1] nickel titanium trioxide; [2] nickel titanium oxide; [3] nickel divanadium hexaoxide; [4] cobalt dimolybdenum nickel octaoxide; [5] nickel zirkonium trioxide; [6] molybdenum nickel tetraoxide; [7] nickel tungsten tetraoxide; [8] olivine, nickel green; [9] lithium nickel dioxide; [10] molybdenum nickel oxide; [11]	234-454-8 [1] 234-825-4 [2] 235-752-0 [3] 257-970-5 [4] 268-169-5 [5] 274-755-1 [6] 238-034-5 [7] 238-032-4 [8] 271-112-7 [9] - [10] - [11]	12004-35-2 [1] 12035-39-1 [2] 12653-76-8 [3] 52502-12-2 [4] 68016-03-5 [5] 70692-93-2 [6] 14177-55-0 [7] 14177-51-6 [8] 68515-84-4 [9] 12031-65-1 [10] 12673-58-4 [11]	Carc. Cat. 1; R49 T; R48/23 R43	T R: 49-43-48/23 S: 53-45		E ► <u>M2</u> — ◀
028-058-00-2	cobalt lithium nickel oxide	442-750-5	—	Carc. Cat. 1; R49 T+; R26 T; R48/23 R43 N; R50-53	T+; N R: 49-26-43-48/23-50/53 S: 53-45-60-61		E
▼ <u>B</u> 	029-001-00-4 copper chloride; copper (I) chloride; cuprous chloride	231-842-9	7758-89-6	Xn; R22 N; R50-53	Xn; N R: 22-50/53 S: (2-)22-60-61		

02008R1272 — DE — 01.01.2017 — 008.001 — 1464

HP-Kriterien: HP14 (aus „Stoffliste“ = EU2001-RL67-548Anh. 1)

Kupferchlorid	029-001-00-4 231-842-9 7758-89-6	Xn; R22 N; R50-53	Symb.: Xn,N R: 22-50/53 S: (2-)22-60-61			25_rev
---------------	--	----------------------	---	--	--	--------

Stoffidentität		Stoff		Zubereitungen		ATP
Bezeichnung	Index-Nr. EG-Nr. CAS-Nr.	Einstufung	Kennzeichnung	Konzentrations- grenzen	Einstufung/ Kennzeichnung	
Kupfer(II)methansulfonat	029-008-00-2 405-400-2 54253-62-2	Xn; R22 Xi; R41 N; R50-53	Symb.: Xn,N R: 22-41-50/53 S: (2-)26-36/37/39-60-61			
Kupfer (I)-oxid Siehe: Dikupferoxid						
Kupfersulfat	029-004-00-0 231-847-6 7758-98-7	Xn; R22 Xi; R36/38 N; R50-53	Symb.: Xn,N R: 22-36/38-50/53 S: (2-)22-60-61			25_rev

Relevanz der Aschebestandteile

Gruppierung ist möglich:

- Hauptkomponenten, i.d.R. nicht einstufigsrelevant (Al, Ca, Si, Mg, K, Na, O...)
- „Exoten“ (Gd, Ga, Hf, Ho, In, Nb....)
- Toxische Elemente, die im Siedlungsabfall keine Rolle spielen (Be, Se, Te...)
- Toxische Elemente, die mengenmäßig kaum relevant sind, aber wichtig sind (As, Sb, Cd, Cr(VI), Co, Hg...)

- Toxische Elemente, die mengenmäßig relevant sind:
 - Blei 0,1% bis über 0,4 %
 - Kupfer 0,2 % bis über 1 %
 - Nickel 0,02 bis über 0,05 %
 - Zink 0,3 % bis über 0,6 %

Relevanz der Aschebestandteile

- Ausschluss von Einzelverbindungen aufgrund des Prozesses der Abfallentstehung
 - Toxische organische Stoffe auszuschließen wegen der thermischen Vorbehandlung (Ausnahme: PAK, PCDD/PCDF als Produkte unvollständiger Verbrennung)
 - Bildung schwerlöslicher Schwermetallverbindungen (Hydroxide, Salze)
Nassentascher → geringe Bioverfügbarkeit, keine „besonders hohe aquatische Toxizität“
- Metallische Anteile müssen nicht berücksichtigt werden

Abfallverzeichnis-VO, Einleitung, Nummer 2.2.4

2.2.4 Die in Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG festgelegten Konzentrationsgrenzwerte gelten für reine Metalllegierungen in massiver Form nur dann, sofern diese durch gefährliche Stoffe verunreinigt sind.

- Sofern nicht selbst als gefährlich eingestuft oder mit Gefahrstoffen verunreinigt
- gilt auch für Legierungen (Messing, Cr-Ni-Legierungen, Pb in Weichlot)
- relevante metallische Anteile bei
 - Kupfer (rein und Legierung),
 - Zink (rein und Legierung)
 - Nickel, Chrom (Legierungen);
 - eingeschränkt: Blei (rein: nicht als Pulver vorliegend, Pb-haltige Lote)

Relevanz der Aschebestandteile

- Chemisch gebundene Anteile von Metallen müssen „Stoffen“ zugeordnet werden
 - Begründung der Auswahl bzw. Zuordnung ist erforderlich
→ ggf. Nachweis, sonst Plausibilität
 - ist der Stoff im Siedlungsabfall zu erwarten oder Entstehung wahrscheinlich?
→ Thermodynamik, Reaktionskinetik, wechselnde Bedingungen bei der Abfallentstehung
 - Massenanteil des dem Element zugeordneten Stoffs ist größer als der Gehalt des Elements (Molekulargewicht der angenommenen oder nachgewiesenen Verbindung)
 - im Zweifel: Vorsorgeprinzip zu berücksichtigen

→ Expertenwissen ist erforderlich

--> Hinweis zu Zink und Kupfer:

Auch Abfallschlüssel 10 05 01 (Schlacken aus der Zinkverhüttung) und 10 05 11 (Krätze und Abschaum aus der Zinkschmelze) sind nicht gefährliche Abfälle!

Bei Kupfer sind das ASN 10 06 01 und 10 06 02.

Sowohl bei Zink als auch bei Kupfer ist davon auszugehen, dass die Abfälle außer dem Metall auch das Oxid enthalten

Relevanz der HP-Kriterien

- AbfRahmenRL: Rechenregeln nach den Konzentrationen von Gefahrstoffen

Grenzen abhängig von der Schwere der Folgen einer Exposition, berücksichtigen die Expositionswahrscheinlichkeit

→ Angelehnt an Gefahrstoffrecht, aber weniger „scharf“

- Kritische gefahrenrelevante Eigenschaften

- Studie ECN:

- 95. Perzentilwerte aus umfangreicher Datenbasis
- Verschiedene Vorschläge zur Berechnung von Prüfwerten für HP 14 (Umweltgefährdung) untersucht

→ Reproduktionstoxizität (HP 10) nicht immer auszuschließen

→ Umwelttoxizität (HP 14) je nach Berechnungsmethode schwer einzuhalten (Summe der Konzentrationen einzelner Stoffe)

- Kritische Elemente für HP 14:

- Kupfer
- Zink
- Blei

Datengrundlage

- Bewertung erfolgt nach Gehalten in der Roh-Rostasche
- Analysenwerte (i.d.R.) bezogen auf
Trockensubstanz der Analysenprobe
≠ Frischmasse der Grundgesamtheit!

→ Wassergehalt?

→ Masseverluste bei Probenvorbereitung?

→ Masseverluste bei Probenahme?

→ Einfluss von Probenahme (PN98) und Probenvorbereitung?

Datengrundlage



Roh-Rostasche



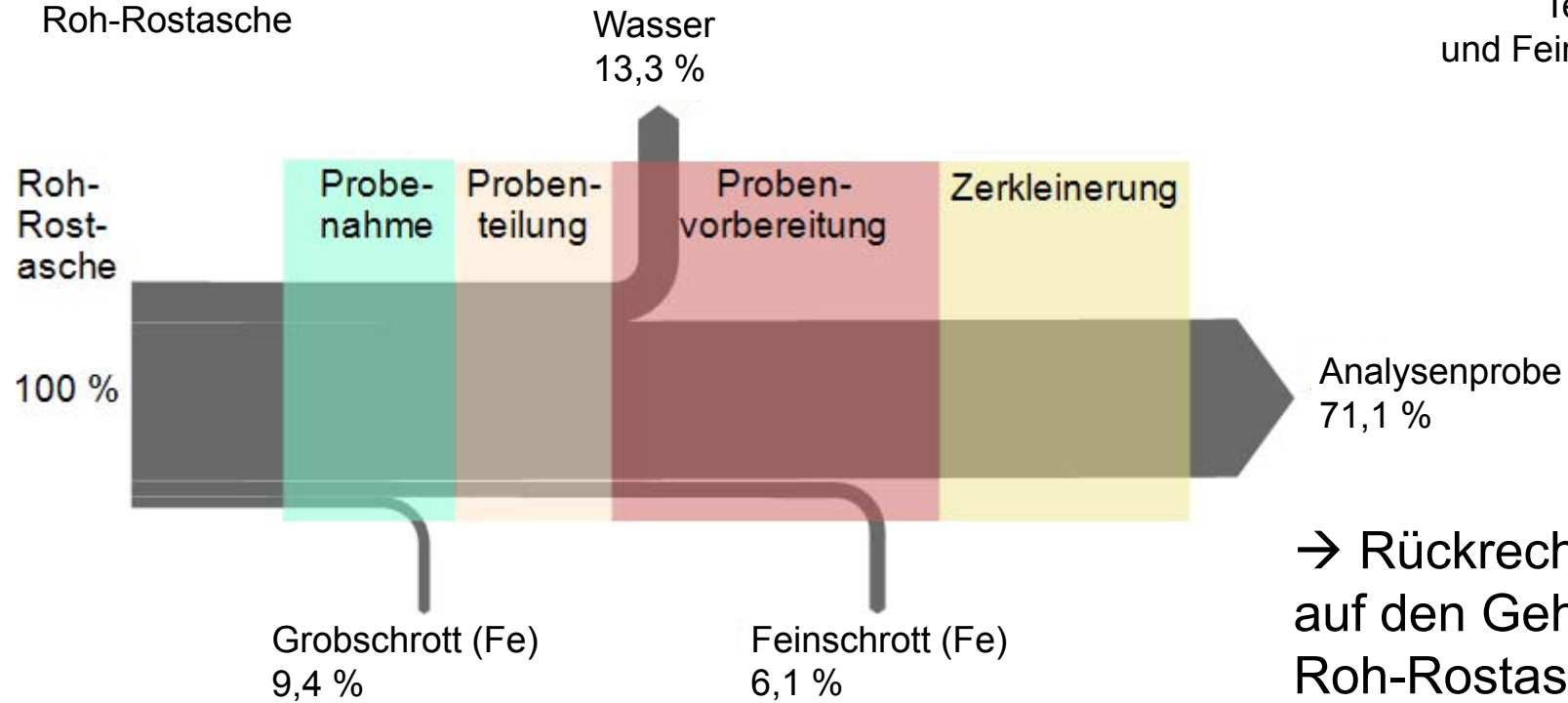
Grobschrott



Laborprobe



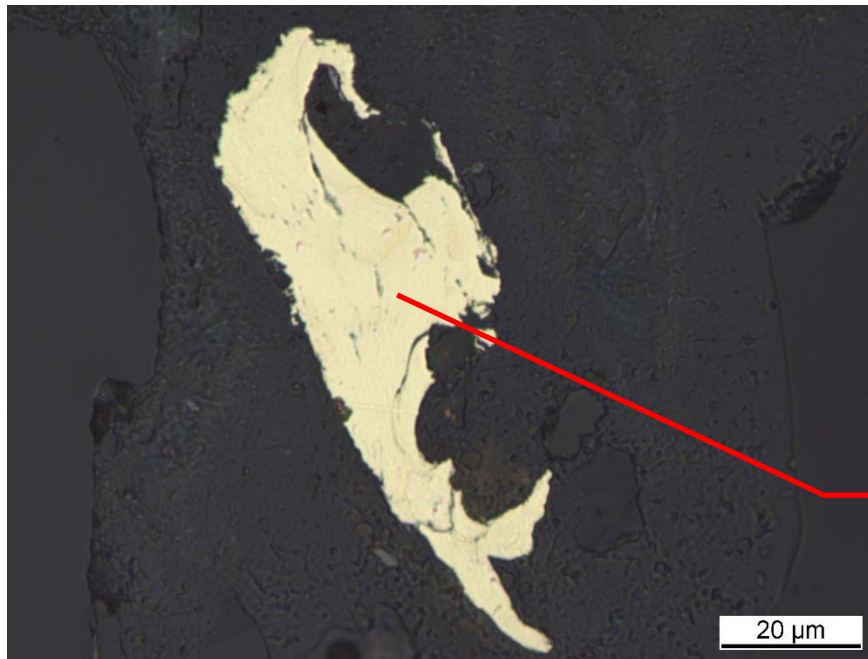
Teilprobe
und Feinschrott



→ Rückrechnen
auf den Gehalt in der
Roh-Rostasche

Metallische Anteile Nachweis

- Physikalischer Nachweis über physikalische Trennung



Kupferdraht (Cu)

Messing (Cu-Zn-Pb)

- Chemischer Nachweis derzeit allenfalls indirekt:
Metalle sind nicht löslich (verschiedene Extraktionsmittel)

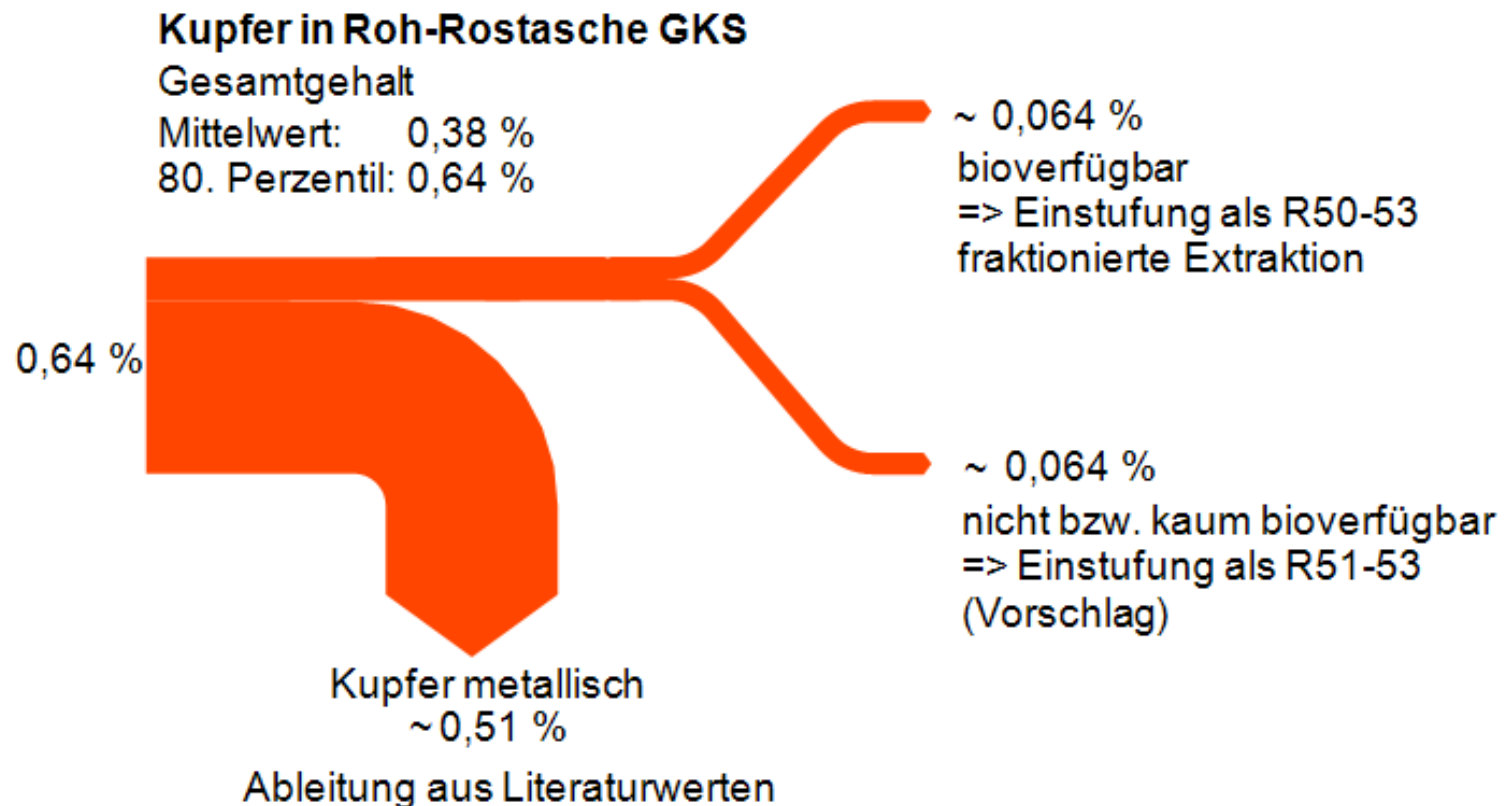
Metallische Anteile Nachweis

- Theoretische Ableitung aus
 - Information zur Herkunft der kritischen Elemente
 - Zusammenfassende Auswertung von Restabfallanalysen
 - NE-Metalle Nichtverpackung
 - Elektroschrott
 - Daten zum Anteil an NE-Metallen
 - Massenbilanz der Rostaschebehandlung, ausgeschleuste Anteile
 - Daten bzw. Literaturwerte zur Zusammensetzung NE-Metalle
 - Untersuchung der ausgeschleusten NE-Metalle
 - Restgehalte in aufbereiteter Rostasche (Literatur)
 - Literaturwerte zum Gehalt einzelner NE-Metalle bzw. deren Legierungen

Metallische Anteile Nachweis

- Theoretische Ableitung aus
 - Information zur Herkunft der kritischen Elemente
→ Zusammenfassende Auswertung von Restabfallanalysen
NE-Metalle Nichtverpackung
Elektroschrott
 - Daten zum Anteil an NE-Metallen

Beispiel:



Metallische Anteile Nachweis

- Einfluss der Probenvorbereitung
 - Metallpartikel als „Nuggets“: Probenteilung ist schwierig und kritisch
 - unvollständiges Aufmahlen von Metallpartikeln (Kupfer, Messing, Zink, Blei) sorgt für hohe Streuung und für Ausreißer
 - duktile Partikel bei der Probenvorbereitung ausschleusen
 - Probe sollte nach Mahlen vor Entnahme der Analysenprobe gesiebt werden
 - echte Doppelbestimmung einschließlich Mahlschritt
 - Wichtig:
alle ausgeschleusten Anteile der Probe quantifizieren und ggf. charakterisieren lassen!



aus gemahlener Probe abgesiebte Partikel:
Cu, Zn, Pb, Ni (-Legierungen)

Metallische Anteile Nachweis

■ Unterscheidung metallische – nichtmetallische Anteile

□ Dichtentrennung

- Anreicherung metallischer Anteile Cu, Zn, Pb möglich
- keine scharfe Abtrennung
- Unterstützung durch Magnettrennung

□ mechanische Belastung

- Metalle: zäh und oder duktil
 - Nichtmetalle: hart, spröde
 - metallische Anteile stark angereichert im Überkorn nach Mahlen
- Trennung durch Mahlen und Sieben
(großtechnisch: Prallmühle zum Freilegen aus Agglomeraten)
- ! Herausforderung: repräsentative Teilprobe für die Analyse herstellen

□ selektiver Aufschluss

- Hüttenwesen: Bestimmung metallischer Anteile in Hüttenschlacken
- Aufschluss- bzw. Extraktionslösung löst Eisen, Kupfer, Zink und deren Legierungen
- benötigt feinpulvrige Probe ($< 63 \mu\text{m}$)
- erste Erprobung mit aufbereiteter Laborprobe

Metallische Anteile Nachweis

- erste Ergebnisse

"metallische Anteile"		im Extrakt	im Überkorn	Summe	RFA	Anteil
Blei	mg/kg	0	161	161	249	65%
Kupfer	mg/kg	613	1134	1747	1889	92%
Zink	mg/kg	1045	729	1774	1998	89%

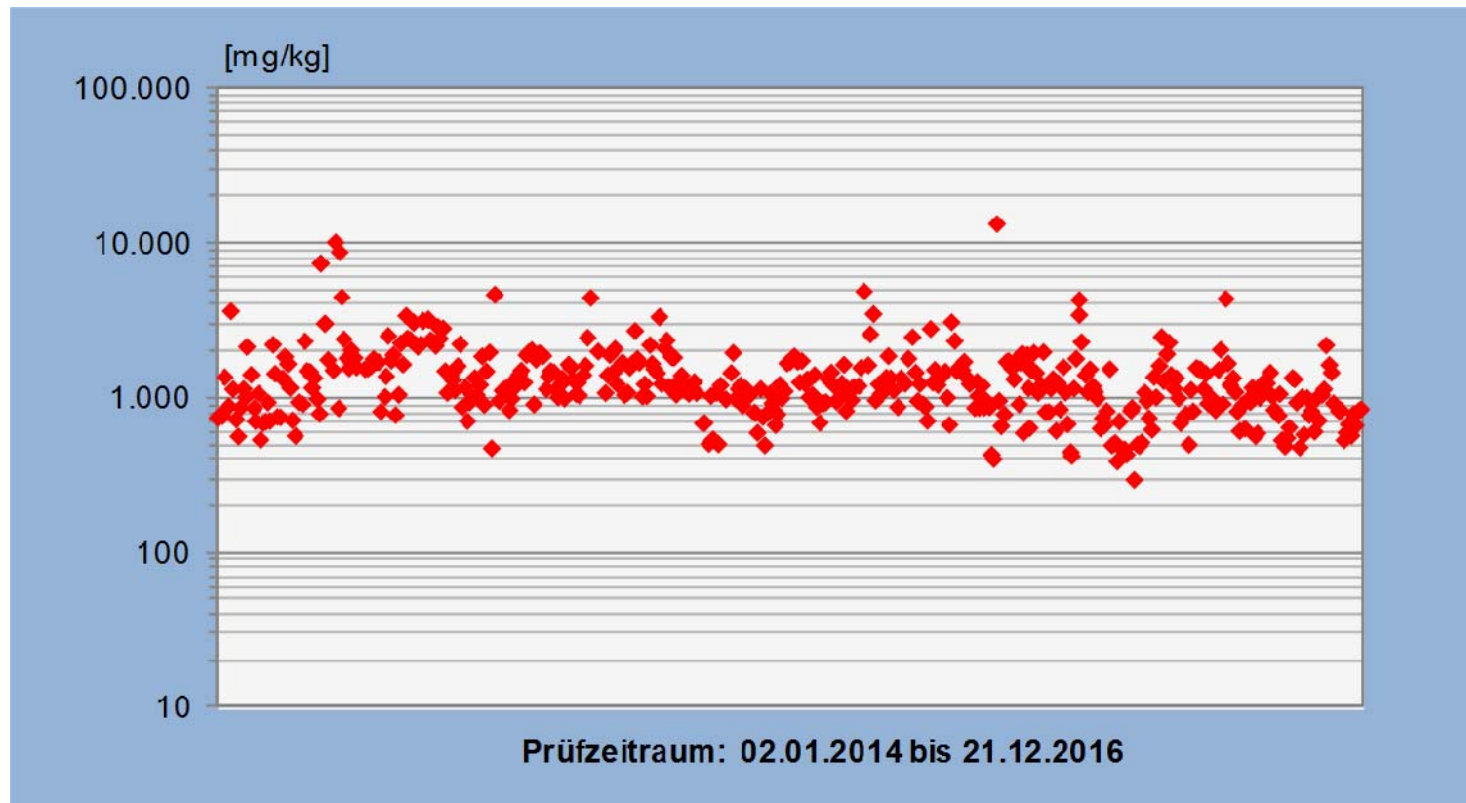
Cu/(Cu+Zn) 37,0% 60,9% 49,6%

Messing: typisch 60% Cu

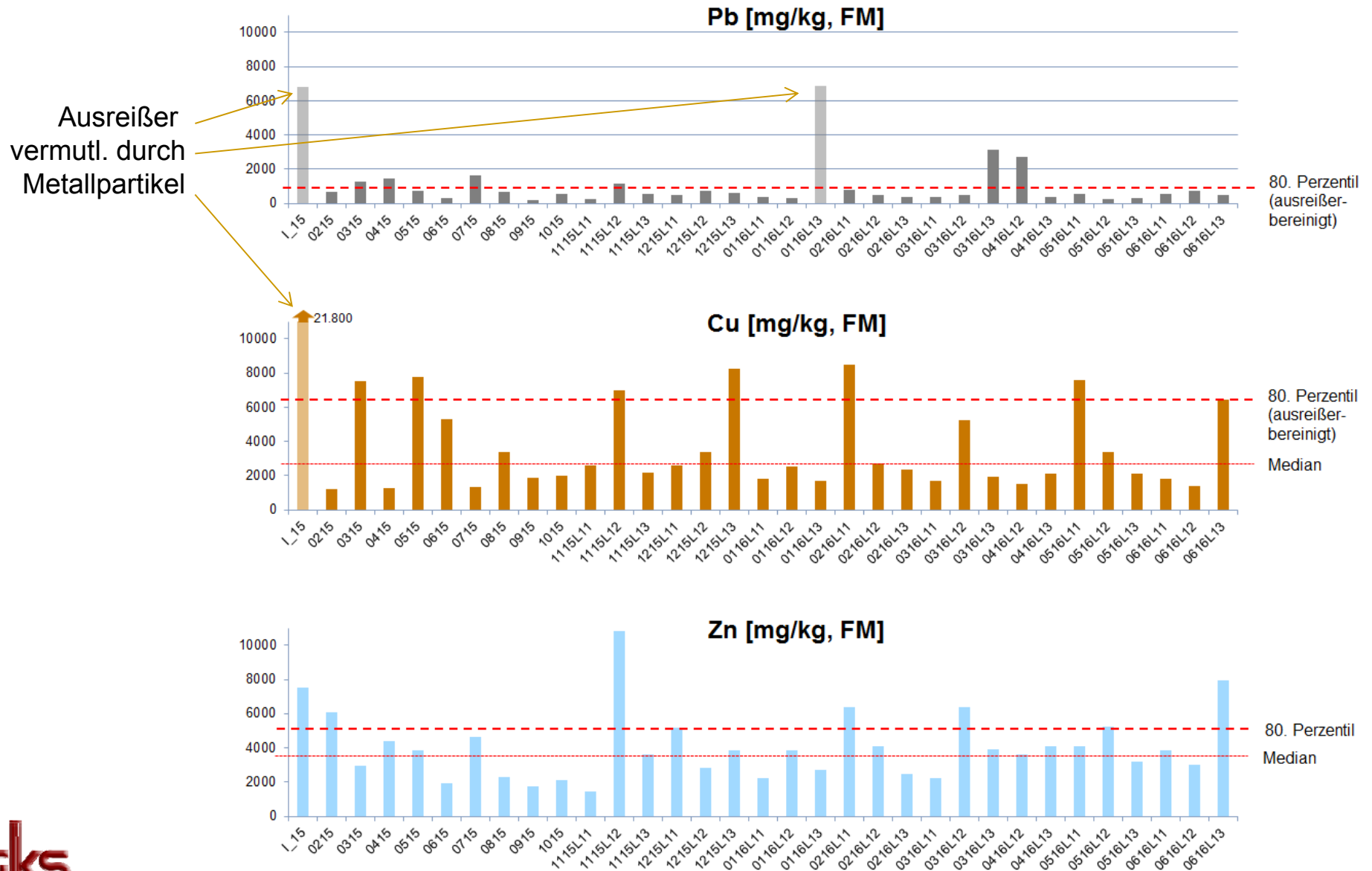
- Ergebnisse plausibel, passen zur theoretischen Ableitung
- Methode muss validiert werden
 - Reproduzierbarkeit
 - Ausschluss von Fehlern durch Erfassung chemisch gebundener Anteile (Oxide, Carbonate, lösliche Salze)

Streuung der Analysen

Röntgenfluoreszenz-Analyse Kupfer



Streuung der Analysen



Datengrundlage

- Auswahl der zu berücksichtigenden Werte
 - Analysenwerte sind mit Unsicherheiten behaftet (Probenahme, Aufbereitung, Messunsicherheiten)
 - in Summe 20 – 50% (Schätzwert!)
 - Insbesondere bei Kupfer, Zink, Blei treten Ausreißer nach oben auf
→ Überbefunde (vereinzelt)!
- Welche Werte zur Beurteilung heranziehen?
keine „harte“ Vorgabe durch den Gesetzgeber, aber Intention „Vorsorge“
 - Maximalwerte?
 - Vorsorgeprinzip: „keine Charge darf gefährlicher Abfall sein“
 - Mittelwert oder Median?
 - Sowohl Mittelwert als auch Median werden regelmäßig überschritten
→ hohe Wahrscheinlichkeit, bei einer Kontrolle aufzufallen
 - 4 von 5 – Regel (entspricht in etwa 80. Perzentil):
 - berücksichtigt Analysenunsicherheiten indirekt
 - eliminiert Ausreißer
 - Anwendung: DepV, AbwV, aber nicht allgemein

Datengrundlage

- die Datengrundlage reicht zur Bewertung nicht immer aus
- Einstufung als „nicht gefährlich“ darstellbar, wenn
 - ein belastbarer Bezug von Analyseergebnissen zur Roh-Rostasche hergestellt werden kann
 - die Schwermetallgehalte niedrig sind oder
 - metallische Anteile (je nach Element bis über 80 %) nachgewiesen werden können
 - ggf. Ausreißer erkannt und erklärt werden können
 - Bewertung anhand 4 von 5 –Regel oder 80. Perzentilwerten erfolgen kann

→ die Rechenregeln sind ein Notbehelf

zur Bewertung der Umweltgefährlichkeit fehlt eine belastbare Methode um aquatisch nicht oder kaum toxischen und aquatisch toxischen Bestandteile der Rostaschen bestimmen zu können

Weitere Themen

- Deponievolumen in Bayern und Deutschland?
- Rechtssicherheit / Status für außerhalb von Deponien verwertete Schlacken?