

HP 14: Einstufung von HMV-Aschen auf Basis von Informationen zu den Bindungsformen relevanter Schwermetalle

Die thermische Behandlung von Restabfall in Hausmüllverbrennungsanlagen führt dazu, dass organische Bestandteile des Brennstoffs und damit auch organische Schadstoffe unter Nutzung der darin gebundenen Energie praktisch vollständig oxidiert und damit zerstört werden. Die im Brennstoff enthaltenen anorganischen Schadstoffe werden zum Teil chemisch umgewandelt und verteilen sich zwischen Rostasche, Flug- und Kesselaschen und der Gasphase des unbehandelten Rauchgases. In der Rauchgasreinigung werden die bei der Verbrennung flüchtigen Stoffe weitestgehend abgeschieden und dann schadlos beseitigt. Nicht flüchtige Anteile anorganischer Schadstoffe, insbesondere die Schwermetalle außer Quecksilber, verbleiben zum überwiegenden Teil in der Rostasche und können dort zum Gefahrenpotenzial beitragen.

Bei der Einstufung von Abfällen ist dem Vorsorgeprinzip Rechnung zu tragen, d.h. wenn die vorliegenden Informationen zur Einstufung Hinweise auf ein Gefährdungspotenzial ergeben, muss mit dem ungünstigsten anzunehmenden Fall gerechnet werden („worst-case-Prinzip“). Eine Abweichung von der Betrachtung des ungünstigsten Falls ist nur dann möglich, wenn entsprechende Informationen eine detailliertere Betrachtung zulassen.

Die Gesamtgehalte von Kupfer, Zink, Blei und Nickel in Rostaschen aus der Hausmüllverbrennung (HMVA) betragen in Summe regelmäßig mehr als 0,25 % der Masse. Sie sind daher so hoch, dass HMVA bei einer worst-case –Betrachtung auf Basis der Gesamtgehalte als umweltgefährlich angesehen werden müssen. Diese Betrachtung lässt aber sämtliche Information zur Unterscheidung von Bindungsformen außer Acht, so dass sie zu einer Überbewertung des tatsächlichen Gehalts gefährlicher Stoffe führt.

Eine Unterscheidung der Bindungsformen kann zu anderen Ergebnissen führen und ist daher Ziel der hier vorgestellten Untersuchungen.

1 Kriterien zur Einstufung von Abfällen

Grundsätzlich ist die Feststellung gefahrenrelevanter Eigenschaften bei Abfällen eng an das Chemikalienrecht und an die Einstufung von Stoffgemischen, d. h. an die CLP-Verordnung [EU 2017a] angelehnt. Analog zur der Einstufung von Gemischen ist es möglich, die meisten gefahrenrelevanten Eigenschaften anhand des Gehalts gefährlicher Stoffe abzuleiten. Im Übrigen kann das Vorliegen gefahrenrelevanter Eigenschaften im Prinzip auch am Abfall selbst geprüft werden, soweit einschlägige Testverfahren vorliegen. Die Rechenregeln zur Einstufung nach den Gehalten gefährlicher Stoffe sind in der Abfallrahmenrichtlinie festgelegt. Sie sehen vor, dass Abfällen die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 14 dann zuzuordnen ist, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist:

- a) Die Abfälle enthalten ozonschichtschädigende Stoffe (Gefahrenhinweis H420) in einer Konzentration größer als 0,1 % Masse.
[$c(\text{H420}) \geq 0,1 \%$]
- b) Die Abfälle enthalten einen oder mehrere als „akut wassergefährdend“ (H400) eingestufte Stoffe und deren Konzentrationen übersteigen in Summe 25 % Masse.
[$\sum c(\text{H400}) \geq 25 \%$]
Dabei gilt eine Berücksichtigungsgrenze von 0,1 %.
- c) Die Abfälle enthalten einen oder mehrere mit den Gefahrenhinweisen H410, H411 oder H412 (chronisch gewässergefährdend, Kategorie 1, 2 oder 3) eingestufte Stoffe und die aus den gewichteten Summen der Massenanteile der Stoffe berechnete Prüfgröße erreicht oder übersteigt den Wert von 25 %. Dabei ist die Summe der mit H410 eingestuften Stoffe mit dem Faktor 100 zu gewichten, die Summe der mit H411 eingestuften Stoffe mit 10.
[$\sum c(\text{H410}) * 100 + \sum c(\text{H411}) * 10 + \sum c(\text{H412}) \geq 25 \%$]
Hier gelten Berücksichtigungsgrenzen von 0,1 % (H410) bzw. 1 %.
- d) Die Abfälle enthalten einen oder mehrere mit den Gefahrenhinweisen H410, H411, H412 oder H413 (chronisch gewässergefährdend, Kategorie 1, 2 3 oder 4) eingestufte Stoffe und die Konzentrationssumme übersteigt 25 % Masse.
[$\sum c(\text{H410}) + \sum c(\text{H411}) + \sum c(\text{H412}) + \sum c(\text{H413}) \geq 25 \%$]
Dabei gelten Berücksichtigungsgrenzen von 0,1 % (H410) bzw. 1 %.

Es kommt in der Praxis bei HMVA weder vor, dass aquatisch akut toxische Stoffe (H400) mit Massenanteilen von insgesamt mehr als 25 % vorhanden sind, noch dass mit H420 einzustufende Stoffe auftreten. Nur wenige potenziell toxische Bestandteile von Rostaschen aus der Hausmüllverbrennung überschreiten die Konzentrationsgrenze von 1 % Masse (bezogen auf die Frischsubstanz), die für Stoffe mit den Gefahrenhinweis-Codes H411, H412 und H413 gilt. Daher ist für die Einstufung von HMVA letztlich nur die Bedingung c) relevant. Der Gehalt der mit H410 einzustufenden Stoffe muss im Detail betrachtet werden.

2 Stoffgruppen

Grundsätzlich kann unterschieden werden zwischen gediegen oder in Legierung vorliegenden Metallen und den chemisch gebundenen Anteilen der Metalle. Soweit sie nicht verunreinigt sind, stellen „reine“ (gediegene) Metalle und ihre Legierungen in massiver Form keine gefährlichen Abfälle dar. Der Begriff „massive Form“ bezieht sich zur Unterscheidung zu pulverförmig vorliegenden Metallen auf Körner mit mehr als 1 mm Durchmesser. Partikel gediegen oder in Legierung vorliegender Metalle werden im Folgenden als Stoffgruppe 0 bzw. „Metalle (goL)“ bezeichnet. Zur Unterscheidung zwischen Metallen (goL) und deren Verbindungen kann das Zerkleinerungsverhalten bei mechanischer Belastung herangezogen werden, das die Abtrennung duktiler Metallkörner von der spröden mineralischen Matrix der Aschen ermöglicht.

Bei den chemisch gebundenen Anteile der Schwermetalle lassen sich verschiedene Stoffgruppen unterscheiden:

- Mischoxide

Neben den oben genannten metallischen Anteilen sind Oxide bzw. Mischoxide (bis hin zu Silikaten) die bevorzugte Bindungsform von Metallen in der Rostasche [Knorr et al. 1999]. Die vorgenannten „Mischoxide“ entstehen durch Substitution der Grundatome eines Kristallgitters durch sogenannte Fremdionen. Substitution ist ein in der Mineralogie seit langem bekannter Prozess, er ist beispielsweise Ursache für die Farbe vieler Edelsteine.

Kupfer, Zink und Nickel bilden mit Eisen und Sauerstoff Minerale mit Spinellstruktur. Deren allgemeine Formel ist AB_2O_4 . Dabei ist das Element A zweiwertig, das Element B dreiwertig. Das Element B ist in der Regel Eisen oder Aluminium. Spinelle sind chemisch sehr stabile Verbindungen. Der in HMV-Aschen regelmäßige auftretende Magnetit (Fe(II),(III)-Oxid, Fe_3O_4) hat ebenfalls Spinellstruktur. Bei Substitution von Eisen(II)-Ionen des Magnetits durch Kupfer, Zink oder Nickel bilden sich Mischkristalle bzw. „feste Lösungen“, in denen die Fremdionen fest eingebunden sind.

Schwermetalle können durch Substitution auch in die silicatischen Minerale der Melilith- und der Pyroxengruppe aufgenommen werden. Auch in dieser Bindungsform sind sie wegen der Stabilität der Grundstruktur fest eingebunden. Die Einbindung von Schwermetallen in silicatische Matrix bzw. in Spinelle ist aus Schlacken der Kupfer- und Zinkverhüttung bekannt [Sjöblom, 2017]. Exemplarisch wurden Kupfer- und Zinkspinelle bzw. -Silicate auch in HMVA-Rostaschen nachgewiesen [Speiser 2001, Saqib 2016, Ulum 2017].

Den Übergang zu der nächsten Stoffgruppe stellen die Produkte der Substitution in anderen Matrices dar: Kupfer-, Blei- und Zink-Ionen werden auch in Calciumcarbonat (Calcit) eingelagert [Pfrang-Stotz und Reichelt 2005].

- Oxide, Hydroxide und schwer lösliche Salze

Bei der Oxidation von Kupfer und Zink entstehen als stabile Oxide das Kupfer(II)oxid, CuO , und Zinkoxid, ZnO . Es ist daher damit zu rechnen, dass diese Verbindungen in der Rostasche auftreten.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Bindungsform von Anteilen der Schwermetalle, die nach der Verbrennung möglicherweise in Form löslicher Salze vorliegen, hat der Ascheaustrag, der bei allen bayerischen Anlagen als Nassentascher ausgeführt ist. Im Entascher stellt sich durch Lösen von Calciumoxid ein alkalisches Milieu ein, in dem Kationen vieler Schwermetallsalze als Hydroxid ausgefällt werden. Bei Vorhandensein ausreichender Mengen an Carbonat-Ionen können die Hydroxide zu Carbonaten oder basischen Carbonaten reagieren. Als schwer lösliche Salze kommen bei Vorliegen der entsprechenden Anionen auch Phosphate und Orthosilicate in Betracht.

- Salze und Oxo-Anionen

Die Fällung von Hydroxiden im Entascher ist eine pH-abhängige Gleichgewichtsreaktion. Je nach Lage des Fällungs-Lösungsgleichgewichts bleibt ein mehr oder weniger großer Teil der Schwermetall-Ionen gelöst. Bei hohen pH-Werten (> pH 12) treten im Schlackewasser auch Oxo-Anionen von Kupfer, Blei und Zink auf,

diese können Massenkonzentrationen bis zu einigen mg/l erreichen. Vereinfachend können die wasserlöslichen Anteile als Bestandteil löslicher Salze angesehen werden.

Zur Einstufung der chemisch gebundenen Anteile der Metalle ist die Definition des Begriffs „Stoff“ nach Chemikalienrecht zu berücksichtigen:
Im Gegensatz zu der Definition eines (chemischen) Stoffes als Element oder definierte Verbindung können Stoffe im Sinn der CLP-Verordnung aus einer oder mehreren bekannten Komponenten bestehen oder aber auch als sogenannte UVCB-Stoffe Materialien unbekannter oder variabler Zusammensetzung darstellen (UVCB: substances of unknown or variable composition, complex reaction products or biological materials). UVCB-Stoffe werden in der Regel nicht nur durch die (Elementar-)Zusammensetzung, sondern auch durch zusätzliche Parameter wie den Entstehungsprozess definiert. Obwohl die Bindungsformen toxischer Schwermetalle in Rostaschen nicht abschließend im Detail geklärt werden können, lassen sich im Sinn derartiger UVCB-Stoffe Stoffgruppen hinsichtlich der Bindungsform von Schwermetallen in HMVA unterscheiden. Der gemeinsame Ursprung der Stoffgruppen ist geprägt durch die Entstehung im thermischen Prozess der Abfallverbrennung, die Unterscheidung erfolgt hinsichtlich der Freisetzbarkeit der Schwermetalle.

Ein Ansatz zur Unterscheidung hinsichtlich der Freisetzbarkeit toxisch wirkender Schwermetall-Ionen bzw. der erwarteten aquatischen Toxizität von Stoffgruppen muss sich an den Regeln zur Einstufung von Stoffen nach ihrer aquatischen Toxizität orientieren.

In der Regel wirken nicht die Schwermetallverbindungen selbst toxisch, sondern daraus freigesetzte Ionen der Schwermetalle. Leicht lösliche Salze aquatisch toxisch wirkender Schwermetalle werden entsprechend der Toxizitätsschwellen der Schwermetall-Ionen einerseits hinsichtlich der akuten Toxizität und andererseits hinsichtlich der chronischen Toxizität eingestuft. Dabei gelten für die Bewertung der chronischen Toxizität sehr niedrige Konzentrationsgrenzen. Diese bemessen sich letztlich nach der Wirkschwelle nachteiliger Einwirkungen auf die empfindlichsten aquatischen Spezies [ECHA 2017a]. In Wasser wenig lösliche Schwermetallverbindungen werden gleich wie die leicht löslichen Verbindungen eingestuft, wenn zu erwarten ist, dass die Löslichkeit höher ist als die Wirkschwelle der akuten bzw. chronischen Toxizität auf aquatische Organismen. Dies wird angenommen, bis durch einen Test nach dem „transformation/dissolution protocol“ der OECD [OECD 2001, UNECE 2017] das Gegenteil nachgewiesen ist.

Die Testbedingungen des T/D-protocol sind anspruchsvoll: die Laufzeiten der Tests betragen 7 bzw. 21 Tage, zu prüfen ist die Löslichkeit im pH-Bereich zwischen pH 8 und pH 6 bzw. im sogenannten Bestätigungstest bis pH 5,5.

Die Löslichkeit der in Wasser kaum löslichen Oxide, Hydroxide und Carbonate von Kupfer, Nickel, Zink und Blei ist in verdünnten Lösungen schwacher Säuren im pH-Bereich zwischen pH 4 und pH 5 oder in starken Komplexbildungsmitteln wie EDTA wesentlich höher als in Wasser bei pH 6. Eine Unterscheidung der unterschiedlichen Bindungsformen chemisch gebundener Schwermetalle gelingt daher durch selektive Lösung:

- Wasserlösliche Verbindungen können durch Analyse des wässrigen Eluats quantifiziert werden.
- Anteile der Schwermetalle, die in Verbindungen enthalten sind, die möglicherweise als aquatisch chronisch hoch toxisch (H410) einzustufen sind (z. B. die Oxide von Kupfer und Zink), lassen sich durch eine angepasste saure Extraktion oder durch Extraktion mit starken Komplexbildnern aus der Matrix lösen und dann quantifizieren. Die Extraktionsbedingungen müssen dabei so gewählt werden, dass die mit H410 eingestufenen Verbindungen, die im Abfall zu erwarten sind, sicher erfasst werden.
- Die Anteile, die chemisch so fest gebunden sind, dass sie nicht als H410 einzustufen sind¹, verbleiben im Extraktionsrückstand.

Damit lassen sich neben den gediegen oder in Legierungen vorliegenden Metallen grundsätzlich 3 Stoffgruppen unterscheiden:

- 1 chemisch fest gebunden, beispielsweise in Spinellen oder Silicaten
- 2 in Wasser sehr wenig lösliche Verbindungen, die möglicherweise als H410 einzustufen sind
- 3 wasserlösliche Verbindungen, die sicher als H410 anzusehen sind.

Die Anteile von Schwermetallen, die wegen der sehr geringen Korngröße der Partikel nicht durch die Probenaufbereitung von den chemisch gebundenen Anteilen der Schwermetalle abgetrennt werden können, werden bei dem oben dargestellten Schema der Stoffgruppe 1 zugeschlagen, wenn die Partikel hinreichend korrosionsbeständig sind (z.B. Kupfer, Messing). Diese Zuordnung ist richtig, weil auch feine Partikel von Kupfer und seinen Legierungen nicht als H410 einzustufen sind. Zinkpartikel werden im schwach sauren Medium gelöst. Wenn sie vorhanden sind, gehen sie daher in die Stoffgruppe 2 ein. Die harmonisierte Einstufung von Zinkstaub ist H410, so dass die Zuordnung im Prinzip richtig ist. Metallisches Zink ist gleichwohl ein eigener Stoff, so dass ggf. eine weitere Differenzierung erforderlich werden könnte.

Mit dem oben genannten Ansatz zur selektiven Extraktion wurden frische Rostascheprouben mehrerer Anlagen untersucht. Die Anteile der Stoffgruppen 1 bis 3 an weitestgehend metallbefreiten Proben sind in Abbildung 1 dargestellt. In der Versuchsreihe betrug der Anteil der Stoffgruppe 1 gerundet bei Kupfer mindestens 70 %, bei Zink mindestens 50 %, bei Nickel mindestens 60 % und bei Blei mindestens 40 %. Die Anteile der Stoffgruppe 3 lagen durchgehend unter 5%, so dass für die Stoffgruppe 2 Anteile von höchstens rund 30 % (Kupfer), 50 % (Zink), 40 % (Nickel) und 60 % (bei Blei) verblieben.

¹ Ausnahme: auch chemisch beständige Bleiverbindungen sind nach CLP-Verordnung wegen der allgemeinen Einstufung von Bleiverbindungen als H410 einzustufen. Sie stellen aber eine von in schwachen Säuren oder in Wasser löslichen Bleiverbindungen unterscheidbare Stoffgruppe dar.

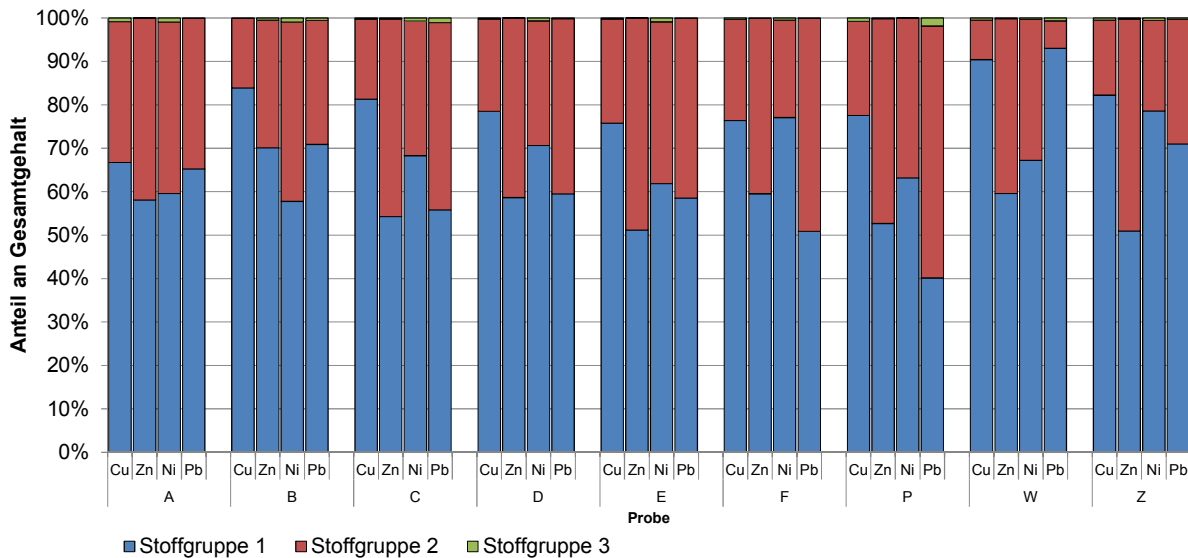


Abbildung 1: Unterteilung der Schwermetalle in Stoffgruppen nach selektiver Extraktion

Die Abgrenzung und Bewertung der Stoffgruppen kann anhand von Modell- bzw. Referenzsubstanzen erfolgen, für die Einstufungen nach Chemikalienrecht vorliegen.

Die Bewertung nach den Rechenregeln erfolgt nicht auf Basis des Gehalts der bei Schwermetallen eigentlich toxisch wirkenden Ionen, sondern auf Basis von Stoffen, d.h. von konkret zu benennenden Verbindungen. Damit ergibt sich, dass rechnerisch ein Stoff, der einen geringen Gehalt eines toxischen Schwermetalls enthält, höher gewichtet wird als ein Stoff mit höherem Gehalt. Beispielsweise ist daher das Kupfer(II)oxid CuO trotz der geringeren Löslichkeit gegenüber dem Kupfer(I)oxid (Cu₂O) wegen des größeren Umrechnungsfaktors als „gefährlicher“ anzusehen. Das führt dem Vorsorgeprinzip folgend bei der Auswahl von Modellsubstanzen teilweise dazu, dass nicht die Verbindung ausgewählt wird, die aufgrund der Lage chemischer Gleichgewichte am ehesten zu erwarten wäre, sondern eine nicht auszuschließende Verbindung mit geringerem Gehalt des toxischen Elements.

Alle Stoffe, die in der EU auf den Markt gebracht werden, müssen vom Hersteller bzw. Importeur hinsichtlich der gefahrenrelevanten Merkmale eingestuft werden. Als Modellsubstanzen wurden nur solche Stoffe gewählt, für die eine Einstufung bei der ECHA hinterlegt ist und dabei wegen der mutmaßlich besseren Absicherung Stoffe mit harmonisierter Einstufung nach Anhang VI der CLP-Verordnung solchen mit einer möglicherweise weniger gut abgesicherten Einstufung vorgezogen (Informationsquelle: [ECHA 2017 b und c]).

Damit ergeben sich folgende Kriterien für die Auswahl von Modellsubstanzen:

- sie sollten in HMVA real vorkommen bzw. vorkommen können (kein Widerspruch zu geochemischer Modellierung)

- sie werden nicht nach „geringer Gefährlichkeit“ selektiert (bei gleicher Einstufung Auswahl also z.B. des Carbonats statt des Oxids wegen des ungünstigeren Umrechnungsfaktors)
- es muss eine Einstufung der Modellsubstanz veröffentlicht sein
- Gewichtung der Einstufung:
 - +++: harmonisierte Einstufung
 - ++: Einstufung im Rahmen von REACH
 - +: Einstufung nach Registrierung des Stoffes bei der ECHA

Nach diesen Kriterien wurden für die Schwermetalle Kupfer, Zink, Nickel und Blei die in Tabelle 1 zusammengestellten Modellsubstanzen ausgewählt.

Tabelle 1: Auswahl der Modellsubstanzen für die unterschiedlichen Stoffgruppen

	Verbindungs- klasse	methodischer Ansatz	Element	Modell- substanz	EG- Nummer	Einstufung Art	Code
Stoffgruppe 1:							
	Spinelle, Band- oder Kettensilikate	nicht löslich in schwacher Säure oder starkem Komplexbildner	Cu	(Cu, Fe)Fe ₂ O ₄	266-968-3	registriert	-
			Zn	(Zn, Fe)Fe ₂ O ₄	269-103-8	registriert	-
			Ni	(Ni, Fe)Fe ₂ O ₄	273-729-7	registriert	-
			Pb	Ca(Pb)FeSi ₂ O ₆	-	harmoni- siert (Pb)	H410
Stoffgruppe 2:							
	Oxide, Carbonate	nicht / kaum wasserlöslich, löslich in schwacher Säure	Cu	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	235-113-6	harmonis.	H410
			Zn	ZnO	215-222-5	harmonis.	H410
			Ni	Ni ₂ (OH) ₂ CO ₃	222-068-2	harmonis.	H410
			Pb	PbCO ₃	209-943-4	harmoni- siert (Pb)	H410
Stoffgruppe 3:							
	lösliche Salze	wässriges Eluat	Cu	CuSO ₄	231-847-6	harmonis.	H410
			Zn	ZnSO ₄	231-793-3	harmonis.	H410
			Ni	NiSO ₄	232-104-9	harmonis.	H410
			Pb	Pb (nicht differenziert)	-	harmoni- siert (Pb)	H410

3 Systematisierte Vorgehensweise zur Einstufung von HMV-Aschen

Eins systematisches Vorgehen zur Einstufung der Rostaschen aus Hausmüllverbrennungsanlagen beginnt bei der problemangepassten Probenahme. Um den Gesamtgehalt an Kupfer, Zink, Nickel und Blei korrekt zu ermitteln, müssen auch

grobe NE-Partikel anteilmäßig richtig erfasst werden. In der Rostasche finden sich regelmäßig Gegenstände aus NE-Metallen mit Abmessungen > 120 mm, die bei einer Probenahme nach PN 98 als Einzelpartikel charakterisiert werden müssten. Beispiele sind Edelstahltopfe, Messingarmaturen, Beschläge und ähnliches. Um diese statistisch abgesichert zu erfassen, sind sehr große Probengrößen (deutlich über 1000 kg) erforderlich. Auch der Anteil und die Zusammensetzung kleinerer NE-Partikel mit Korngrößen zwischen etwas 50 und 120 mm lassen sich mit den in PN 98 vorgesehenen Probenvolumina nur ungenau ermitteln.

Prüfmerkmalsträger für die Einstufung sind aber nicht die massiven Metalle (goL), sondern die chemisch gebundenen Anteile der Schwermetalle und ggf. feinkörniger Anteile der Metalle, bei denen auch reines Metall als H410 eingestuft ist, wenn es pulverförmig vorliegt. Das bedeutet, dass von der Bestimmung des Gesamtgehalts abgesehen werden kann. Dieser ist letztlich nur für Vergleichszwecke interessant. Weiterhin bedeutet das auch, dass Partikel von Metallen (goL) bei der Probenaufbereitung durch Brechen und Mahlen systematisch ausgeschleust werden müssen. Dabei muss Abrieb vermieden werden. Ein weitestgehendes Ausschleusen ist nur möglich, wenn vor bzw. bei jedem Zerkleinerungsschritt Metallkörner abgeschieden werden und die gemahlene Probe zum Schluss auf 0,25 mm oder feiner abgesiebt wird. Verbliebene Körner führen regelmäßig zu Analysefehlern und hoher Streuung der Bestimmung des Gesamtgehalts in der aufbereiteten Analysenprobe. Das ausgeschleuste Material und sonstige Masseverluste (ausgeschleuste Inertstoffe und Wasser) müssen quantifiziert und charakterisiert werden, um ein Rückrechnen auf die Roh-Asche zu ermöglichen.

Der nächste Schritt des systematischen Vorgehens zur Einstufung ist die Unterscheidung der drei Stoffgruppen. Dazu kann die sequenzielle Extraktion verwendet werden oder aber eine Abschätzung auf Basis von Erfahrungswerten erfolgen. Dem Vorsorgeprinzip folgend (eine Fehleinstufung als „nicht gefährlich“ muss vermieden werden) ist dabei wie oben dargestellt nur der Mindestanteil der Stoffgruppe 1 anzusetzen. Der Anteil der Stoffgruppe 3 wird durch Elution der frischen(!) Asche bestimmt.

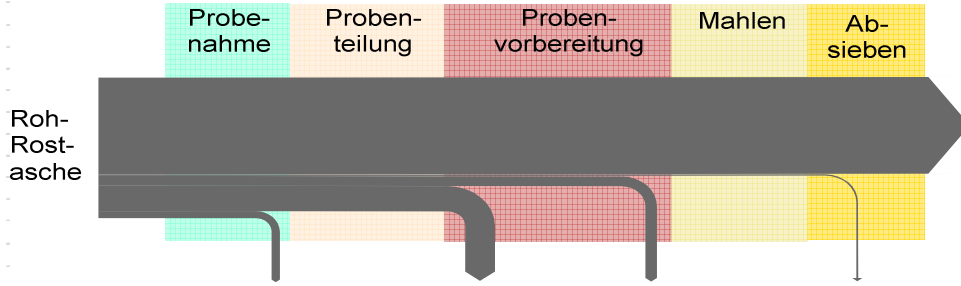
Dann werden die Ergebnisse umgerechnet in Gehalte der Modellsubstanzen der Stoffgruppen in der Roh-Asche und aus diesen entsprechend der oben angegebenen Formel (c) die Prüfgröße zur Einstufung berechnet.

Die übrigen Schwermetalle liegen in der Regel in Konzentrationen weit unter 0,1 % vor, so dass sie bei der Berechnung der Prüfgröße zur Einstufung wegfallen.

Als Beispiel zeigt Abbildung 2 exemplarisch an den Ergebnissen einer Anlage den Einfluss der Probenvorbereitung auf die Gesamtgehalte von Kupfer, Zink, Nickel und Blei in der Analysenprobe. In Abbildung 3 ist die Verteilung der Schwermetalle auf die gediegen oder in Legierung vorliegenden Anteile und auf die Stoffgruppen 1, 2 und 3 dargestellt. Die Umrechnung in die Modellverbindungen ist in dieser Darstellung noch nicht erfolgt.

Konventionelle Untersuchung: Ergebnis abhängig von Bezug (FS, bzw. TS) und Verlusten bei der Probenvorbereitung

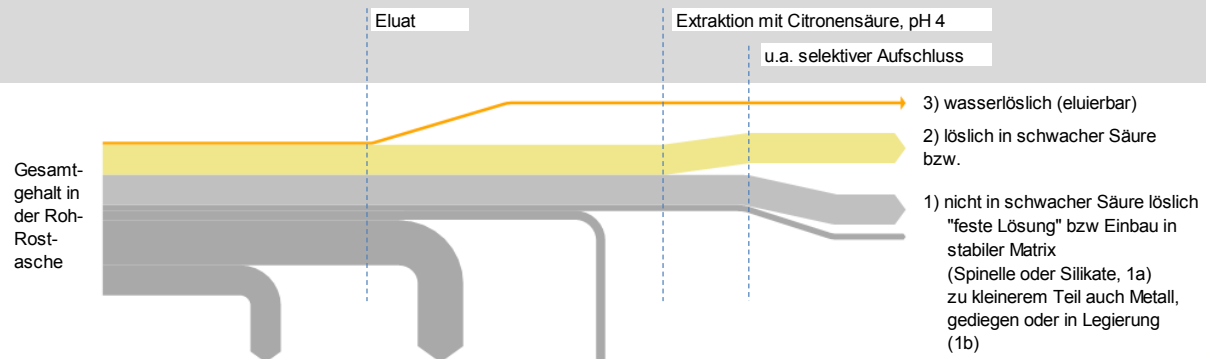
Gesamtkonzentration	[mg/kg FS]		[mg/kg FS]	Feuchte	[mg/kg TS, Laborprobe]	Verluste	[mg/kg TS, Analysenprobe]	enthält neben chem. gebundenem Cu, Zn, Ni, Pb Anteile der Metalle gediegen oder in Legierung, z.T. aufgemahlen
Cu	8395	← Verluste	7104		8663	← Verluste	3513	
Zn	5307		5087		6203		4724	
Ni	648		348		425		271	
Pb	555		536		654		560	



	Inertes und Unverbranntes Grobschrott (Fe)	Wasser	(Unverbranntes) Feinschrott (Fe)	NE 0,25 - 2 mm	
Veränderung	NE > 50 mm		NE 2 - 50 mm		
Masse	-3 %	-18 %	-7 %	-1 %	
abgeschieden	[mg/kg Roh-Asche]		[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg Roh-Asche]	
Cu	1292		4424	1462	
Zn	220		1484	870	
Ni	300		141	49	
Pb	19		109	112	
Gesamtkonzentration		< 50 mm		< 2 mm	weitestgehend metallbefreit
	[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg Roh-Asche]		[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg Roh-Asche]
Cu	8395	7104	NE 2 - 50 mm	2679	NE 0,25 - 2 mm
Zn	5307	5087		3602	1217
Ni	648	348		207	2732
Pb	555	536		427	158
					315

Abbildung 2: Beispiel der Ergebnisse des systematischen Ausschleusens von Metallpartikeln („BIG-Methode“, unten) im Vergleich zur konventionellen Probenaufbereitung (oben)

Bilanz der Differenzierung von Bindungsformen



	> 50 mm	2 - 50 mm	0,25 - 2 mm	1)*	2)	3)
	Metalle, gediegen oder in Legierung			chemisch gebunden		
	[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg Roh-Asche]	[mg/kg R.-A.]	[mg/kg R.-A.]	[mg/kg R.-A.]
Cu	1292	4424	1462	852	349	15,8
Zn	220	1484	870	1366	1360	6,4
Ni	300	141	49	95	63	0,1
Pb	19	109	112	126	182	7,2
Gesamtgehalt	[mg/kg Roh-Asche]		metallbefreite Analysenprobe			einstufungsrelevant
Cu	8395					
Zn	5307					
Ni	648					
Pb	555					

*: überwiegend chem. gebunden
g.o.L.-Anteil << Berücksichtigungsgrenze

Abbildung 3: Bilanz der Differenzierung von Bindungsformen bzw. Stoffgruppen durch gezielte Probenaufbereitung und selektive Extraktion an einer Anlage

4 Vergleich unterschiedlicher Aschen im Hinblick auf HP 14

Nach der oben beschriebenen systematischen Vorgehensweise zur Einstufung wurden 23 Proben von 10 Hausmüllverbrennungsanlagen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: *Weitestgehend metallbefreite Proben: Anteile der Stoffgruppen 1, 2 und 3 an den Maximalgehalten chemisch gebundener umweltrelevanter Schwermetalle (Werte erst im Ergebnis auf signifikante Stellen gerundet)*

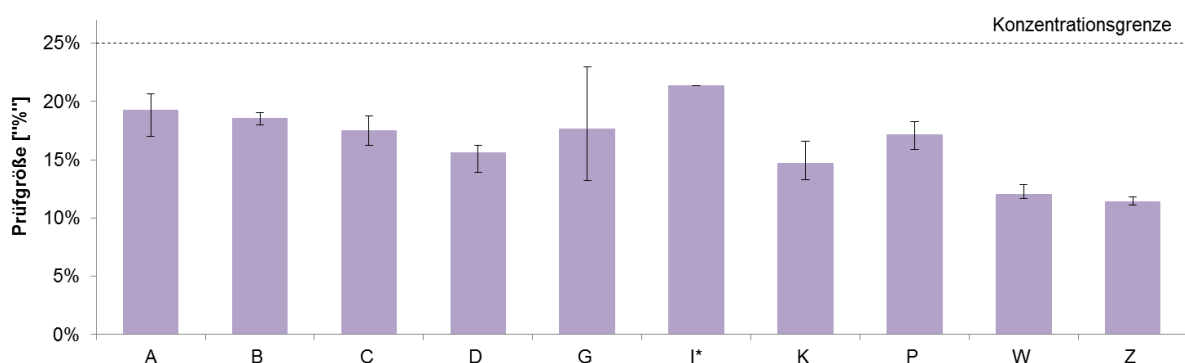
Konzentration als Element					Konzentration als Modellsubstanz berechnet			
	Anteil	Max.	Mittelwert	80.-Perzentil	Faktor	80.-Perzentil	Anteil	Prüfgröße
		[mg/kg Roh.]	[mg/kg Roh.]	[mg/kg Roh.]	[-]	[mg/kg Roh.]	[% Masse]	[„%“]
Maximalgehalt chemisch gebunden (weitestgehend metallbefreite Probe)								
Cu		1139	1429	1670				
Ni		2637	122	147				
Zn		357	2542	3067				
Pb		3510	444	543				
Stoffgruppe 1 ("nicht H410")								
Cu Stoffgr. 1	70%	1846	1000	1169	-	-	-	-
Ni Stoffgr. 1	60%	214	73	88	-	-	-	-
Zn Stoffgr. 1	50%	1755	1271	1533	-	-	-	-
Pb Stoffgr. 1	40%	455	178	217	1	217	0,02%	<*
								<*
Stoffgruppe 2 ("potenziell H410")								
Cu Stoffgr. 2	30%	774	421	488	1,754	855	0,09%	<*
Ni Stoffgr. 2	40%	142	48	58	2,022	116	0,01%	<*
Zn Stoffgr. 2	50%	1740	1266	1523	1,245	1897	0,19%	19%
Pb Stoffgr. 2	60%	673	264	322	1	322	0,03%	<*
								19%
Stoffgruppe 3 ("wasserlöslich, H410")								
Cu Stoffgr. 3		16,7	7,9	13,3	2,512	33,5	0,003%	<*
Ni Stoffgr. 3		1,0	0,6	1,0	2,636	2,6	0,000%	<*
Zn Stoffgr. 3		15,0	5,4	10,1	2,470	24,9	0,002%	<*
Pb Stoffgr. 3		10,5	2,6	3,9	1	3,9	0,000%	<*
								<*

*: Gehalte der als aquatisch toxisch anzusehenden Verbindungsformen jeweils unter der Berücksichtigungsgrenze

Ergänzend zu den in der Tabelle dargestellten Zahlenwerten ist zu erwähnen, dass die Anteile von feinkörnigem Zink (goL, < 1 mm Korngröße) in den Analysenproben regelmäßig weit unter der Berücksichtigungsgrenze von 0,1 % lag. Kupfer, Nickel und Blei sind auch in Partikeln < 1 mm nicht als H410 eingestuft.

Die für die einzelnen Anlagen berechneten Ergebnisse der Prüfgröße sind in Abbildung 4 dargestellt. Alle Messwerte lagen unterhalb der Konzentrationsgrenze von 25 %. Bei den Anlagen, bei denen das Maximum der Messwerte nahe der Konzentrationsgrenze liegt, gehen sowohl Zink als auch Kupfer in die Berechnung ein.

Bei der Bewertung ist zu berücksichtigen, dass mit dem im Diagramm dargestellten 80.- Perzentilwert der Maximalwert der zu erwartenden Gehalte wiedergegeben wird und dass insbesondere bei Zink die Stoffgruppe 2 („potenziell H410“) tendenziell zu hohe Ergebnisse liefert. In Stoffgruppe 2 werden beim derzeitigen sehr konservativen Ansatz sowohl in der Analysenprobe verbliebenes gediegenes oder in Zink-Basislegierungen vorliegendes Zink (z. B. Abrieb von der Probenaufbereitung) erfasst als auch einige nicht als H410 einzustufende Zinkverbindungen.



*: Einzelwert

Abbildung 4: Ergebnisse der Bestimmung der Prüfgröße zur Einstufung hinsichtlich HP14 der einzelnen Anlagen (Median der Messwerte). Die Fehlerbalken stellen das 80. und das 20. Perzentil der Messwerte dar.

Das Ergebnis zeigt, dass die Rostaschen aller untersuchten Anlagen bei der differenzierenden Betrachtung als „nicht gefährlich“ eingestuft werden können. Dabei wurde durchgehend dem Vorsorgeprinzip Rechnung getragen, so dass die Einstufung auch bei den Anlagen gilt, bei denen das Maximum der Prüfgröße nahe der Konzentrationsgrenze liegt.

Zink erwies sich als das Element, bei dem die Berücksichtigungsgrenze am häufigsten überschritten wurde.

5 Aktueller Stand der Diskussion zur Einstufung von HMVA

Ohne Berücksichtigung von Informationen zu den Bindungsformen der Schwermetalle würde eine Einstufung nach den Gesamtgehalten der aquatisch toxischen Schwermetalle regelmäßig zu der Einstufung als gefährlicher Abfall führen. Die Nichtberücksichtigung der Bindungsformen führt aber zu einem falschen Bild, weil die ökotoxische Wirkung überbewertet wird

Der hier vorgestellte Vorschlag wird als geeignet angesehen, um Informationen zur Differenzierung der Bindungsformen aufzuzeigen und damit als Basis für eine sachgerechte Einstufung zu dienen.

Der Aufwand für eine umfassende Charakterisierung, wie sie hier vorgestellt wurde, ist u.a. wegen des zur korrekten Bestimmung der Gesamtgehalte extrem hohen Probenumfangs sehr hoch.

Zur Eigenüberwachung erscheint es aus Sicht des Autors sinnvoll, den Untersuchungsumfang dahingehend zu begrenzen, dass einerseits die wasserlöslichen Anteile der Schwermetalle und andererseits der Gesamtgehalt der Schwermetalle in der weitestgehend von Metallpartikeln befreiten Analysenprobe bestimmt wird. Eine Abschätzung der zu erwartenden Höchstwerte Massenkonzentrationen der Modellsubstanzen kann dann anhand von festen Faktoren erfolgen. Bei Auffälligkeiten, sei es bei den Gesamtgehalten in der metallbefreiten Probe, bei den Mengen der bei der Probenaufbereitung abgeschiedenen Metalle oder bei den wasserlöslichen Anteilen, wäre eine umfassende Untersuchung anzusetzen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass alle hier untersuchten Rohschlacken als nicht gefährlich hinsichtlich HP14 einzustufen sind. Das Konzept und Vorschläge zur Umsetzung im Vollzug werden mit den zuständigen Behörden derzeit diskutiert und abgestimmt.

6 Literatur

ECHA (2017a): Guidance on the Application of the CLP Criteria Version 5.0.

(Online verfügbar:

https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/clp_en.pdf/58b5dc6d-ac2a-4910-9702-e9e1f5051cc5)

ECHA (2017b) Datenbank: Registrierte Stoffe der European Chemicals Agency (ECHA)

letzter Datenabruf 19.01.2017:

<https://www.echa.europa.eu/de/web/guest/information-on-chemicals/registered-substances>

ECHA (2017c): C&L-Inventary der European Chemicals Agency (ECHA):

<http://echa.europa.eu>; letzter Datenabruf 19.01.2017

EU (2017): Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG)

Nr. 1907/2006. Amtsblatt der Europäischen Union L353 vom 31.12.2008.
Konsolidierte Fassung zum Stand 4.5.2017
(online verfügbar: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1526920536775&uri=CELEX:02008R1272-20170601>)

EU (2018) Bekanntmachung der Kommission – Technischer Leitfaden zur Abfalleinstufung (2018/C 124/0). Amtsblatt der Europäischen Union C 124/1 vom 9.4.2018. (Online verfügbar: [http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409\(01\)&from=DE](http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409(01)&from=DE))

Knorr, W., Hentschel, B, Marb, C., Schädel, S., Swerev, M., Vierle, O. und Lay, J. P. (1999): Rückstände aus der Müllverbrennung. Erich Schmidt Verlag, Berlin

OECD (2001): Guidance document on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media. OECD Series on testing and Assessment 29, Paris

Pfrang-Stotz, G., Reichelt, J. und Sauter, J. (2005): Einfluss geänderter Stoffströme in der Abfallwirtschaft auf die zukünftige Qualität und die Verwertungsmöglichkeiten von Müllverbrennungsschlacken. Forschungszentrum Karlsruhe: Wissenschaftliche Berichte FZKA 7025, Karlsruhe

Saquib, N. (2016): Distribution and chemical association of trace elements in incinerator residues and mining waste from a leaching perspective. Örebro Studies in Chemistry 15, Örebro University (SE)

Sjöblom, R. (2017): Klassning av förbränningsrester som farligt eller icke farligt avfall. Rapport 2017:423, Energiforsk AB, Stockholm (SE)

Speiser, C. (2001): Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. Dissertation, TU München

Ulum, R. (2017): Copper recovery from fine particle grain size fraction of bottom ash from Waste to Energy plants. Dissertation, Universität Duisburg-Essen

UNECE (2017): Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS), 7th revision. Annex 10: Guidance on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media. United Nations, New York und Genf