

Hazardous Property HP 14 of Waste Incineration Bottom Ash

Hermann Nordsieck, Karsten Wambach, Nina Thiel, Ragnar Warnecke and Wolfgang Rommel

Incineration of residual waste renders it inert and allows for energy recovery, but leaves huge amounts of incinerator bottom ash (IBA). Considering the amount of this stream of waste, proper classification has high importance.

Eco-toxicity (HP14) is the most critical hazardous property in the classification of waste incineration bottom ash. Many compounds of copper, zinc, nickel and most lead compounds are classified aquatic toxic, category 1 (H410). With typical values of up to 1 %, the total concentration of these heavy metals in IBA surpasses the 0,25 % concentration limit given in the EU Waste Framework Directive (WFD) for substances classified H410 ($\Sigma_c(\text{H410}) * 100 + \Sigma_c(\text{H411}) * 10 + \Sigma_c(\text{H412}) < 25 \%$). Hence, basing on the total concentrations of heavy metals IBA would have to be classified as hazardous waste. Due to cut-off values of 1 %, compounds of lower aquatic toxicity (H411, H412) do not contribute to HP14 of IBA.

However, in bottom ashes large shares of copper, zinc, nickel and lead are present in chemical binding forms not contributing to HP14. Differentiation of heavy metals binding forms therefore is a sound approach allowing for distinction between hazardous and non-hazardous bottom ashes in compliance with the WFD classification rules. Unfortunately it is not possible to quantify every chemical substance present. However, basing on detailed knowledge on chemical substances, classification criteria and properties of different substances, one can distinguish between four distinct substance groups of different ecotoxicity:

Substance group 0, *pure or alloyed metals*: generally, pure and alloyed metals in massive form (particles > 1 mm) do not contribute to the hazardous properties of a waste. Small particles of zinc have to be considered due to the harmonised H410 entry in CLP Directive Annex 6. Metal particles can be extracted during sample preparation.

Substance group 1, *non H410 substances*: substances containing Cu, Zn, Ni and Pb in strong chemical binding. These substances are not sufficiently soluble in water to be classified as H410. Lead compounds are an exemption due to the harmonised entry. The *non-H410 substances* can be isolated in the residue of the selective extraction of groups 2 and 3 substances.

Substance group 2, *possibly H410 substances*: this substance group contains all substances containing Cu, Zn, Ni and Pb being classified as H410 although sparingly soluble in water. In practice, several non-H410 substances will be included partially in substance group 2. Together with Group 3 substances, these substances can be extracted by weak acid (pH 4) or strong complexing agents.

Substance group 3 *readily soluble H410 substances*: substances classified as H410 and readily soluble in water. Hence the amount of these substances is determined in an aqueous leachate.

The substance group distinction methodology is explained and the results of IBA analyses are presented.

Gefährliche Eigenschaft HP14 von Rostaschen

Hermann Nordsieck, Karsten Wambach, Nina Thiel, Ragnar Warnecke und Wolfgang Rommel

1.	Gefahrenrelevante Eigenschaft HP14	100
1.1.	Direkte Prüfung der aquatischen Toxizität – Biotests	101
1.2.	Rechenregeln zur Einstufung von Abfällen hinsichtlich HP14	101
2.	Bindungsformen von Schwermetallen in HVM-Rostaschen	102
2.1.	Vorkommen von Schwermetallen im Brennstoff	102
2.2.	Einstufung chemisch gebundener Schwermetalle nach Chemikalienrecht	104
3.	Bestimmung der Ökotoxizität von Rostaschen unter Berücksichtigung der Bindungsformen.....	105
3.1.	Methodischer Ansatz.....	105
3.2.	Durchführung der Untersuchung.....	106
3.3.	Ergebnisse	108
3.4.	Optimierung der Methode.....	109
4.	Einstufung nach HP14 in der Praxis	110
5.	Fazit.....	111
6.	Literatur	111

Trotz der Anstrengungen zur getrennten Erfassung stofflich verwertbarer Abfälle verbleibt eine große Menge an gemischt anfallenden Abfällen und Sortierresten, die nur energetisch genutzt werden können oder beseitigt werden müssen. Nur für einen Teil der brennbaren Abfälle ist es technisch möglich, sie zur Verwertung als Sekundärbrennstoff für den Einsatz in thermischen Prozessen wie der Zementindustrie aufzubereiten. Daher ist die thermische Behandlung und energetische Verwertung von Abfällen als Senke für nicht stofflich verwertbare Abfälle, die organische Bestandteile enthalten, erforderlich und in der Abfallwirtschaft fest etabliert.

Während organische Stoffe bei der Verbrennung effektiv zerstört werden, reichern sich anorganische Stoffe in den Verbrennungsrückständen an. Der mit im Mittel 27 % der Abfallmenge mengenmäßig wichtigste Rückstand aus der Verbrennung ist die Rostasche, von der in Deutschland etwa 6.000.000 Tonnen jährlich anfallen. Es liegt auf der Hand, dass der korrekten abfallrechtlichen Einstufung dieses großen Abfallstroms hohe Bedeutung zukommt.

Die Einstufung von Abfällen erfolgt nach dem inhärenten Gefahrenpotential der im Abfall vorhandenen Stoffe, dabei spielen die Freisetzbarkeit und der Gesamtgehalt toxischer Elemente zunächst nur eine untergeordnete Rolle. Bei der Einstufung muss dem Vorsorgeprinzip Rechnung getragen werden. Für den Fall, dass Detailinformationen zu den vorliegenden Stoffen fehlen, ist daher der ungünstigste Fall zu betrachten, der bei Berücksichtigung der gegebenen Umstände vernünftigerweise anzunehmen ist [6]. Dem entsprechend ist im Zweifel der Gesamtgehalt eines toxischen Elements in den Gehalt einer passenden Modellverbindung umzurechnen

Unter Berücksichtigung der Bedingungen der Abfallentstehung und der typischen Zusammensetzung von Rostaschen aus der Verbrennung von Hausmüll und Abfällen zur energetischen Verwertung (HMV-Rostaschen) konnte für die meisten gefahrenrelevanten Eigenschaften nachgewiesen werden, dass diese für Rostaschen aus der Verbrennung von Siedlungsabfällen in der Regel nicht zutreffen [4]. Schwierig ist die Einstufung hinsichtlich der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP14 (umweltgefährlich). Die Gesamtgehalte von Kupfer, Zink, Blei und Nickel liegen regelmäßig über der Konzentrationsgrenze von 0,25 %. Eine Betrachtung auf Basis der Gesamtgehalte würde unweigerlich zu einer Einstufung als umweltgefährlich führen, so dass eine differenzierende Betrachtung erforderlich ist.

Ziel der Untersuchungen war daher,

- Bindungsformen von Schwermetallen in HMV-Rostaschen zu unterscheiden,
- eine Methodik zu entwickeln, anhand derer geprüft werden kann, ob eine spezifische Rostasche als umweltgefährlich einzustufen ist und
- zu ermitteln, wie HMV-Rostaschen in der Regel hinsichtlich HP14 einzustufen sind.

1. Gefahrenrelevante Eigenschaft HP14

Die Zuordnung des Abfallschlüssels gemäß der Abfallverzeichnisverordnung (AVV) [1] hängt davon ab, ob im Abfall potentiell gefährliche Stoffe enthalten sind. Die gefahrenrelevante Eigenschaft HP14 wird in der Abfallrahmenrichtlinie, Anhang III [7] definiert als *ökotoxisch*: Abfall, der unmittelbare oder mittelbare Gefahren für einen oder mehrere Umweltbereiche darstellt oder darstellen kann.

Geprüft wird diese Eigenschaft anhand des Gehalts ozonschädigender Stoffe (für Rostaschen nicht relevant) und anhand des Vorliegens aquatisch toxisch wirkender Stoffe.

Grundsätzlich ist die Feststellung gefahrenrelevanter Eigenschaften bei Abfällen eng an das Chemikalienrecht und an die Einstufung von Stoffgemischen, d.h. an die CLP-Verordnung [5] angelehnt. Analog zur der Einstufung von Gemischen ist es möglich, die meisten gefahrenrelevanten Eigenschaften anhand des Vorliegens bzw. des Gehalts gefährlicher Stoffe oder aber durch direkte Prüfung am Abfall zu beurteilen.

Die chemikalienrechtliche Einstufung der in den Abfällen enthaltenen Stoffe erfolgt nach den Prüfvorschriften des Chemikalienrechts. Bindende Vorgaben für die Einstufung einer Vielzahl von Stoffen sind dynamisch festgelegt durch die *harmonisierte Einstufung* in Anhang 6 der CLP-Verordnung. Ansonsten sind beispielsweise die von den Herstellern bei der ECHA gemeldeten Einstufungen heranzuziehen.

Auch bei den gefahrenrelevanten Eigenschaften, zu deren Ermittlung Rechenregeln aufgestellt wurden, kann das Vorliegen gefahrenrelevanter Eigenschaften im Prinzip auch am Abfall selbst geprüft werden, soweit einschlägige und international genormte Testverfahren vorliegen. Der Aufwand für einen solchen Nachweis ist in vielen Fällen aber sehr hoch und die Aussagekraft von Prüfergebnissen ist nicht in allen Fällen für eine Einstufung ausreichend.

1.1. Direkte Prüfung der aquatischen Toxizität – Biotests

Vielfach wurden zur Prüfung der umweltgefährlichen Eigenschaften von Abfällen biologische Tests vorgeschlagen. Dabei wurden sowohl terrestrische als auch aquatische Organismen verschiedener trophischer Ebenen eingesetzt [z.B. 9, 13]. Weil nach der Abfallrahmenrichtlinie nur die aquatische Toxizität einstufigsrelevant ist, sollte auf terrestrische Tests verzichtet werden können. Zur Einstufung von Stoffen nach Chemikalienrecht sind Tests mit Algen, Krebstieren und Fischen vorgeschrieben [3]. Weil Tests mit Wirbeltieren engen Vorschriften unterliegen, sind Fischtests für die Einstufung von Abfällen nicht zulässig. Für Tests mit Fischeiern bzw. -embryonen gibt es bislang keine verbindlichen Bewertungsmaßstäbe für Abfälle. Ein weiteres Problem bei der direkten Prüfung von Abfällen hinsichtlich ihrer aquatischen Toxizität ist die Probenvorbereitung: In den Testsystemen werden in der Regel wässrige Eluate eingesetzt, bei denen nicht abschließend geklärt ist, wie gut sie die Eigenschaften des Abfalls wiedergeben. Dies hat zur Folge, dass Ansätze zur direkten Prüfung der aquatischen Toxizität nicht allgemein anerkannt sind.

1.2. Rechenregeln zur Einstufung von Abfällen hinsichtlich HP14

Die Einstufungsregeln der Abfallrahmenrichtlinie sehen vor, dass Abfällen die gefahrenrelevante Eigenschaft HP14 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.

$$[c(\text{H420}) \geq 0,1 \text{ \%}]$$

- b) Die Abfälle enthalten einen oder mehrere als *akut wassergefährdend* (H400) eingestufte Stoffe und deren Konzentrationen übersteigen in Summe 25 % Masse.

$$[\sum c(\text{H400}) \geq 25 \text{ \%}]$$

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.

$$[\Sigma c(\text{H410}) * 100 + \Sigma c(\text{H411}) * 10 + \Sigma c(\text{H412}) \geq 25 \%]$$

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.

$$[\Sigma c(\text{H410}) + \Sigma c(\text{H411}) + \Sigma c(\text{H412}) + \Sigma c(\text{H413}) \geq 25 \%]$$

Dabei gelten Berücksichtigungsgrenzen von 0,1 % (H410) bzw. 1 %.

Es kommt in der Praxis bei HMV-Rostaschen 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 HMV-Rostaschen überschreiten die Berücksichtigungsgrenze von 1 % Masse (bezogen auf die Originalsubstanz), die für Stoffe mit den Gefahrenhinweis-Codes H411, H412 und H413 gilt. Daher ist für die Einstufung von HMV-Rostaschen letztlich nur die Bedingung c) relevant. Der Gehalt der mit H410 einzustufenden Stoffe ist der kritischste und muss daher im Detail betrachtet werden. Relevante Elemente sind hierbei Kupfer, Zink, Nickel und Blei.

Die Zuordnung der Kategorie chronischer aquatischer Toxizität von Stoffen erfolgt dem Leitfaden zur CLP-Verordnung zufolge anhand des Zusammenwirkens der Löslichkeit und der geringsten Konzentration, die in aquatischem Milieu toxische Wirkung hervorruft [3]. Dies wird bei Metallen und deren schwer löslichen Verbindungen anhand des von der OECD bzw. UNECE veröffentlichten *Transformation/Dissolution Protocols* [17] geprüft.

2. Bindungsformen von Schwermetallen in HMV-Rostaschen

Grundsätzlich kann unterschieden werden zwischen gediegen oder in Legierung vorliegenden Metallen (*Metalle (goL)*) und den chemisch gebundenen Anteilen der Metalle. Soweit sie nicht verunreinigt sind, stellen *reine* (gediegene) Metalle und ihre Legierungen in massiver Form der Abfallverzeichnisverordnung zufolge keine gefährlichen Abfälle dar. Der Begriff *massive Form* bezieht sich zur Unterscheidung zu pulverförmig vorliegenden Metallen auf Körner mit mehr als 1 mm Durchmesser [3].

2.1. Vorkommen von Schwermetallen im Brennstoff

In Abfällen kommen Schwermetalle sowohl in metallischer Form (gediegen oder in Legierung) als auch chemisch gebunden vor. Die gediegen oder in Legierung vorliegenden Metalle gelangen in Form metallischer Gegenstände oder als Verbund mit anderen Materialien in den Abfall. Derartige Verbunde sind beispielsweise Spielzeug, Textilien, verschiedene Verpackungen, Elektrogeräte und Elektro-Installationsmaterial. Die Quellen chemisch gebundener Schwermetalle sind der Einsatz in Produkten, beispielsweise als Pigment oder Stabilisator, und das ubiquitäre Vorkommen in der Umwelt.

Den Ergebnissen eigener Hausmüllsortieranalyen und der umfangreichen Analyse von Sortierfraktionen des Hausmülls durch das Bayerische Landesamt für Umwelt [19] zufolge wird von Kupfer bis zu 90 % des Gesamtgehalts metallisch gediegen oder als Legierung in den Brennstoff eingetragen, bei Zink liegt der Anteil bei 60 bis 70 % und bei Blei immerhin bei etwa 20 %.

Metalle, welche im Brennstoff gediegen oder in Legierung vorliegen, werden in der Verbrennung nur oberflächlich oxidiert und gelangen so in die Rostasche [2]. Wenn einigermaßen konstante Oxidschichtdicken angesetzt werden, ist zu erwarten, dass von feinteiligen Partikeln ein größerer Anteil oxidiert wird als von massiven Metallen.

Die chemisch gebundenen Anteile im Abfall können durch den Verbrennungsvorgang bei Temperaturen von typischerweise mehr als 800 °C in andere Bindungsformen übergehen. In biogenen Matrices vorliegende Anteile werden oxidiert, Salze können die thermische Belastung zum Teil unverändert überstehen.

HMV-Rostaschen aus unterschiedlichen Verbrennungsanlagen bestehen gleichermaßen überwiegend aus Silikaten, Oxiden und Carbonaten. Neben sogenannten Durchläufern, z.B. Schrott, Keramik, Glas und Steinen, treten typische Mineralneubildungen auf. Dazu gehören glasartige Phasen, Spinelle und Minerale der Melilith- und der Pyroxen-Gruppe [10, 11]. Mengenmäßig untergeordnet treten regelmäßig andere Phasen, Salze sowie die oben genannten gediegenen Metalle und deren Legierungen auf. Die Feinfraktion von Rostaschen enthält in der Regel höhere Gehalte an Salzen als die Grobfraktion [11].

Bei den chemisch gebundenen Anteilen 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 [10]. 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 bzw. Aluminium und Sauerstoff Minerale mit Spinellstruktur. Spinelle sind chemisch sehr stabile Verbindungen. Der in HMV-Rostaschen 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 Matrices bzw. in Spinelle ist aus Schlacken der Kupfer- und Zinkverhüttung bekannt [14]. Exemplarisch wurden Kupfer- und Zinkspinelle bzw. -silicate auch in HMV-Rostaschen nachgewiesen [13, 15, 16].

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 [11].

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 den Anteilen der Schwermetalle, die nach der Verbrennung möglicherweise in Form löslicher Salze vorliegen, hat der Ascheaustrag, der bei allen Anlagen in Deutschland als Nassentascher ausgeführt ist. Im Entascher stellt sich durch Lösen von Calciumoxid ein alkalisches Milieu ein, in dem die 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.

Wasserlösliche 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 ($> \text{pH } 12$) 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.

2.2. Einstufung chemisch gebundener Schwermetalle nach Chemikalienrecht

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 HMA-Rostaschen 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 der 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 sowohl hinsichtlich der akuten Toxizität als auch 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 [12].

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, sofern nicht durch einen Test nach dem OECD-*Transformation/Dissolution Protocol* (T/D-Protocol, [17]) das Gegenteil nachgewiesen ist. Dieses sieht anspruchsvolle Testbedingungen vor: die Laufzeiten der Tests betragen 7 bzw. 21 Tage, für die Einstufung hinsichtlich H410 ist die Löslichkeit im pH-Bereich zwischen pH 8 und pH 6 zu prüfen.

Zur Differenzierung von Bindungsformen wurde über die Ergebnisse folgender Methoden berichtet:

- quantitative Röntgendiffraktometrie (XRD mit Rietveld-Verfeinerung) lässt eine Zuordnung und Quantifizierung kristalliner Phasen (d. h. unterschiedlicher Stoffe) zu. Die Quantifizierungsgrenze liegt in der Regel bei etwa 1 % und somit zu hoch für die Einstufung hinsichtlich HP14.
- Rasterelektronenmikroskopie mit EDX ist hauptsächlich geeignet für die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von Einzelpartikeln. Nach entsprechender Präparation der Proben ist auch die Analyse von größeren Flächenbereichen möglich, deren Ergebnisse auch eine näherungsweise Berechnung der Phasenanteile in der Probe zulassen. Die Methode erfordert einen großen Aufwand in der Probenvorbereitung, in der Analyse und bei der Auswertung.
- Die sequenzielle Extraktion von Schwermetallen mit Säuren unterschiedlicher Stärke, Komplexbildnern und unter Variation der Redoxbedingungen wurde als Methode zum Charakterisieren der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden und Sedimenten entwickelt. Obwohl sich diese Matrices deutlich von Rostaschen unterscheiden, wurde die Methode mehrfach auch auf Rostaschen angewandt. Die Ergebnisse sind nur eingeschränkt interpretierbar [8] und sie lassen keinen direkten Schluss auf die aquatische Toxizität der Fraktionen zu.

Die in diesem Beitrag dargestellte Methode unterscheidet sich von den genannten Methoden dadurch, dass Stoffgruppen entlang der Einstufungskriterien des Chemikalienrechts differenziert werden.

3. Bestimmung der Ökotoxizität von Rostaschen unter Berücksichtigung der Bindungsformen

3.1. Methodischer Ansatz

Grundlagen der Methode zur Unterscheidung von Stoffgruppen und zur Bestimmung der einstufigsrelevanten Anteile der Schwermetalle sind die Abscheidung metallisch vorliegender Anteile der Schwermetalle und die selektive Extraktion aller potenziell als H410 einzustufenden Stoffe aus der Mineralphase.

Die in Wasser unter den Bedingungen des T/D-Protocols nur schwer löslichen Oxide, Hydroxide und Carbonate von Kupfer, Nickel, Zink und Blei sind in verdünnten Lösungen schwacher Säuren im pH-Bereich zwischen pH 4 und pH 5 oder in starken Komplexbildnern wie EDTA so gut löslich, dass eine Unterscheidung von Gruppen der Bindungsformen chemisch gebundener Schwermetalle durch selektive Lösung gelingt:

- Wasserlösliche Verbindungen der genannten Schwermetalle können durch Analyse des wässrigen Eluats quantifiziert werden (Stoffgruppe 3, *sicher H410*).
- die 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 eingestuften Verbindungen, die im Abfall zu erwarten sind, sicher erfasst werden (Stoffgruppe 2, *potenziell H410*). Derzeit lässt sich nicht vermeiden, dass einzelne Stoffe wie Nickeloxid, die nicht als H410 eingestuft sind¹, zumindest teilweise miterfasst werden. Insofern ist der Ansatz als konservativ anzusehen.
- Die Anteile der Schwermetalle, die chemisch so fest gebunden sind, dass sie nicht als H410 einzustufen sind, verbleiben im Extraktionsrückstand (Stoffgruppe 1, *nicht H410*).

3.2. Durchführung der Untersuchung

Probenvorbereitung

Ziel der Probenvorbereitung ist die Konservierung der Probe und die unverfälschte Isolierung der einstufigsrelevanten Bestandteile. Dies bedeutet, dass die Probe getrocknet und ohne Verfälschung durch Metallabrieb auf Analysenfeinheit (Korngröße < 0,25 mm) zerkleinert werden muss. Dies gelingt, wenn bei der Zerkleinerung Metallpartikel gezielt ausgetragen werden. Bei Teilungsschritten muss darauf geachtet werden, dass das Volumen von Teilproben der Korngröße und der Inhomogenität des Materials angepasst sind.

Bei der Probenahme werden entsprechend LAGA PN 98 Mischproben aus mindestens 4 Einzelproben erzeugt, die zu Laborproben von mindestens 10 l Volumen verjüngt werden müssen. Dabei wird das Maximalkorn auf 50 mm begrenzt, weil größere Körner in der Regel aus Metallen (goL), Unverbrannten oder Inertstoffen bestehen. Im Labor werden Teilproben zur Eluatherstellung abgeteilt und der Rest getrocknet. Die trockene Probe wird nach Abtrennen von Eisenpartikeln durch schrittweises Brechen mit abnehmender Spaltweite auf < 2 mm gebrochen. Nichtmagnetische Partikel werden durch

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

Sieben und ggf. Sortieren des Überkorns nach jedem Brechschritt ausgesondert. Nach Teilung auf etwa 300 g wird schonend in mehreren Schritten gemahlen. Nach jedem Mahlschritt wird gesiebt (Maschenweiten z.B. 2 mm, 1 mm, 0,5 mm und 0,25 mm), um freigelegte Metallpartikel abzuscheiden. Der Probenvorbereitung kommt hohe Bedeutung zu, weil beim Brechen und Mahlen erzeugte Metallspäne und Abrieb zu Überbefunden bei den einstufigsrelevanten Parametern führen. In Bild 1 sind die Stoffströme bei der Probenahme und Probenvorbereitung dargestellt.

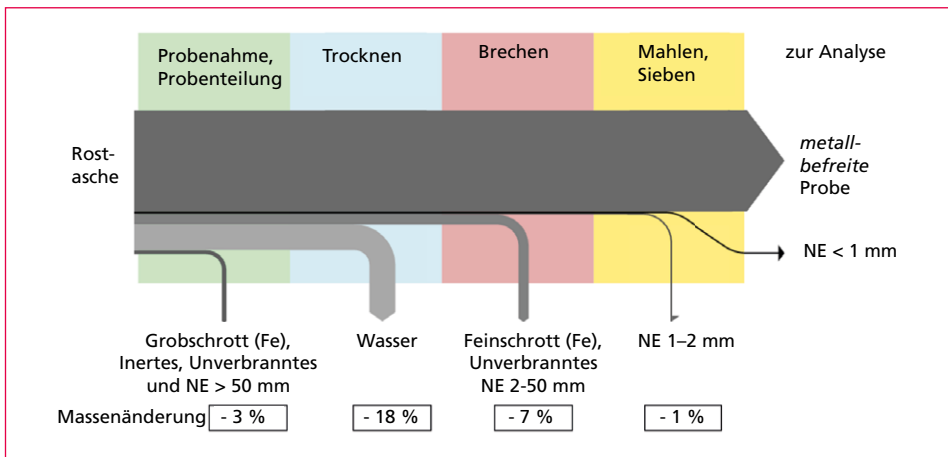


Bild 1: Stoffströme bei Probenahme und Probenvorbereitung (Beispieldaten)

Selektive Extraktion und Analytik

Die gemahlene Probe wird mit Königswasser aufgeschlossen und die Aufschlusslösung zur Bestimmung der Gesamtgehalte z.B. mit ICP-OES analysiert. Ebenso wird der Zink-Gehalt der isolierten Metallpartikel < 1 mm und die Gehalte im wässrigen Eluat bestimmt.

Zur selektiven Extraktion werden 1,5 g der Analysenprobe mit 0,05 l des Extraktionsmittels versetzt, der pH-Wert eingestellt und 24 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Während der Extraktion muss der pH-Wert mehrfach nachgestellt werden (z.B. nach 0,5 h, 1 h, 2 h, ...). Die Extraktionslösung wird abfiltriert, angesäuert (pH < 2) und auf 0,1 l aufgefüllt.

Der zu berücksichtigende Anteil der Stoffgruppe 0 berechnet sich aus dem Zink-Gehalt der Metallpartikel < 1 mm. Der Gehalt an Stoffen der Stoffgruppe 1 berechnet sich aus der Differenz des Gesamtgehalts und des Gehalts extrahierbarer Schwermetalle. Der Gehalt der Stoffgruppe 2 ist die Differenz des extrahierbaren Anteils und des auf die Probe berechneten Gehalts im wässrigen Eluat. Letzterer ist zugleich der Gehalt der Stoffgruppe 3.

Zur Einstufung müssen die so ermittelten Gehalte einerseits auf die Originalsubstanz der Probe bezogen werden, andererseits aber in passend gewählte Modellsustanzen für die verschiedenen Stoffgruppen umgerechnet werden (Tabelle 1).

Tabelle 1: Modellsubstanzen für die Stoffgruppen 1 bis 3

Stoffgruppe und Verbindungsklasse	Beschreibung	Element	Modellsubstanz	stöchiometr. Faktor	Einstufung nach CLP	
1: Spinelle, Inosilicate	nicht löslich in schwacher Säure (pH 4) oder starkem Komplexbildner	Cu	(Cu, Fe) Fe_2O_4	–	notifiziert	–
		Zn	(Zn, Fe) Fe_2O_4	–	notifiziert	–
		Ni	(Ni, Fe) Fe_2O_4	–	notifiziert	–
		Pb	Ca(Pb)FeSi $_2O_6$ *	1	harmonisiert (Pb)	H410
2: Oxide, Hydroxide, Carbonate	kaum löslich in Wasser, löslich in schwacher Säure (pH 4)	Cu	Cu $_2(OH)_2CO_3$	1,754	harmonisiert	H410
		Zn	ZnO	1,245	harmonisiert	H410
		Ni	NiCO $_3$	2,022	notifiziert	H410
		Pb	PbCO $_3$ *	1	harmonisiert (Pb)	H410
3: lösliche Salze und Oxo-Anionen	wasserlöslich (Salze)	Cu	CuSO $_4$	2,512	harmonisiert	H410
		Zn	ZnSO $_4$	2,470	harmonisiert	H410
		Ni	NiSO $_4$	2,636	harmonisiert	H410
		Pb	Pb(NO $_3$) $_2$ *	1	harmonisiert (Pb)	H410

* Bleiverbindungen werden beispielhaft genannt, hier ist eine Umrechnung nicht erforderlich, weil in der CLP-Verordnung Bleiverbindungen allgemein eine harmonisierte Einstufung als H410 zugeordnet ist

3.3. Ergebnisse

Um einen Bezug zu den Gesamtgehalten der Schwermetalle in HMV-Rostaschen herstellen zu können, wurden einzelne Verbrennungsanlagen mit Probengrößen in der Größenordnung einiger Tonnen, also weit jenseits der nach LAGA PN 98 erforderlichen Probengröße beprobt und die bei der Probenahme und der Probenvorbereitung ausgeschiedenen Metallkörner charakterisiert. Das in Bild 2 dargestellte Stoffstromdiagramm zeigt, dass nur geringe Anteile des Gesamtgehalts in einstufigsrelevanten Stoffgruppen vorliegen.

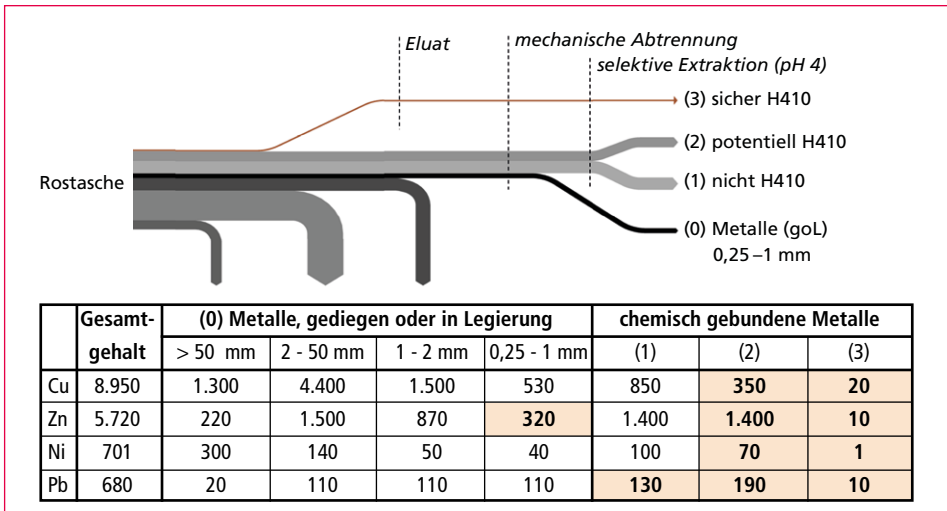


Bild 2: Stoffstromdiagramm für Kupfer, Zink, Nickel und Blei über Probenahme, Probenvorbereitung und Unterscheidung in Stoffgruppen unterschiedlicher Bindungsform; die jeweils einstufigsrelevanten Stoffgruppen sind hervorgehoben

Mit dem oben dargelegten Ansatz zur selektiven Extraktion wurden frische Rostascheprouben ($n = 45$) von 9 Verbrennungsanlagen untersucht. Die Anteile der Stoffgruppen 1 bis 3 an den Gehalten der weitestgehend metallbefreiten Proben sind in Bild 3 dargestellt. Dabei betrug der Anteil der Stoffgruppe 1 (*nicht H410*) gerundet bei Kupfer mindestens 70 %, bei Zink mindestens 50 %, bei Nickel mindestens 60 % und bei Blei mindestens 40 % der chemisch gebundenen Schwermetalle. Die Anteile der Stoffgruppe 3 lagen durchgehend unter 5 %, so dass für die Stoffgruppe 2 Anteile von höchstens etwa 30 % (Kupfer), 50 % (Zink), 40 % (Nickel) und 60 % (Blei) verblieben.

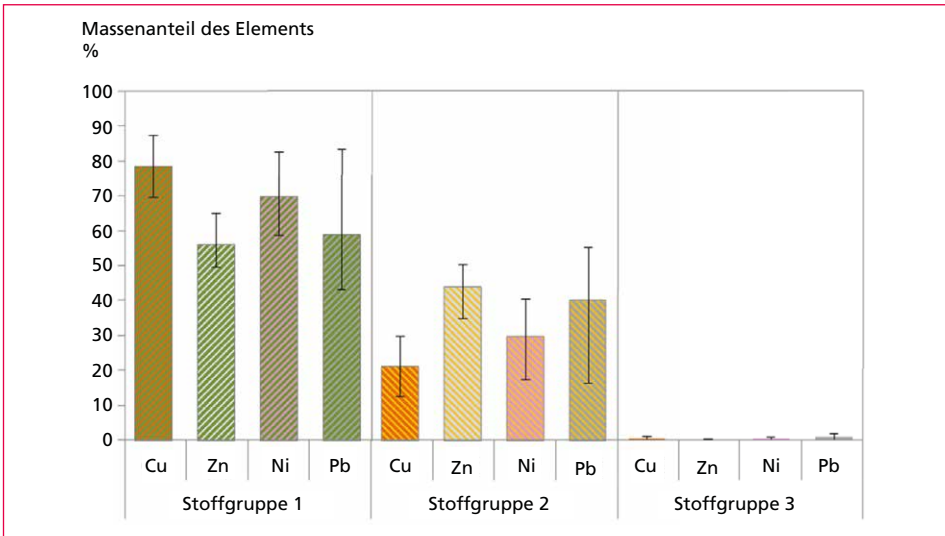


Bild 3: Untersuchung von HMV-Rostaschen: Anteile der Stoffgruppen 1 bis 3 an den chemisch gebundenen Schwermetallen

3.4. Optimierung der Methode

Die oben dargestellten Ergebnisse wurden mit Citronensäure (2,5 %, pH 4) bzw. EDTA (2,5 %, pH 10) als Extraktionsmittel erzielt. Obwohl beide Extraktionsmittel sowohl Kupferoxid als auch basisches Kupfercarbonat vollständig lösen, wurden bei Rostaschen mit EDTA für Kupfer höhere Anteile der Stoffgruppe 2 gemessen und daher diese zur Beurteilung herangezogen. Weitergehende Untersuchungen bestätigten Minderbefunde in Calcium-haltigen Matrices. Dies war Anlass, systematisch weitere schwache Säuren und biochemisch abbaubare Komplexbildner zu untersuchen. Als Testsubstanz wurde ein Gemisch von CuO , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, ZnO , $\text{NiCO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und PbCO_3 (je 2.000 mg/kg des Elements) in Quarzsand (80 %) und Kalksteinmehl (20 %) eingesetzt. Bewertungsmaßstab waren einerseits hohe Wiederfindungsraten für alle Elemente, gute Reproduzierbarkeit und möglichst hohes Puffervermögen bei pH 4. Die in Bild 4 dargestellten Ergebnisse zeigen für einige der Säuren klare Minderbefunde für Kupfer oder Blei, diese sind wahrscheinlich auf die Ausfällung schwer löslicher Salze bzw. Mischsalze mit Calcium zurückzuführen. Maleinsäure erreichte sowohl hohe Wiederfindungsraten als auch gute Reproduzierbarkeit, so dass diese für weitere Untersuchungen gewählt wird.

Die Kombination von Citronensäure mit dem biochemisch abbaubaren Komplexbildner GLDA zeigt bei einigen Rostaschen eine höhere Extraktionsrate als Maleinsäure. Dies spricht für einen Angriff auf die Matrix der Stoffgruppe 1.

Der Definition der Stoffgruppen entsprechend sollten in dem Rückstand der selektiven Extraktion nur noch solche Stoffe enthalten sein, die nicht als H410 einzustufen sind. Dies wurde anhand der Untersuchung nach T/D-Protocol [17] an den Extraktionsrückständen einiger Rostaschen bestätigt.

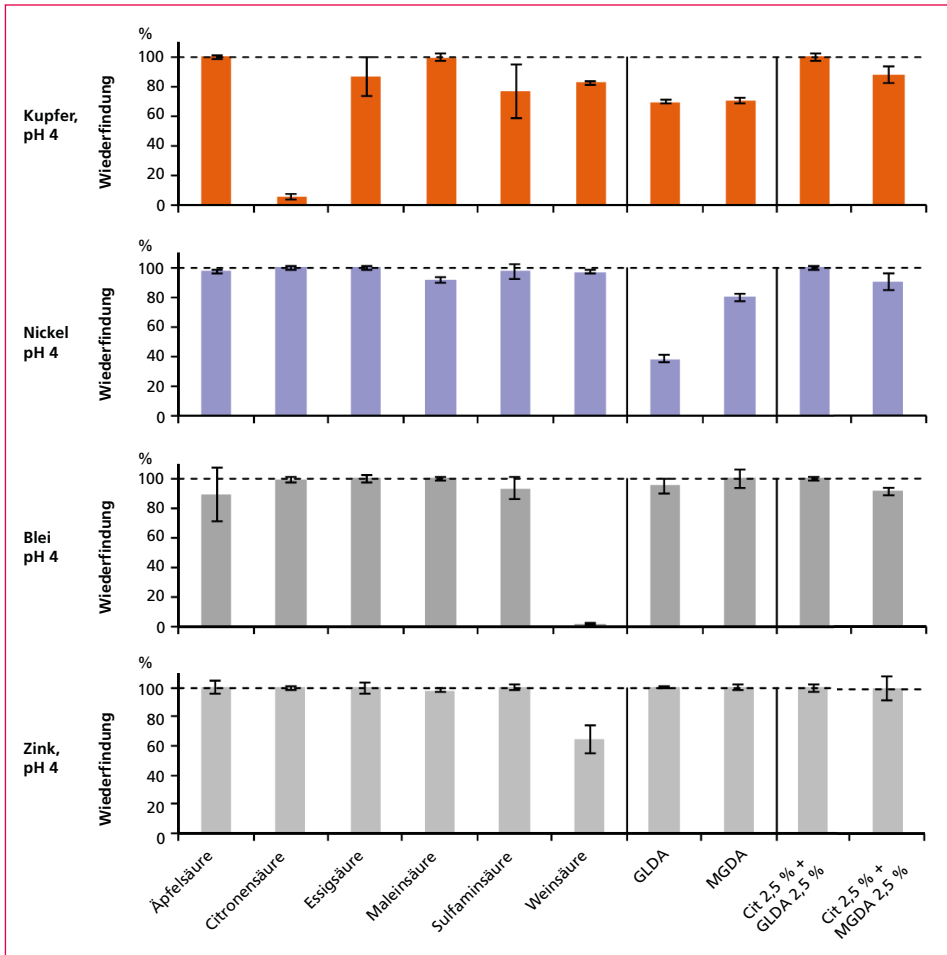


Bild 4: Wiederfindungsraten der selektiven Extraktion schwer löslicher Oxide bzw. Carbonate durch verschiedene Säuren und Komplexbildner bei pH 4

4. Einstufung nach HP14 in der Praxis

Bei allen bislang untersuchten Rostaschen lag der Gehalt an feinen Zinkpartikeln (goL, < 1 mm) unter der Berücksichtigungsgrenze von 0,1 %, so dass diese bei der Berechnung der Prüfgröße nicht zu berücksichtigen sind. Auch die Gehalte von Blei lagen in den

zu berücksichtigenden Stoffgruppen deutlich unter der Berücksichtigungsgrenze. Die Massenkonzentrationen der Elemente Kupfer, Nickel und Zink in den verschiedenen Stoffgruppen müssen vor der Berechnung der Prüfgröße in die jeweilige Modellverbindung umgerechnet werden. Die Verbindungen der Stoffgruppe 3 und Nickelverbindungen der Stoffgruppe 2 lagen durchweg weit unter der Berücksichtigungsgrenze. Zink in Stoffgruppe 2 (berechnet als ZnO) überschritt die Berücksichtigungsgrenze hingegen regelmäßig, die Gehalte lagen in den bislang untersuchten Proben deutlich unter 0,25 %. Kupfer (als $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) erreichte die Berücksichtigungsgrenze in einigen Fällen. Letztlich wurde die Prüfgröße von 25 % ($0,25\% \cdot 100$) in keiner Probe erreicht.

5. Fazit

Eine problemangepasste Probenvorbereitung ermöglicht es, die metallisch gediegen oder in Legierung vorliegenden Anteile der Schwermetalle Kupfer, Zink, Nickel und Blei zu isolieren, so dass die chemisch gebundenen Anteile der Schwermetalle getrennt analysiert werden können. Mit dem Ansatz der selektiven Extraktion der Stoffe, die potenziell als aquatisch chronisch toxisch, Kategorie 1 einzustufen sind, und der Ermittlung des wasserlöslichen Anteils können die chemisch gebundenen Anteile weiter differenziert werden. Damit steht eine Methode zur Verfügung, mit der die für die sachgerechte Einstufung erforderlichen Informationen ermittelt werden können.

Die Untersuchung einer Vielzahl von Proben verschiedener Anlagen in verschiedenen Regionen Deutschlands führte regelmäßig zu dem Ergebnis, dass die Prüfgröße zur Einstufung hinsichtlich HP14 nicht überschritten wird.

6. Literatur

- [1] BRD (2017): Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnis-Verordnung – AVV), Ausfertigungsdatum 2001, zuletzt geändert am 17.07.2017
- [2] Deike, R.; Ebert, D.; Schubert, D.; Ulum, R.; Warnecke, R.; Vogell, M.: Das Recycling von Metallen aus MV-Schlacke. In: Müll und Abfall, 2014, S. 4-12
- [3] ECHA: Guidance on the Application of the CLP Criteria Version 5.0. Helsinki: 2017 (Online: https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/clp_en.pdf/58b5dc6d-ac2a-4910-9702-e9e1f5051cc5)
- [4] ECN: Revised classification of MSWI bottom ash. ECN-X—16-125. Study for The Dutch Waste Management Association, CEWEP (Confederation of European Waste-to-Energy Plants), and FIR (Fédération Internationale du Recyclage). Petten (NL): 2016.
- [5] 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://data.europa.eu/eli/reg/2008/1272/2017-06-01>)
- [6] EU (2018): Bekanntmachung der Kommission – Technischer Leitfaden zur Abfalleinstufung (2018/C 124/01). 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))

- [7] EU (2018): Richtlinie 2008/98/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 19. November 2008 über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien. Official Journal of the European Union L312, 22.11.2008, p. 3). Konsolidierte Fassung vom 05.07.2018 (Online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008L0098-20180705>)
- [8] Haberl, J.; Schuster, M.: Solubility of elements in waste incineration fly ash and bottom ash under various leaching conditions studied by a sequential extraction procedure. In: Waste Management 87, 2019, S. 268 – 278
- [9] Hennebert, P.: Proposal of concentration limits for determining the hazard property HP 14 for waste using ecotoxicological tests. In: Waste Management 74, 2018, S. 74-85
- [10] Knorr, W.; Hentschel, B.; Marb, C.; Schädel, S.; Swerev, M.; Vierle, O.; Lay, J. P.: Rückstände aus der Müllverbrennung. Erich Schmidt Verlag, Berlin: 1999
- [11] Pfrang-Stotz, G.; Reichelt, J.; Sauter, J.: Einfluss geänderter Stoffströme in der Abfallwirtschaft auf die zukünftige Qualität und die Verwertungsmöglichkeiten von Müllverbrennungsschlacken. Forschungszentrum Karlsruhe: Wissenschaftliche Berichte FZKA 7025, Karlsruhe: 2005
- [12] Römbke, J.; Ketelhut, R. (2014): Weiterentwicklung der UBA-Handlungsempfehlung zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Abfällen. Umweltbundesamt (Hrsg.): TEXTE 19/2014. Dessau. (Online verfügbar: https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/publikationen/uba_handlungsempfehlung_hp14_de.pdf)
- [13] Saquib, N.: Distribution and chemical association of trace elements in incinerator residues and mining waste from a leaching perspective. Örebro Studies in Chemistry 15, Örebro (SE): 2016
- [14] Sjöblom, R.: Klassning av förbränningsrester som farligt eller icke farligt avfall. Rapport 2017:423, Energiforsk AB, Stockholm: 2017
- [15] Speiser, C.: Exothermer Stoffumsatz in MVA-Schlackedeponien: Mineralogische und geochemische Charakterisierung von Müllverbrennungsschlacken, Stoff- und Wärmebilanz. PhD dissertation, Technische Universität München: 2001
- [16] Ulum, R.: Copper recovery from fine particle grain size fraction of bottom ash from Waste to Energy plants. PhD dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg: 2017
- [17] UNECE: 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: 2017
- [18] Weigand, H.; Marb, C.: Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Restmüll aus Haushaltungen. In: Müll und Abfall, 2006, S. 236-246

Ansprechpartner



Hermann Nordsieck
bifa Umweltinstitut GmbH
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Am Mittleren Moos 46
86167 Augsburg, Deutschland
+49 821 7000-232
hnordsieck@bifa.de

Weitere beteiligte Institution

GKS – Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH

Besuchen Sie unsere Website
www.schlackenkonto.de



emvau 
Ein Baustoff aus MV-Schlacke

... ein Baustoff mit Zukunft

- UMWELTBEWUSST
- GÜTEÜBERWACHTE QUALITÄT
- HOHE TRAGFÄHIGKEIT
- WITTERUNGSUNABHÄNGIG EINBAUBAR
- PREISWERT

Hanseatisches Schlackenkonto GmbH

Hamburg 040-25407790 • info@schlackenkonto.de • www.schlackenkonto.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky,
Thomas Pretz, Dieter Georg Senk, Hermann Wotruba (Hrsg.):

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 6
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –

ISBN 978-3-944310-47-3 Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH

Copyright: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc., Dr.-Ing. Stephanie Thiel
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH • Neuruppin 2019
Redaktion und Lektorat: Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Dr.-Ing. Olaf Holm,
Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.
Erfassung und Layout: Elisabeth Thomé-Kozmiensky, Claudia Naumann-Deppe, Sarah Pietsch,
Janin Burbott-Seidel, Ginette Teske, Roland Richter,
Cordula Müller, Gabi Spiegel
Druck: Universal Medien GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.