

ASH  
2012

# Hazard evaluation for inorganic oxide materials having complex chemical form with emphasis on waste, recycled materials and by-products

Rolf Sjöblom,  
Division of Waste Science and Technology,  
Luleå University of Technology, c/o Tekedo AB



# Why do we need to classify waste as hazardous / non-hazardous?

<p>Protection of health and the environment</p>	<p>Conservative classification as hazardous directs the handling of the waste so that it is carried out in a safe manner (precautionary principle)</p>
<p>Conservation of natural resources by utilisation of ash for forest fertilisation and geotechnical construction purposes</p>	<p>Cautious but realistic classification facilitates recycling and utilisation</p>

# Introduction of chemicals legislation into waste legislation

- A new ordinance of waste was published between Christmas and new year in 2001
- It became in force on January 1st, 2002
- In addition to the EWC codes it had the new feature of relying on the chemicals legislation for a number of EWC entries
- Basis was the implementation in Swedish legislation of
  - DSD = Dangerous Substances Directive
  - DPD = Dangerous Preparations Directive

VIKTIGT RÄTTSLIGT MEDDELANDE - Informationen på denna webbplats omfattas av en [ansvarsfriskrivning](#) och ett meddelande om [upphovsrätt](#).



es cs da de et el en fr it lv  
lt hu mt nl pl pt sk sl fi sv

### 31967L0548

Rådets direktiv 67/548/EEG av den 27 juni 1967 om tillnärmning av lagar och andra författningar om klassificering, förpackning och märkning av farliga ämnen

*Europeiska gemenskapernas officiella tidning nr P 196 , 16/08/1967 s. 0001 - 0098*

*Finsk specialutgåva Område 15 Volym 1 s. 0019*

*DA.ES Serie I Område 1967 s. 0211*

*Svensk specialutgåva Område 15 Volym 1 s. 0019*

*Engelsk specialutgåva: Serie I Område 1967 s. 0234*

*"Grekisk specialutgåva; " Område 13 Volym 1 s. 0034*

*Spansk specialutgåva: Område 13 Volym 1 s. 0050*

*Portugisisk specialutgåva: Område 13 Volym 1 s. 0050*

TEXT: ► HTML

### Nummer i registret

13.30.18. *Industripolitik och den inre marknaden - Den inre marknaden: tillnärmning av lagstiftning - Farliga ämnen*

### EUROVOC

tillnärmning av lagstiftning ; etikettering ; emballage ; farligt ämne

### Senare ändringar

ändrad genom.. 369L0081..... ändring ANN 1 från 14/03/1969

ändrad genom.. 370L0189..... ändring ART.10.1 från 11/03/1970

ändrad genom.. 371L0144..... ändring ART.10.1 från 24/03/1971

tillämpningen utvidgad genom 172BN11/9/PT1A21.. JQ1/1/75

ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ANN 5 från 24/05/1973

Eventually,  
the Directive  
became  
consolidated

There used to be  
around 150  
changes in an  
unconsolidated  
document

ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ART.2.3 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ART.6.4 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ART.8BIS från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ART.8QUATER från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... tillägg ART.8TER från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... ändring VERS.I från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... ersätter ANN 1 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... ersätter ANN 2 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... ersätter ANN 3 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 373L0146..... ersätter ANN 4 från 24/05/1973  
ändrad genom.. 375L0409..... tillägg ART.6.2 från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... tillägg ART.8QUINQUIES  
ändrad genom.. 375L0409..... tillägg ART.8SEXIES från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.D ART.2.2  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.EN ANN 2 från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.EN ANN 3 från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.EN ART.2.2  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.EN ART.6.2  
ändrad genom.. 375L0409..... ändring VERS.I ANN 3 från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... ersätter ART.7 från 27/06/1975  
ändrad genom.. 375L0409..... ersätter ART.8.A från 27/06/1975  
ändrad genom.. 376L0907..... ändring ANN 1 från 19/07/1976  
ändrad genom.. 376L0907..... ändring ANN 3 från 19/07/1976  
ändrad genom.. 376L0907..... ändring ANN 4 från 19/07/1976  
ändrad genom.. 179HN01/10..... ändring ART.8QUATER.2 från  
01/01/1981  
ändrad genom.. 379L0370..... tillägg ANN 1 från 07/02/1979  
ändrad genom.. 379L0370..... tillägg ANN 2 från 07/02/1979  
ändrad genom.. 379L0370..... tillägg ANN 3 från 07/02/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... ART.10DEVIENT ART.25  
ändrad genom.. 379L0831..... ART.11DEVIENT ART.26  
ändrad genom.. 379L0831..... ART.9DEVIENT ART.24  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ANN 6 från 19/09/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ANN 7 från 19/07/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ANN 8 från 19/07/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ANN 9 från 19/07/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ART.10 från 19/09/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ART.11 från 19/09/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ART.12 från 19/09/1979  
ändrad genom.. 379L0831..... tillägg ART.13 från 19/09/1979

# Examples of EWC-codes having mirror entries (\* = hazardous)

## **10 02 Wastes from power stations ...**

10 01 16\* fly ash from co-incineration containing dangerous substances

10 01 17 fly ash from co-incineration other than those mentioned in 10 01 16

## **19 01 Wastes from incineration ... of waste**

19 01 13\* Fly ash containing dangerous substances

19 01 14 Fly ash other than those mentioned in 19 01 13

# The properties H4-H8, H10-H11

H4	Irritating	Summation
H5	Harmful	Summation
H6	Toxic	Summation
H7	Carcinogenic	Largest value
H8	Corrosive	Summation
H10	Toxic for reproduction	Largest value
H11	Mutagenic	Largest value

# The properties H13 och H14

H13	Can give rise to another substance having any of the properties H1 – H12	E g eluate Includes diagenesis / chemical restructuring
H14	Ecotoxic	Requirement but no specification at present



# ”Mission impossible”

- Djungle of rules
- Actual inorganic chemical forms very complex
- Actual substances are not represented in databases over dangerous substances and properties
- The methodology designed to apply to chemical products where selected substances are mixed
- It is not acceptable to ”cheat” by not including substances that are dangerous although not represented in the data bases
- ≠ legislation for chemical products (risk phrases = R-values)
- Unavoidable with far-reaching interpretations

# Our approach to fulfil the intentions of the hazardous waste directive

- Organic chemistry – relatively straightforward
- Voluntary stricter values for very toxic substances (PAH and dioxin)
- Inorganic chemistry of ash very complex – actual chemical forms cannot be found in data bases =>
- Necessary to identify reference substances for each element as follows:
  - **Known properties with regard to health and environment**
  - **Should represent relatively realistic forms for the element in question**
  - **Should represent actual substances in a conservative manner**
  - **Should represent the properties over time – however, initial contact with water is assumed**

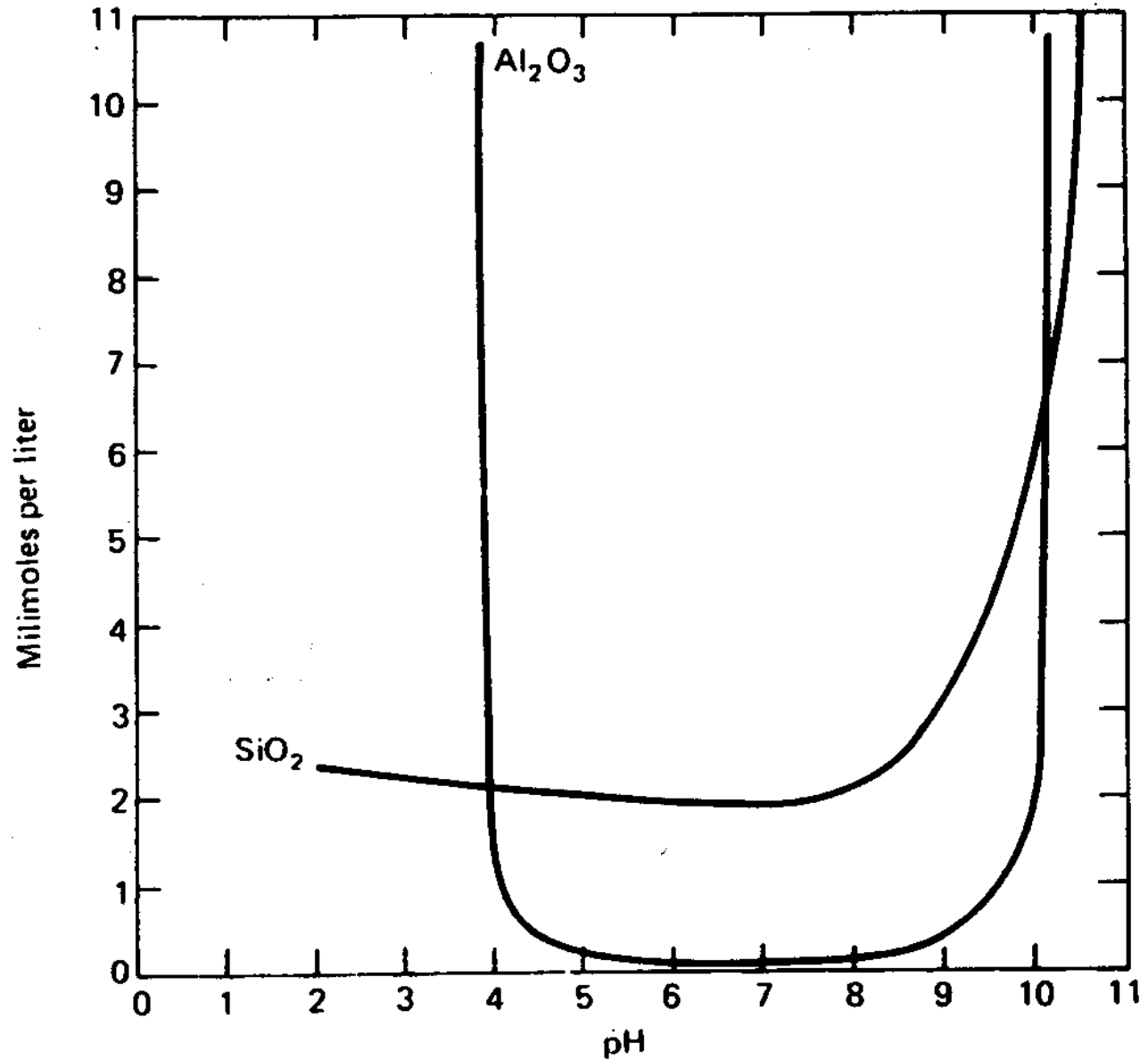


# Major elements

- Phases formed in furnace at high temperature not stable under ambient conditions
- High pH from portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) => increased solubility of silicate & aluminate => reactivity => formation of new minerals, diagenesis
- Chemical sintering & formation of impervious structures
- Lowering of pH as a result of ageing (not necessarily carbonation)
- Sinks for heavy metals

Solubility  
(log scale)  
of alumina  
and silica  
versus pH

Main  
elements  
Ca, Si, Al, Fe  
↔ high  
reactivity



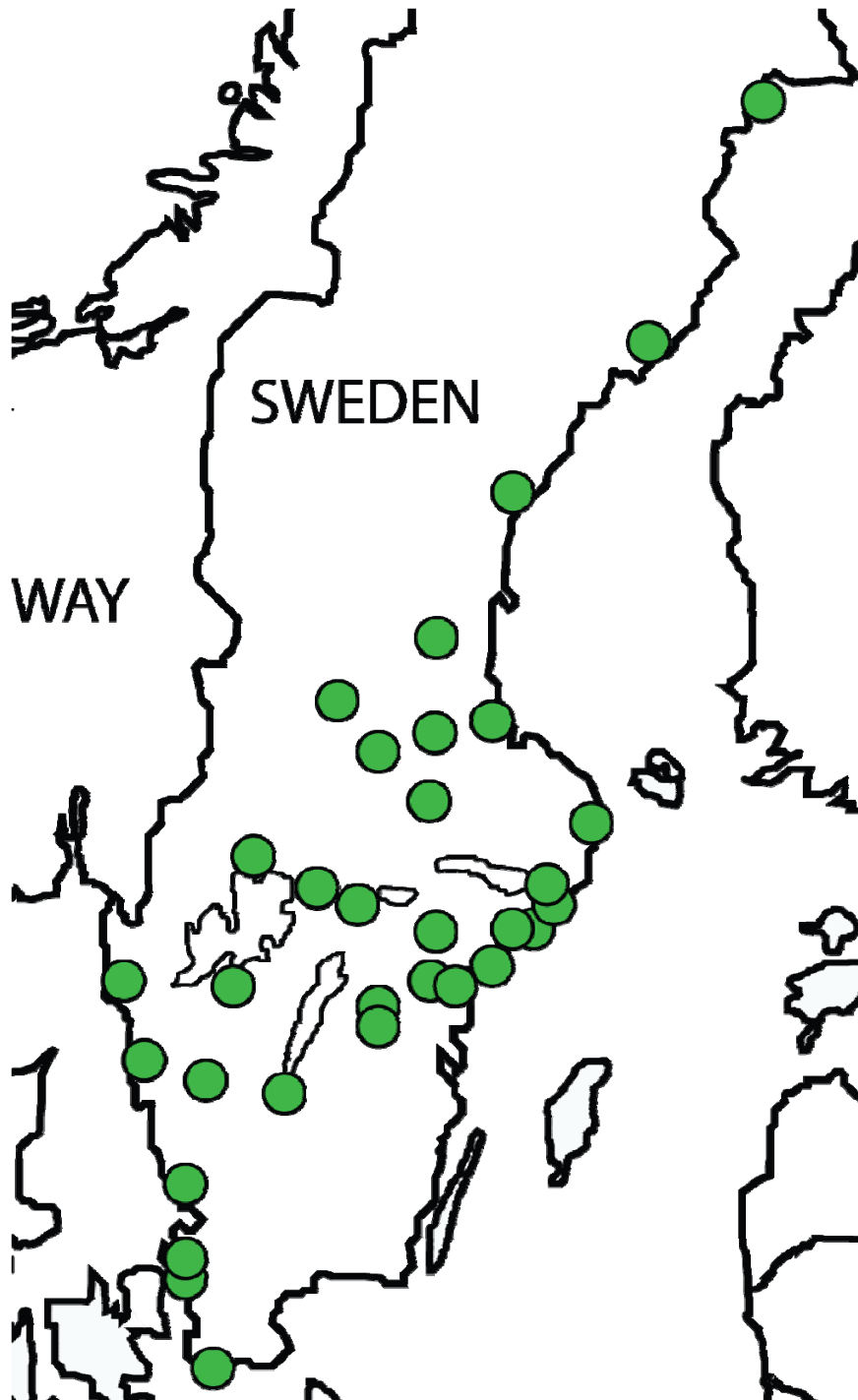
**Figure 4.5** Solubility of alumina and amorphous silica in water (Keller, 1964).

# Minor elements

- Trace elements do not usually form phases of their own
- Instead, they are typically incorporated into the phases formed by the major elements by the mechanism of solid solution
- Especially in iron (hydr)oxides (see poster for details)

# Selection of reference substances

- For most elements, an oxide form is sufficiently cautious
- For Hg and Cd, the chloride form is selected for precautionary reasons  
(in practice, the abundance of Hg & Cd is very low)
- Sb and As may form anions, and no attempts have been made to find more realistic forms
- Cr, Ni and Zn readily form solid solutions with (hydr)oxides of iron
  - This is utilised under certain conditions
  - Chromium-III is strongly stabilized in iron-rich phases



Examples of industrial plants  
that have used the  
Värmeforsk method for  
classification of ash (and slag)  
as hazardous and non-  
hazardous

Cases in which Tekedo AB has  
been involved only

(more information at  
[www.klassning.se](http://www.klassning.se))



# Conclusions

- There exists a method by means of which classification of ash can be made
  - In a cautious manner
  - In a somewhat realistic manner
  - In an efficient manner
- The method has been recurrently questioned (by us) and the knowledge base has been continuously improved
- In no case have we found that we have not been sufficiently cautious
- Instead, in some cases, precautions have been partially lifted
- The method is applicable also when the base for classification is shifted from DSD/DPD to CLP
- The method is also applicable to non-waste under REACH