

Stellungnahme zur Bewertung der sicheren Handhabung des Abfalls RS1.1 (ESB 2000010014) durch den TÜV Süd

Revision 2¹

Aufgabenstellung

Der Abfall RS1.1 mit der ESB-Nr. 2000010014 hatte die für die Verbrennungsanlage VA 1 im Juni 2022 definierten Bedingungen zur Übernahme nicht erfüllt, da in einigen der DSC-Messungen (3°C/min) bereits ab 90 °C eine exotherme Energiefreisetzung festgestellt wurde, was eine Lagertemperatur von max. -10 °C bedingen würde. Der TÜV Süd Chemieservice hat in seiner Bewertung vom 29. 8. 2023² für diesen Abfall eine weitergehende Prüfung durchgeführt.

Die für die Regelung zur VA 1 herangezogene TRAS 410³ erlaubt neben der DSC auch andere Methoden, mittels derer die „Grenztemperatur zur sicheren Handhabung“ (T_{exo}) sich präziser bestimmen lässt. Es wurde durch den Sachverständigen geprüft, ob der Abfall auf Basis solcher Messungen trotz niedriger Onset-Temperatur in der DSC gehandhabt und die Konstanz seiner Temperaturstabilität dennoch durch DSC-Messung bei Probeneingang nachgewiesen werden kann. Zu dieser Bewertung nimmt das Gutachterteam Jochum hier im Sinne einer unabhängigen Zweitmeinung Stellung.

Vorgaben der TRAS 410 für die Grenztemperatur zur sicheren Handhabung (T_{exo})

Die TRAS 410 nennt drei mögliche Methoden zur Ermittlung der Grenztemperatur zur sicheren Handhabung (T_{exo}):

1. 100°C Abzug vom Onset einer DSC-Messung,
2. 10°C Abzug von der Temperatur, bei der die Wärmeproduktionsrate in einer Präzisionsmessung 0,1 W/kg beträgt und
3. 10°C Abzug von der AZT₂₄⁴

Die DSC-Messung ist das Mittel der Wahl als Screening – Methode, da sie bei jeder Anlieferung eines Abfalls durchgeführt werden kann. Der geringeren Präzision dieser

¹ Die Stellungnahme wurde in Revision 1 einer für die Bewertung nicht relevanten Korrektur des TÜV-Berichts (Fußnote 2) angepasst. In Revision 2 wurde ein Vorschlag des LANUV für ergänzende Messungen aufgenommen.

² Explosions- und Brandereignis bei der Currenta GmbH & Co. OHG am 27.07.2021. Bewertung der sicheren Handhabung des Abfalls RS1.1 (ESB 2000010014) anhand von erweiterten Messmethoden gem. TRAS 410, Revision 1

³ Technische Regel für Anlagensicherheit (TRAS) 410, „Erkennen und Beherrschen exothermer chemischer Reaktionen“ vom 20.12.2020, www.kas-bmu.de

⁴ AZT₂₄ = Adiabatische Zersetzungstemperatur (24 h) = Temperatur, bei der eine Reaktion ohne Wärmeaustausch mit der Umgebung (adiabatisch) nach exakt 24 Stunden thermisch durchgeht

Methode und der subjektiven Bestimmung des Zersetzungsbeginns anhand des Kurvenverlaufs werden durch den hohen Sicherheitsabschlag von 100°C zwischen dem Beginn einer exothermen Zersetzung gemäß DSC (T_{onset}) und der Grenztemperatur zur sicheren Handhabung (T_{exo}) Rechnung getragen. Legt man den niedrigsten Wert der DSC-Messungen zugrunde, kommt man zu einer T_{exo} von -10°C. Bei der Präzisionskalorimetrie wurde eine T_{exo} von 51°C festgestellt. Die Messung der adiabatischen Zersetzungstemperatur über 24 Stunden (AZT₂₄) ergab einen Wert von 118°C und damit ein $T_{\text{exo}} = 108^\circ\text{C}$.

Beurteilung der Messergebnisse

Der Sachverständige des TÜV Süd beschreibt die Unterschiede zwischen den 3 Messmethoden folgendermaßen:

Zersetzungsreaktionen verlaufen unterschiedlich schnell und nach unterschiedlicher Ordnung. Bei sowohl DSC als auch Präzisionskalorimetrie kann dies nicht berücksichtigt werden, da eine vorprogrammierte Temperaturrampe durchlaufen wird. Eine Aussage nach welcher Zeit eine Reaktion ab T_{exo} tatsächlich thermisch durchgeht ist daher nur anhand fehlerbehafteter Rechenmodelle möglich. Die Ableitung von T_{exo} aus solchen Methoden ist folglich immer konservativ. Die bei der adiabatischen Methode ermittelte AZT₂₄ ist hingegen im Rahmen der Messgenauigkeit ein präziser Wert, bei dem zur Bewertung des Risikos (=thermisches Durchgehen) keine weiteren Annahmen nötig sind. Die Zeit bis zum Ereignis beträgt bei der angegebenen Temperatur unter worst-case Annahme adiabatischer Bedingungen stets genau 24 Stunden.

Das Gutachterteam Jochum hält diese Bewertung für zutreffend. Die Bestimmung der AZT₂₄ erfolgt, im Gegensatz zu den zuvor benannten Methoden, adiabatisch, d.h. ohne Energieaustausch mit der Umgebung. Hierfür wird die Probe in ein druck- und temperaturbeständiges Gefäß eingebracht und langsam erwärmt. Sobald das Messgerät eine Energiefreisetzung detektiert, hält es nur noch die adiabatischen Bedingungen aufrecht, d.h. jegliche gemessene Energie oder Gasbildung stammt aus der chemischen Reaktion. Das Ergebnis ist eine Zeit/Energie-Kurve, aus der sich durch Extrapolation die ableiten lässt. Der Sachverständige hat zusätzlich abgeschätzt, dass bei der sich auf der AZT₂₄ beruhenden $T_{\text{exo}} = 108^\circ\text{C}$ die Zeit bis zum Durchgehen unter adiabatischen Bedingungen ca. 48 h betragen würde. Da diese Temperatur im bestimmungsgemäßen Betrieb weit unterschritten wird, kann vernünftigerweise davon ausgegangen werden, dass genügend Zeit für Erkennung von Störungen und Einleitung sowie Wirksamwerden von Maßnahmen bleibt.

Die auch als Warmlagerversuch bezeichnete adiabatische Messung über 24 Stunden kommt von allen genannten Methoden den Verhältnissen in einem Lagertank oder Tankcontainer am nächsten und sollte auch nach Auffassung des Gutachterteams Jochum den Sicherheitsmaßnahmen zugrunde gelegt werden.

Der Sachverständige des TÜV Süd hat auch geprüft, ob die unterschiedlichen Ergebnisse der DSC-Messungen mit Schwankungen der Abfallzusammensetzung innerhalb der Deklaration zusammenhängen können. Ein solcher Zusammenhang konnte nicht festgestellt werden. Der Sachverständige empfiehlt jedoch, auch bei diesem Abfall bei jeder Anlieferung eine DSC-Messung durchzuführen und Anlieferungen mit einem $T_{\text{onset}} < 110^{\circ}\text{C}$ als nicht spezifikationsgerecht abzulehnen.

Sicherheitskonzept

Currenta sieht für diesen Abfall strikte Vorgaben zur Anlieferung und Kontrolle sowie Maßnahmen zum Handling während der Lagerung vor:

- Maximale Anliefertemperatur 35°C .
- Bei der DSC-Kontrollmessung ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) muss der Onset $>110^{\circ}\text{C}$ und die freigesetzte Energie $<750\text{ J/g}$ sein.
- Alle Transportbehälter müssen lokale Temperaturmessungen haben.
- Die Temperatur wird einmal je Schicht (alle 8 h) kontrolliert und dokumentiert.
- Bei $>50^{\circ}\text{C}$ erfolgt Alarmierung. Ab 50°C erfolgt eine engere Kontrolle der Temperatur (alle 2 h).
- Bei $>75^{\circ}\text{C}$ oder einem Temperaturanstieg $>10^{\circ}\text{C}/\text{Tag}$ werden auswirkungsverhindernde und/oder -begrenzende Maßnahmen ergriffen.

Der Sachverständige des TÜV Süd hält diese Maßnahmen für ausreichend und schlägt ergänzend vor, die Messung der AZT₂₄ einschließlich Referenz-DSC-Messung jährlich zu wiederholen. Der Zeitpunkt sollte dabei mit dem Erzeuger abgestimmt werden, um Repräsentativität zu gewährleisten.

Zusammenfassende Bewertung

Das Gutachterteam Jochum hält die Ausführungen des Sachverständigen des TÜV Süd für schlüssig und schließt sich der Befürwortung des Sicherheitskonzepts der Currenta für diesen Abfall uneingeschränkt an.

Die Anlieferungstemperatur liegt mit maximal 35°C weit unter der Temperatur T_{exo} von 108°C. Durch das temperaturabhängige Sicherheitskonzept für die Lagerung besteht auch ausreichender Schutz hinsichtlich nicht auszuschließender Schwankungen der Abfallzusammensetzung sowie der potentiellen Abwesenheit stabilisierender oder Anwesenheit katalytisch wirksamer Stoffe, was nicht zwangsläufig mittels DSC erkennbar ist. Das Gutachterteam Jochum hält ebenfalls die Durchführung einer jährlichen Messung der AZT₂₄ einschließlich Referenz-DSC-Messung für sinnvoll und geeignet, um Veränderungen im Prozess des Abfallerzeugers festzustellen und ggf. weitergehende Maßnahmen umzusetzen. Wir schließen uns der Empfehlung des LANUV an, jeweils alle 3 Methoden (DSC, AZT₂₄ und Reaktionsleistung) auf die entsprechende Probe anzuwenden. Sollten sich signifikante Unterschiede ergeben, ist dies plausibel zu begründen.

Bad Soden, 30. 10. 2023

Für das Team Jochum

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Christin Jochum".