

AISBL

Klasyfikacja zagrożeń odpadów użytkowych PVC

Wersja 4, 05 sierpnia 2015

Celem niniejszego memorandum jest podsumowanie wiedzy VinylPlus w tej kwestii oraz sposób w jaki może być wykorzystane przez firmy biorące udział w łańcuchu recyklingu

Na czym polega problem?

Poużytkowe odpady PVC z produktów o długim zastosowaniu (zazwyczaj odpady z rozbiórki lub remontów budynków, wycofane systemy rur, ale możliwe także odpady elektryczne i ewentualnie elektroniczne oraz odpady samochodowe) mogą zawierać dodatki w wystarczająco wysokiej zawartości, wystarczającej do uruchomienia klasyfikacji jako odpady niebezpieczne, jeśli prawodawstwo UE jest przyjmowane w sensie dosłownym.

Co mówi prawodawstwo europejskie o odpadach niebezpiecznych?

Firmy zajmujące się odpadami muszą zdecydować, który wybrać kod odpadów z Wykazu Odpadów UE (decyzja Komisji 2014/955 ostatnio zmieniła tę listę).

Niektóre pozycje na liście są "absolutne", czyli odpady są uważane za niebezpieczne lub bezpieczne bez względu na skład. Inne z kolei są to tak zwane 'wpisy lustrane', gdy odpady z tego samego źródła mogą być zaliczone do niebezpiecznych lub bezpiecznych w zależności od konkretnego przypadku i od składu odpadów. Jeden przykład w kwestii PVC to odpady budowlane i rozbiórkowe, gdzie wybór następuje pomiędzy zapisem 17 02 03 ("Tworzywa sztuczne") dla odpadów nie uważanych za niebezpieczne i kwalifikacją 17 02 04 * ("szkło, tworzywa sztuczne i drewno zawierające lub zanieczyszczone substancjami niebezpiecznymi"). W takich przypadkach, prawo UE mówi, że wybór ma być dokonany w oparciu o właściwości niebezpieczne w rozumieniu załącznika III do Ramowej Dyrektywy Odpadowej 2008/98.

Co zmieniło się w dniu 1 czerwca?

Lista odpadów i definicja odpadów niebezpiecznych na mocy Dyrektywy Ramowej w sprawie Odpadów obowiązuje przez wiele lat. Rozporządzenie Komisji 1357/2014 zastąpił dawny załącznik III dyrektywy ramowej w sprawie odpadów 2008/98. Rozporządzenie to weszło w życie w dniu 1 czerwca.

Poprzednia wersja załącznika III przedstawiała 15 "właściwości odpadów, które czynią je niebezpiecznymi". Przepisanie tych niebezpiecznych właściwości zostało dokonane na podstawie załącznika VI dyrektywy 67/548 w sprawie klasyfikacji niebezpiecznych substancji.

Należało wymienić poprzedni załącznik III, ponieważ dyrektywa 67/548 była stopniowo zastąpiona rozporządzeniem CLP 1272/2008, została całkowicie uchylona ze skutkiem od dnia 1 czerwca 2015. Jednak zamiast odnieść się do CLP, nowy załącznik III określa limity koncentracji powyżej których obecność niebezpiecznych substancji powoduje automatycznie, że odpady sklasyfikowane są jako niebezpieczne. Odpowiednie stężenie graniczne dla kategorii szkodliwości dla rozrodczości 1A i 1B (dotyczy związków ołowiu i ftalanów o niskim ciężarze cząsteczkowym) to 0,3%.

W tym samym czasie, jest w przygotowaniu poradnik, w celu wyjaśnienia, kiedy i jak odpady muszą być klasyfikowane jako niebezpieczne. Jest to część starań DG ds. Środowiska na rzecz promowania zgodności z przepisami dotyczącymi odpadów.

W skrócie, od 1 czerwca przepisy nie zmieniły się zasadniczo, ale stają się coraz bardziej sztywne i są bardziej aktywnie promowane.

Co z odpadami PVC?

W 2014 roku Komisja UE zwróciła się do niemieckiego konsultanta BiPRO aby przeprowadził badania "w celu oceny możliwości przyznania odstępstwa dla określonych rodzajów odpadów z tworzyw sztucznych i gumy z Listy odpadów UE". Badanie zostało opublikowane w dniu 8 maja. Zostało one uzupełnione o badanie migracji odpowiednich dodatków z odpadów PVC do wody, przeprowadzone przez niemiecki FABES Institute na wniosek VinylPlus.

Wyniki FABES potwierdzają, że migracja substancji niebezpiecznych z odpadów twardego PVC jest bardzo niska oraz z miękkiego PVC jest "raczej niska" (patrz załącznik). Wyniki zasadniczo potwierdzają "Efekt Matrycy", czyli, że migracja substancji z artykułów z PVC lub odpadów jest znacznie niższa od migracji z prostej mieszaniny PVC i dodatków.

DODATEK

Wnioski z analizy migracyjnej FABES

Fabes Forschungs - GmbH na zlecenie VinylPlus w 2014 roku podjął się zbadania migracji niektórych metali ciężkich i plastyfikatorów DEHP z PVC. Badanie przebiegało w dwóch etapach

- Części eksperymentalnej, aby określić współczynniki dyfuzji i partycji
- Część modelowania, na podstawie tych współczynników

Wnioski FABES są następujące

Dla twardego PVC

"Ogólny wniosek z powyższego wyniku oszacowania migracji jest taki, można stwierdzić, że w temperaturze otoczenia, z powodu bardzo niskich współczynników dyfuzji, z kadmu i związków ołowiu w matrycy twardego PVC występuje bardzo niski poziom migracji Cd lub Pb z tego rodzaju materiałów z tworzyw sztucznych. Niska rozpuszczalność w wodzie związków Cd i Pb, używanych do stabilizowania twardego PVC zmniejsza również szybkość migracji Cd i Pb z tych materiałów w (procesowej) wodzie. W rezultacie, w temperaturze otoczenia, szacowane stężenie Cd lub Pb w wodzie jest bardzo niskie, zwłaszcza w systemach dynamicznych".

Do miękkiego PVC

"W podsumowaniu można stwierdzić, że zanieczyszczenia jonami metali ciężkich wody do płukania odpadów uplastycznionego granulatu PVC, jakkolwiek wyższe niż w przypadku twardego PVC, są nadal dość niskie, zwłaszcza w systemach dynamicznych, w których poziomy takich zanieczyszczeń wody byłoby bardzo trudne jeśli w ogóle możliwe do pomiaru obecnymi metodami analitycznymi. Szacunki powyższe zostały wykonane dla próbki najbardziej uplastycznionej, dostarczonej przez VinylPlus. Dla próbek mniej uplastycznionych iękkiego PVC można spodziewać się, że szybkość uwalniania związków metali z matrycy polimeru będzie niższa niż dla próbki 4. Co spowoduje jeszcze niższe skażenie wody pierwiastkami Cd, Pb, Sb, z tego typu materiałów".

"Z doświadczalnych i teoretycznych wyników wymienionych powyżej główny wniosek dotyczący migracji plastyfikatorów ftalanowych z wyrobów wykonanych z uplastycznionego PVC jest taki, że ze względu na bardzo małą rozpuszczalność tych związków w wodzie w temperaturze otoczenia poziomy zanieczyszczenia są raczej niskie, zwłaszcza w systemach dynamicznych gdzie skażenie byłoby blisko granicy wykrywalności najbardziej zaawansowanych technik analitycznych dostępnych obecnie na rynku. "

AISBL
Migracja metali ciężkich i DEHP do wody
Podsumowanie wyników FABES przez VinylPlus i porównania z odpowiednimi
wskaznikami

Granulki sztywnego PVC zawierające 1,5% w / w elementarnym ołowiu lub kadmie, o powierzchni 1 m² w kontakcie z wodą płynącą z prędkością 20 l / minutę przy 30 ° C. (Jest to oparte na rzeczywistym przypadku mycia granulek po rozdrobieniu odpadów)

1	Substance	Lead	Cadmium
2a	Diffusion coefficients derived from measurements (cm ² /s)	1.1-2*10 ⁻¹⁷	6*10 ⁻¹⁶
2b	Partition coefficients derived from measurements	7500 - 9500	2000
3a	Diffusion coefficients used for modelling (cm ² /s)	10 ⁻¹⁶	10 ⁻¹⁵
3b	Partition coefficients used for modelling	1000	1000
4a	Concentrations in water (µg/l)	0.003	0.013
4b	Realistic case substance concentration in granules (% w/w) and concentrations in water in such case (µg/l)	1.5 % 0.003 µg/l	0.2 % 0.002 µg/l
5	EQS (inland surface water, µg/l)	1.2 – 1.3 (a)	0.08 – 0.25 , depending on hardness class
6	Amount released in water after one year (mg and % of total weight of the sample)	31.6 mg (0.0027 %)	21.0 mg (0.0018%)
7	% concentration threshold determining hazardous waste classification	0.3 %	typically 0.1%, maximum 1%
8	Ratio (6)/(7)	0.009	0.018

Granulki z miękkiego PVC zawierające 1,5% w / w elementarnym ołowiu lub kadmie, antymonie, jak również 24% plastyfikatorze (8% DEHP), o powierzchni 1 m² w kontakcie z wodą płynącą w ilości 20 l / min, w temperaturze 30 ° C

Tekst w tabeli(tłumaczenie)

1 Substancja

2a Współczynniki dyfuzji wynikające z pomiarów

2b Współczynniki udziałowe wynikające z pomiarów

3a Współczynniki dyfuzji użyte do modelowania (cm² / s)

3b Współczynniki dyfuzji użyte do modelowania

4a Stężenie w wodzie (ug / l)

4b Rzeczywiste stężenie substancji w postaci granulek (% w / w) i stężenie w wodzie, w tym przypadku (ug / l)

5 EQS (normy jakości (śródlądowe wody powierzchniowe); zależy od klasy twardości

6 Ilość uwolniona w wodzie po jednym roku(mg i % całkowitej wagi próbki)

7 % próg stężenia wg klasyfikacji odpadu i niebezpiecznego
 8 Stosunek (6) / (7)

AISBL					
1	Substance	Lead	Cadmium	Antimony	DEHP
2a	Diffusion coefficients derived from measurements (cm ² /s)	0.6- 5.8*10 ⁻¹⁴	4-10*10 ⁻¹⁴	2-8.5*10 ⁻¹⁶	1.2*10 ⁻¹⁰ - 5*10 ⁻⁹ (b)
2b	Partition coefficients derived from measurements	1700- 7000	7400- 15000	7000- 240000	
3a	Diffusion coefficients used for modelling (cm ² /s)	5*10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹³	10 ⁻¹⁵	5*10 ⁻¹⁰ (c)
3b	Partition coefficients used for modelling	5000	10000	100000	250000
4a	Concentrations in water (µg/l)	0.42	0.53	0.03	0.42
4b	Realistic case substance concentration in granules (% w/w) and concentrations in water in such case (µg/l)	1.5 % 0.42 µg/l	0.1 % 0.035 µg/l	2 % 0.04 µg/l	8 % 0.42 µg/l
5	EQS (inland surface water, µg/l)	1.2 – 1.3 (a)	0.08 – 0.25, depending on hardness class	Not identified as priority substance	1.3
6	Amount released in water after one year (mg and % of total weight of the sample)	4418 mg (0.44 %)	368 mg (0.037 %)	421 mg (0.042 %)	4418 mg (0.44 %)
7	% concentration threshold determining hazardous waste classification	0.3 %	typically 0.1%, max. 1%	Antimony trioxide: 1%	0.3 %
8	Ratio (6)/(7)	1.47	0.37	0.042	1.47

Uwagi

a) stężenie ołowiu może być również porównane z innym wskaźnikiem: Rozporządzenie Komisji 2015/628 ogranicza zawartość ołowiu w artykułach konsumenckich, które dzieci mogą umieścić w ustach. Odpowiedni załącznik tego rozporządzenia określa, że takie artykuły "nie mogą być wprowadzane do obrotu lub stosowane w artykułach dostarczanych ogółowi społeczeństwa, jeśli stężenie ołowiu (w przeliczeniu na metal) w tych artykułach lub ich częściach jest równe lub większe niż 0,05% wagowo, (...) Limit nie ma zastosowania, jeżeli można wykazać, że tempo uwalniania ołowiu z takiego artykułu lub każdej takiej dostępnej części wyrobu, zarówno powlekane lub niepowlekane, nie przekracza 0,05 ug / cm² na godzinę (co odpowiada 0,05 ug / g / h) "

AISBL

Limit szybkości uwalniania jest więc $500 \mu\text{g} / \text{m}^2$ na godzinę. Woda płynąca w ilości $1200 \text{ l} / \text{h}$ w kontakcie z 1 m^2 nie może zawierać więcej niż $500/1200 = 0,42 \mu\text{g} / \text{l}$. Modelowe stężenie jest więcej niż 100 razy mniejsze w przypadku sztywnego PVC i równe granicy w przypadku miękkiego PVC.

Innym istotnym punktem odniesienia jest limit dla badanych substancji w wodzie pitnej, jak w części B załącznika do Dyrektywy w sprawie Wody Pitnej nr 98/83 / WE, która określa następujące limity: Pb: $10 \mu\text{g} / \text{l}$; Cd: $5,0 \mu\text{g} / \text{l}$; Sb: $5.0 \mu\text{g} / \text{l}$. Nie ma limitu na DEHP w niniejszej dyrektywie, ale wytyczne WHO wyznaczają wartość DEHP na $8 \mu\text{g} / \text{l}$.

b) współczynniki dyfuzji DEHP pochodzą z wcześniejszych danych uzyskanych w wyniku badań FABES i innych instytutów, ponieważ stężenie mierzone w temperaturze 30°C było poniżej granicy wykrywalności.

c) Najwyższe wartości doświadczalne zmierzono w organicznych płynnych stymulantach produktów spożywczych i / lub rozpuszczalnikach. Jest dobrze udokumentowane, że takie płyny podlegają dyfuzji / wnikają w matrycę polimerową podczas eksperymentów dotyczących migracji. Prowadzi to do dodatkowego zmiękczenia polimeru i w związku z tym do wyższych współczynników dyfuzji. Taki efekt nie dotyczy wody.