



Interessengemeinschaft der Aufbereiter und Verwerter von Müllverbrennungsschlacken - IGAM –

Einstufung von Hausmüllverbrennungsschlacken in das Abfallverzeichnis anhand der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP1-HP15 Praxisleitfaden der Verbände IGAM und ITAD e.V.

Teil 1: Einstufung von HMV-Schlacken im Regelfall ("Regelvermutung")

Teil 2: Überprüfung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall

Dieser Praxisleitfaden wurde vom bifa Umweltinstitut (Augsburg) auf Basis einer Ausarbeitung des Forschungs- und Entwicklungsinstituts Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN, Petten) und eigener Arbeiten erstellt. Einbezogen wurden dabei vom Institut für Technologien der Metalle der Universität Duisburg-Essen (ITM, Prof Deike) entwickelte Ansätze zur Feinabtrennung von Metallpartikeln aus HMV-Schlacke sowie systematische Betrachtungen durch GKS-Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH.

Alle Informationen im vorliegenden Bericht stammen aus vertrauenswürdigen Quellen und die Erstellung erfolgte mit angemessener Sorgfalt.

Für enthaltene Fehler, Ungenauigkeiten und/oder Versäumnisse jeglicher Art oder daraus resultierende Schäden können die Verbände IGAM und ITAD e.V. oder deren Beauftragte nicht verantwortlich gemacht werden, unabhängig von der Ursache.

Die Verantwortung und das Risiko der Nutzung sämtlicher hier enthaltener Informationen sowie darauf basierende Entscheidungen liegen beim Nutzer.

# Inhalt

Zusar	nmenfa	ssung	5
Abkü	rzungsv	erzeichnis	7
Begri	ffsbestir	mmungen	8
Vorw	ort		9
Teil 1			10
1	Einstufu	ng von HMV-Schlacken im Regelfall ("Regelvermutung")	10
1.1	Einleit	ung	10
1.2	Europa	rechtlicher Hintergrund	11
1.3	Ansatz	und Methodik	13
1.3.1	Dateng	rundlage und allgemeines Vorgehen bei der Einstufung unbekannter Abfälle	14
1.3.2	Ansätz	e zu HP 14	18
1.3.3	Betrac	htung zu HP 15	22
1.4	U	isse	
1.4.1	Ergebn	isse der ECN-Studie	23
		nzierung von Stoffgruppen zur Einstufung hinsichtlich HP 6 und HP 14	
		pasierter Ansatz zur Einstufung hinsichtlich HP 14	
1.4.4		ente organische Schadstoffe (POP-Verbindungen)	
1.5		nreibung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall	
1.6	Schluss	sfolgerung	34
Litera	iturverz	eichnis	37
2		fung der Regelvermutung	39
2.1		tliche Vorgaben für die abfallrechtliche Einstufung von HMV-Schlacken in	
		hland	
2.2		ung und Anwendungsbereich	
2.3		nahme – Planung und Durchführung	
		nahmeplan	
		nahme und Dokumentation der Probenahme	
2.4		nvorbereitung und Untersuchung	
2.5		rtung	
Anha	Ū	Ablaufschemata	
Anha	Ū	Probenahmeplan und -protokoll	
Anha	Ü	Vorschrift zur Probenvorbereitung	
Anha	Ü	Probenvorbereitungsprotokoll (Beispiel)	
Anha	Ū	Parameterliste	67
Anha	•	Bewertung der Eluatqualität bei der risikobasierten Überprüfung der	70
		barkeit der Regelvermutung	
Anha	_	Methode zur Selektiven Extraktion der Stoffe der Stoffgruppen 2 und 3	
Anha	ng 8:	Modellsubstanzen und deren stoffrechtliche Einstufung	/3

# Zusammenfassung

Eine sachgerechte abfallrechtliche Einstufung von HMV-Schlacken hat höchste Bedeutung für deren Verwertung bzw. Entsorgung.

Teil 1 dieses Praxisleitfadens zielt darauf, einen Rahmen zur Bewertung von HMV-Schlacken im Regelfall abzustecken, innerhalb dessen für HMV-Schlacken gefahrenrelevante Eigenschaften mit Sicherheit ausgeschlossen werden können. Es wird gezeigt, dass der Ausschluss der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 15 für die weit überwiegende Mehrzahl von HMV-Schlacken möglich ist. Damit legt er die Grundlage für eine Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall. Teil 2 gibt Hinweise zur Überprüfung der Regelvermutung.

Vom Ansatz her basiert Teil 1 des Praxisleitfadens auf einer im Jahr 2016 durchgeführten Studie des niederländischen Forschungsinstituts Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN), bei der eine Einstufung auf Basis einer umfangreichen Datensammlung von Analysenergebnissen europäischer HMV-Schlacken vorgenommen wurde. Wegen Veränderung der Rechtsgrundlagen im Jahr 2018 wurde u.a. zur gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 eine Anpassung der Vorgehensweise erforderlich. Auch zukünftig werden Anpassungen erforderlich sein. Absehbar ist beispielsweise, dass sich Änderungen der CLP-Verordnung wie Änderungen bei der harmonisierten Einstufung von Stoffen oder Änderungen bei den Regeln zur Einstufung von Stoffen auf die abfallrechtliche Einstufung von HMV-Schlacken auswirken. Vorausschauend regelmäßig zu prüfen, welche Änderungen der Grundlagen sich abzeichnen und den Praxisleitfaden entsprechend anzupassen, ist daher Bestandteil des Konzepts.

Abfälle, deren Zusammensetzung nicht im Detail bekannt ist, werden zweckmäßigerweise in einem dreistufigen Prozess eingestuft, bei dem schrittweise geprüft wird, welche gefahrenrelevante Eigenschaften zutreffen können, um darauf aufbauend anhand von Detailprüfungen Klarheit zur Einstufung bringen. Diese auch von ECN angewandte Vorgehensweise, ergibt schon in der ersten Stufe ("allgemeines Screening"), dass die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1, HP 2, HP 3, HP 9, HP 12 und HP 15 für HMV-Schlacken ausgeschlossen werden können.

In Stufe 2 erfolgte die Betrachtung des ungünstigsten (anzunehmenden) Falls, bei dem angenommen wird, dass die Gesamtgehalte gefährlicher Elemente als die jeweils "gefährlichste" zu erwartende Verbindung vorliegen. Diese Betrachtung zeigte, dass im Regelfall (Basis war das 95. Perzentil der oben genannten Analysenwerte) auch die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 5, HP 11 und HP 13 mit Sicherheit ausgeschlossen werden können.

Die Detailuntersuchung der Stufe 3 ergab zusammen mit einem neuen Ansatz zur Differenzierung von Stoffgruppen, dass auch die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 4, HP 6, HP 7, HP 8, HP 10 und HP 14 in der Regel (bei Einhalten von Höchstwerten der Konzentration von Blei und der chemisch gebundenen Anteile von Kupfer, Zink, Blei und Nickel in den betrachteten Stoffgruppen) nicht zutreffen. Untersuchungen zur Differenzierung von Stoffgruppen bei Kupfer, Zink, Blei und Nickel wurden bislang an Schlackeproben von 19 Hausmüllverbrennungsanlagen und Ersatzbrennstoffkraftwerken und vier Schlackeaufbereitungsanlagen durchgeführt. Die bislang untersuchten Anlagen bilden hinsichtlich der Feuerungstechnik und des eingesetzten Brennstoffs die Bandbreite der Abfallverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung in Deutschland ab. Daher ist zu erwarten, dass auch die Schlacken der anderen Anlagen im Regelfall nicht als gefährlich eingestuft werden müssen. Im Rahmen der Aktualisierung des Praxisleitfadens ist vorgesehen, die Datenbasis zur Beurteilung der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 6 und HP 14 auszuweiten.

In HMV-Schlacken treten Spuren von PCDD/F, PCB, Pentachlorphenol und Chlorbenzolen auf. Die Konzentrationen dieser POP-Verbindungen liegen den vorliegenden Werten zufolge durchgängig weit

unter den Grenzwerten der POP-Verordnung. Andere POP-Verbindungen können aufgrund des Brennstoffs und des Prozesses der Abfallgenese (thermische Zerstörung) ausgeschlossen werden.

Damit kann als Fazit zur Einstufung von HMV-Schlacken der Schluss gezogen werden, dass diese im Regelfall als nicht gefährlich einzustufen sind. Ob eine zu beurteilende HMV-Schlacke im Rahmen der Regelvermutung liegt, kann im Einzelfall anhand der Gehalte einstufungsrelevanter Elemente geprüft werden.

Die Vorgehensweise dieses Praxisleitfadens kann im Prinzip auch auf andere komplexe mineralische Abfälle angewandt werden. Die Auswahl der Modellverbindungen und die zur Unterscheidung von Bindungsformen abgeleiteten Faktoren sind jedoch spezifisch und daher nur auf HMV-Schlacke anwendbar.

# Abkürzungsverzeichnis

AAS Atomabsorptionsspektroskopie (*Atomic Absorption Spectrometry*)

AbfRRL Abfallrahmenrichtlinie (2008/98/EG)

ATP Anpassungen an den technischen Fortschritt (aus CLP)

CEWEP the Confederation of European Waste-to-Energy Plants

CLP Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung (Classification, Labelling and Packaging)

(Verordnung (EG) Nr. 1272/2008)

CV-AFS Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (Cold Vapour Atomic Fluorescence

Spectroscopy)

CV-AAS Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy)

ECHA European Chemicals Agency / Europäische Chemikalien Agentur

ECN Energy research Centre of the Netherlands (Petten, NL)

HI Gefahrenindex (Hazard Index)

HMV Hausmüllverbrennung

HP Gefahrenrelevante Eigenschaft (Hazardous Property)

HSC Gefahrenhinweiscode (Hazard Statement Code)

ICP-MS Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (Inductively coupled plasma mass

spectrometry)

ICP-AES Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissions-Spektroskopie (Inductively coupled plasma

atomic emission spectroscopy)

KrWG Kreislaufwirtschaftsgesetz

LC<sub>50</sub> Die letale Konzentration LC<sub>50</sub> (lethal concentration) ist ein Standardmesswert zur Beschrei-

bung der Toxizität eines in der Umgebung befindlichen Stoffes (Konzentration, bei der die Hälfte

der betrachteten Lebewesen (50 %) durch Exposition stirbt)

Metalle\_goL Metalle, die rein (gediegen) oder als Legierung vorliegen

MVA Müllverbrennungsanlage

POP Persistente organische Schadstoffe (Persistent Organic Pollutants)

PCB Polychlorierte Biphenyle (polychlorinated biphenyls)

PCDD/PCDF Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

(polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuranes)

STOT Spezifische Zielorgan-Toxizität (Specific Target Organ Toxicity)

TOC Organischer Gesamtkohlenstoff (*Total Organic Carbon*)

XRF Röntgenfluoreszenz (X-Ray Fluorescence)

# Begriffsbestimmungen

#### Abfallerzeuger

bezeichnet entsprechend der Definition der Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) bzw. des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) jede Person, durch deren Tätigkeit Abfälle anfallen (<u>Abfallersterzeuger/Ersterzeuger</u>) oder jede Person, die eine Vorbehandlung, Mischung oder sonstige Behandlung vornimmt, die eine Veränderung der Natur oder der Zusammensetzung dieser Abfälle bewirkt.

#### Abfallbesitzer

bezeichnet entsprechend der Definition der Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) bzw. des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) den Erzeuger der Abfälle oder die natürliche oder juristische Person, in deren Besitz sich die Abfälle befinden.

## **HMV-Schlacke**

umfasst Schlacken (Rohschlacke, Frischschlacke, aufbereitete Schlacke, Fertigschlacke, gealterte Schlacke) aus Rostfeuerungsanlagen zur thermischen Abfallbehandlung von Siedlungsabfällen und Gewerbeabfällen – und somit auch der sogenannten EBS-Kraftwerke. In den vorgenannten Thermischen Abfallbehandlungsanlagen können auch siedlungsabfallähnliche gefährliche Abfälle oder Klärschlamm in geringen Anteilen mitverbrannt werden.

#### Kritischer MIN-Gehalt

Als kritischen MIN-Gehalt (MIN-Zusammensetzung) bezeichnete ECN die Konzentration eines Elements, welche bei der Betrachtung des schlimmsten Falles ("Worst-Case-Betrachtung") zur Einstufung als gefährlich führen würde und damit eine Betrachtung der Stufe 3 auslöst.

In Teil 2 des vorliegenden Praxisleitfadens werden statt der kritischen MIN-Gehalte Höchstwerte für die Konzentrationen einstufungsrelevanter Elemente herangezogen und dabei die Ergebnisse einer Betrachtung der Stufe 3 in der Bewertungsgrundlage berücksichtigt. Bei den Elementen, die bereits nach der Worst-Case-Betrachtung der Stufe 2 in der Regel nicht zur Einstufung als gefährlich führen, sind diese Höchstwerte identisch mit den kritischen MIN-Gehalten.

# Vorwort

Die Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen ITAD e.V. (Düsseldorf) vertritt die Interessen der Betreiber und Eigentümer von thermischen Abfallbehandlungsanlagen (rund 80 Siedlungsabfall-, Gewerbeabfall- und Klärschlammverbrennungsanlagen; nahezu alle klassischen Siedlungsabfallverbrennungsanlagen (MVA) sind hier vertreten). Die Mitglieder gewährleisten unter Einhaltung höchster Umweltstandards mit über 23 Mio. t/a Behandlungskapazität die Entsorgungssicherheit von Siedlungs- und Gewerbeabfällen in Deutschland und versorgen über 2 Millionen Haushalte sowie die Industrie mit Strom und Wärme.

Die Interessengemeinschaft IGAM (Duisburg) ist die bundesdeutsche Interessenvertretung der Aufbereiter der aus den thermischen Abfallbehandlungsanlagen stammenden Rohschlacken. Die Mitglieder stellen in der Regel ein gütegesichertes Fertigprodukt HMVA unter Einhaltung der geltenden bautechnischen und umweltrelevanten Anforderungen fremdüberwacht her.

Aufgrund der Unsicherheiten mangels bundeseinheitlicher Regelungen zur Klassifizierung von Hausmüllverbrennungsschlacken gemäß der Abfallverzeichnisverordnung haben sich die Verbände IGAM und ITAD dazu entschlossen, auf Basis der Vorgaben einer von mehreren Verbänden auf europäischer Ebene beauftragten Studie [ECN 2016] sowie der darauf basierenden Einstufungssystematik ein ähnliches Dokument auf nationaler Ebene zu erstellen.

Der vorliegende Praxisleitfaden ist für Erzeuger oder Besitzer von Hausmüllverbrennungsschlacken (HMV-Schlacke) gedacht und soll als praxisgerechte und sachgerechte Anleitung dienen, wie die Ergebnisse der ECN-Studie zur Einstufung von Hausmüllverbrennungsschlacken [ECN 2016] und die seither erarbeiteten Erkenntnisse zum tatsächlichen Klassifizierungsprozess von Schlacken verwendet werden kann.

Zur besseren Übersichtlichkeit ist das vorliegende Dokument in zwei Teile gegliedert:

Teil 1 "Basispapier zur Einstufung von HMV-Schlacken im Regelfall ("Regelvermutung")" – eine an neuere Erkenntnisse und an die aktuellen gesetzlichen Grundlagen angepasste Darstellung der Grundlage zur Einstufung von HMV-Aschen im Regelfall. Das Basispapier beruht auf der Studie zur Einstufung von HMV-Schlacken des Forschungsinstituts Energieonderzoek Centrum Nederland (ECN) aus dem Jahr 2016 [ECN 2016], es wird regelmäßig an den aktuellen Stand des gesetzlichen Rahmens und an den Fortschritt von Wissenschaft und Technik angepasst. Gegenüber der Studie von ECN wurde insbesondere der Abschnitt zu HP 14 grundlegend überarbeitet. Das Basispapier enthält alle Details und Erläuterungen, die als wissenschaftliche Grundlage dieses Praxisleitfadens dienen.

Teil 2 "Überprüfung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall" – ein Praxisleitfaden für Erzeuger oder Besitzer zur Einordnung von HMV-Schlacke in das Abfallverzeichnis unter Berücksichtigung der hinsichtlich des Abfallrechts gefahrenrelevanten Eigenschaften. Dieser Teil bezieht sich auf entsprechende normative Dokumente zur Beprobung und Bestimmung der Zusammensetzung und zeigt die Schritte zur Einstufung von HMV-Schlacken auf. Diese Schritte sind anschaulich als Entscheidungsbaum dargestellt, anhand dessen die Abfallerzeuger ihre rohen oder aufbereiteten HMV-Schlacken einstufen können.

# Teil 1

# 1 Einstufung von HMV-Schlacken im Regelfall ("Regelvermutung")

# 1.1 Einleitung

Die Abfallrahmenrichtlinie (2008/98/EG) nennt Kriterien zur Einordnung von Abfällen als gefährlich oder nicht gefährlich. Mit Verspätung wurden im Juli 2018 auch für die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 14 (umweltgefährlich) neue Kriterien festgelegt. Mit Hilfe einer Studie, die von ECN durchgeführt wurde [ECN 2016], sollte überprüft werden, ob frühere Schlussfolgerungen, nach denen HMV-Schlacken als nicht gefährlich eingestuft wurden [Hjelmar et al. 2013], noch gerechtfertigt sind. Die Ergebnisse der Studie zu den gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 5 und HP 7 bis HP 13 sowie zu HP 15 sind auch nach den Änderungen der Abfallrahmenrichtlinie gültig. Hinsichtlich HP 14 hatte ECN einen risikobasierten Ansatz vorgestellt, dem zufolge HMV-Schlacken auch hinsichtlich HP 14 in der Regel nicht als gefährlich einzustufen sind. Dieser Ansatz wird hier ergänzt von einer Betrachtung nach den aktuellen Rechenregeln der Abfallrahmenrichtlinie unter Differenzierung der Bindungsformen toxischer Schwermetalle in den Schlacken. Aufgrund der Anpassung der CLP-Verordnung an den technischen Fortschritt hat sich die Grundlage zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 6 (akut toxisch) geändert, so dass auch hier gegenüber den Ergebnissen der ECN-Studie eine Änderung des Ansatzes erforderlich wurde.

Die Schlussfolgerungen der ECN-Studie und dieses Basispapier beziehen sich zunächst nur auf nass ausgetragene HMV-Schlacken, weil nicht ausreichend Informationen über mögliche Unterschiede in der Zusammensetzung trocken ausgetragener HMV-Schlacken vorliegen.

Die Gefahreneinstufung eines Abfalls hängt ab von dem Gehalt gefährlicher Stoffe. Wenn keine belastbaren Informationen zu den im Abfall vorliegenden Stoffe vorliegen, muss auf die Element-Zusammensetzung abgestellt werden und aus dieser in Verbindung mit sonstigen Informationen zu dem Abfall auf die höchstens möglichen Gehalte gesundheitsschädlicher, toxischer oder ökotoxischer Verbindungen geschlossen werden. Dieses Vorgehen wird im EU-Leitfaden zur Abfalleinstufung (Bekanntmachung 2018/C 124) als Betrachtung des vernünftigerweise anzunehmenden ungünstigsten Falls ("reasonable worst case") bezeichnet.

Im Umkehrschluss kann die Betrachtung des ungünstigsten anzunehmenden Falls dazu dienen, einzelne Gefahrenklassen ohne Vorliegen von Detailinformationen auszuschließen, so dass eingehendere Untersuchungen sich darauf begrenzen können, hinreichend Information zur Bewertung von einzelnen gefahrenrelevanten Eigenschaften bereit zu stellen. Draus ergibt sich ein schrittweises Vorgehen. Zur Einstufung von HMV-Schlacke ging ECN so vor, dass als repräsentative Zusammensetzung einer einzustufenden HMV-Schlacke das 95. Perzentil der Gehalte der einzelnen Elemente aus einem großen Datensatz von HMV-Schlacken aus verschiedenen EU-Mitgliedsstaaten herangezogen wurde. Daraus wurden Maximalgehalte gefährlicher Stoffe als Bewertungsgrundlage abgeleitet. Sofern die so für den Regelfall abgeleiteten Maximalgehalte unter den Konzentrationsgrenzen der AbfRRL liegen, ist sichergestellt, dass es wenig wahrscheinlich ist, dass eine zu bewertende Schlacke die Konzentrationsgrenzen übersteigt (vgl. Abbildung 1).

Als weiterer konservativer Bewertungsansatz sei darauf hingewiesen, dass die in HMV-Schlacken zu erwartenden Maximalgehalte gefährlicher Stoffe nicht mit den zur abfallrechtlichen Einstufung relevanten Konzentrationsgrenzen, also den Werten, deren Überschreitung zu einer Einstufung als gefährlich führen würde, gleichzusetzen sind. Vielmehr zeigen sie auf, in welchem Rahmen sich HMV-Schlacken im Regelfall befinden, mithin also, ob und wieviel Abstand normalerweise zu den in der AbfRRL gesetzten Konzentrationsgrenzen der Schadstoffkonzentration besteht. Die Einstufung im Einzelfall wird also nicht vorweg genommen.

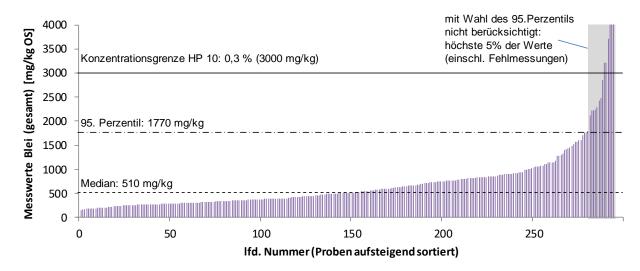


Abbildung 1: Beispiel zur Bedeutung der Auswahl von 95.-Perzentil-Werten zur Beschreibung des Regelfalls Hier gezeigt werden überwiegend aus Routinemessungen stammende und dem bifa Umweltinstitut von Anlagenbetreibern übermittelte Messwerte für Blei (gesamt). 95 % der Werte liegen unter 1770 mg/kg (0,17 %). Es ist daher in der Regel nicht zu erwarten, dass Blei die Konzentrationsgrenze von 0,3 % überschreitet und zur Einstufung als gefährlich wegen HP10 (reproduktionstoxisch) führt. Zur Bewertung hinsichtlich HP 10 wäre nur eine geringe Zahl von Einzelfällen (< 5 %, rechter Teil der grau unterlegten Werte) im Detail zu überprüfen gewesen.

Teil 1 des Praxisleitfadens steckt somit einen Rahmen ab, innerhalb dessen für HMV-Schlacken gefahrenrelevante Eigenschaften sicher ausgeschlossen werden können, so dass eine Einstufung als nicht gefährlicher Abfall nachvollziehbar begründet werden kann. Wegen der konservativen Betrachtungsweise kann
für die Einstufung einer HMV-Schlacke, deren Eigenschaften außerhalb dieses Rahmens liegen, keine Empfehlung zur Einstufung ausgesprochen werden. Ggf. muss der Abfallerzeuger im Einzelfall zum Ausschluss
gefahrenrelevanter Eigenschaften auf weitergehende Untersuchungen zurückgreifen.

## 1.2 Europarechtlicher Hintergrund

Die Einstufung von Abfällen als gefährlich oder nicht gefährlich basiert einerseits auf der Entscheidung der Kommission 2000/532/EG über das Europäische Abfallverzeichnis, novelliert durch den Beschluss 2014/955/EU, und andererseits auf der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG (AbfRRL). Die AbfRRL wurde mehrfach modifiziert, zuletzt durch Verordnung (EU) 2017/997 und Richtlinie (EU) 2018/851. Sie ist der wichtigste Rechtstext für Abfall auf EU-Ebene. Die AbfRRL beinhaltet eine allgemeine Definition des Abfallbegriffs und aller Eigenschaften, mit denen Abfall als gefährlich zu betrachten ist. Außerdem gibt sie Grundsätze und Verpflichtungen für den Umgang mit Abfall an. Seit Inkrafttreten der Verordnung (EU) 2017/997 definiert die AbfRRL nicht nur die 15 gefahrenrelevanten Eigenschaften (hazard properties, HP 1 bis HP 15), sondern gibt soweit möglich auch Rechenregeln zur Bestimmung des Vorhandenseins der gefährlichen Eigenschaften anhand der Konzentration gefährlicher Stoffe vor. Diese Rechenregeln sind an das Chemikalienrecht (CLP-Verordnung, Verordnung (EG) Nr. 1272/2008) angelehnt, sie übernehmen dessen Vorschriften zur Einstufung von Gemischen aber nicht 1 zu 1.

Die CLP-Verordnung definiert den Begriff "Stoff" und die Gefahrenmerkmale, die gefährliche Stoffe von nicht gefährlichen Stoffen unterscheiden. Sie enthält in Anhang VI, Tabelle 3 harmonisierte Festlegungen von Gefahrenmerkmalen für eine Vielzahl von Stoffen. Die harmonisierte Einstufung bildet einen geeigneten Ausgangspunkt für die Gefahrenbewertung, sie ist aber nicht abschließend. Als weitere Unterlagen können bzw. müssen die bei der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) hinterlegten Registrierungsdossiers und ähnliche Quellen zu Rate gezogen werden (vgl. den technischen Leitfaden der Kommission zur Einstufung von Abfällen, Bekanntmachung 2018/C 124/01, Anhang 2).

Die Gefahreneinstufung nach CLP-Verordnung bzw. nach den Rechenregeln der AbfRRL ist relativ eindeutig für Materialien und Produkte mit bekannter Zusammensetzung. Die Einteilung komplex zusammengesetzter und heterogener Abfallstoffe hingegen ist anspruchsvoller, da die chemische Form der Elemente im Abfall größtenteils nicht bekannt ist. Wenn nur Kenntnis von den Gehalten der Elemente, nicht aber von den Stoffen vorhanden ist, sollte dem Technischen Leitfaden zufolge (Nr. 4.2.1) vom Ansatz der "vernünftigerweise anzunehmenden Worst-Case-Stoffe" für die einzelnen ermittelten Elemente ausgegangen werden. Das bedeutet, dass dem Vorsorgeprinzip folgend, allen Elementen, die wie beispielsweise Schwermetalle charakteristischer Bestandteil gefährlicher Stoffe sind, der Stoff zugeordnet wird, der rechnerisch den größten Beitrag zur Gefährlichkeit darstellt. Dabei müssen Stoffe, die zuverlässig ausgeschlossen werden können, nicht berücksichtigt werden, so dass der ungünstigste anzunehmende Fall Berücksichtigung findet. Diese "Worst-Case-Stoffe" sollten für jede gefahrenrelevante Eigenschaft ermittelt werden. Ihre Auswahl beruht auf einem Ausschlussverfahren aufgrund von Kenntnissen über die Ausgangsmaterialien, über die Prozesse bei der Abfallentstehung und auf Kenntnissen über Prozesse bei der Behandlung und Lagerung der Abfälle. Zum letzteren Punkt trägt beispielsweise das (geo-)chemische Verständnis der beteiligten Stoffe bei.

Die Entscheidung der Kommission zum Europäischen Abfallverzeichnis (Entscheidung 2000/532/EG, aktuelle Fassung [EU 2015]) legt fest, dass nicht nur die Abfälle, auf die eines der Gefährlichkeitskriterien der AbfRRL zutreffen, sondern auch solche, die verschiedene persistente organisch Stoffe enthalten, als gefährlich anzusehen sind. Die Einhaltung der Grenzwerte persistenter organischer Schadstoffe wird anhand der entsprechenden Verordnung überprüft (Verordnung (EG) 850/2004 über persistente organische Schadstoffe; POP – Persistent Organic Pollutants, novelliert durch die Verordnung (EU) 2016/460). Gemäß des Beschlusses der Kommission 2014/955/EU werden "Abfälle, die polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan), Chlordan, Hexachlorcyclohexane (einschließlich Lindan), Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Chlordecon, Aldrin, Pentachlorbenzol, Mirex, Toxaphen, Hexabrombiphenyl und/oder PCB in Konzentrationen oberhalb der Konzentrationsgrenzwerte gemäß Anhang IV der Verordnung (EU) 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates (in der jeweils aktuellen Fassung) enthalten, als gefährlich eingestuft."

#### 1.3 Ansatz und Methodik

Gemäß der Verordnung (EU) Nr. 1357/2014 der Kommission sind Abfälle als gefährlich einzustufen, wenn eine oder mehrere der folgenden gefahrenrelevanten Eigenschaften (HP) zutreffen:

- HP 1 explosiv
- HP 2 brandfördernd
- HP 3 entzündbar
- HP 4 reizend Hautreizung und Augenschädigung
- HP 5 spezifische Zielorgan-Toxizität (STOT)/Aspirationsgefahr
- HP 6 akute Toxizität
- HP 7 karzinogen
- HP 8 ätzend
- HP 9 infektiös
- HP 10 reproduktionstoxisch
- HP 11 mutagen
- HP 12 Freisetzung eines akut toxischen Gases
- HP 13 sensibilisierend
- HP 14 ökotoxisch
- HP 15 Abfall, der eine der oben genannten gefahrenrelevanten Eigenschaften entwickeln kann, die der ursprüngliche Abfall nicht unmittelbar aufweist

Damit Abfall als nicht gefährlich gilt, darf er keine dieser 15 gefahrenrelevanten Eigenschaften aufweisen.

Zur Prüfung, ob eine gefahrenrelevante Eigenschaft vorliegt, sind in Anhang III der AbfRRL Regeln aufgestellt, die für die meisten gefahrenrelevanten Eigenschaften analog zur Einstufung gefährlicher Eigenschaften von Mischungen im Chemikalienrecht auf den Konzentrationen gefährlicher Stoffe beruhen. Zu beachten ist, wie in der Entscheidung der Kommission zum Europäischen Abfallverzeichnis genannt, dass wenn "eine gefahrenrelevante Eigenschaft eines Abfalls sowohl durch eine Prüfung als auch anhand der Konzentrationen gefährlicher Stoffe gemäß Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG bewertet [wurde], so sind die Ergebnisse der Prüfung ausschlaggebend.". Die der AbfRRL zufolge anzuwendenden Prüfmethoden sind in der Verordnung (EG) Nr. 440/2008 der Kommission und in anderen CEN-Normen oder international anerkannten Prüfmethoden und Leitlinien beschrieben. Methoden, die diesen Kriterien entsprechen, sind bei Abfällen aber nicht für alle Gefährdungsmerkmale verfügbar, so dass der Ansatz der direkten Prüfung gefahrenrelevanter Eigenschaften nicht uneingeschränkt anwendbar ist.

Je nach Grundlage zur Einstufung lassen sich die gefahrenrelevanten Eigenschaften in drei Gruppen einteilen

# a) Prüfung im Verdachtsfall

Die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1, HP 2, HP 3, HP 9, HP 12 und HP 15<sup>1</sup> erfolgt ohne Anlehnung an in der AbfRRL genannte Grenzwerte aufgrund von Prüfungen, wenn das Vorliegen von Stoffen mit den entsprechenden Gefahrenmerkmalen zu befürchten ist bzw. wenn aufgrund der Herkunft des Abfalls eine einstufungsrelevante Infektionsgefahr vorliegen kann.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anmerkung: Die Prüfung im Verdachtsfall betrifft bei HP 15 die für diese gefährliche Eigenschaft in der Abfallrahmenrichtline genannten Gefahrencodes. Hinsichtlich der Bewertung von HP 15 vgl. auch Abschnitt 1.3.3.

# b) Einstufung nach den Konzentrationen gefährlicher Einzelstoffe

Für die Einstufungen in die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 5, HP 7, HP 10, HP 11 und HP 13 werden die Einzelkonzentrationen der für die relevanten Gefährdungsmerkmale relevanten Stoffe mit den in der AbfRRL, Anhang III, definierten Konzentrationsgrenzen abgeglichen.

# c) Einstufung nach der Summe gefährlicher Stoffe

Um einen Abfall im Sinne der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 4, HP 6, HP 8 und HP 14 einzustufen, wird die Summe der für die jeweiligen Gefährdungsmerkmale relevanten Stoffe mit den Konzentrationsgrenzen der aktuellen Fassung der AbfRRL (Anhang III) verglichen. In einigen Fällen sind bei der Summenbildung Gewichtungsfaktoren zu berücksichtigen. Mit sogenannten Berücksichtigungsgrenzen werden solche Stoffe ausgeschlossen, die aufgrund ihrer sehr geringen Konzentrationen nicht wesentlich zur Gesamtsumme beitragen, so dass bei der Summenbildung nur die Stoffe zu berücksichtigen sind, deren Konzentrationen über der Berücksichtigungsgrenze liegen. Folglich bleiben Stoffe mit Konzentrationen unterhalb der Berücksichtigungsgrenze bei der Summierung unberücksichtigt. Beispielsweise liegt bei der Ermittlung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 8 die Berücksichtigungsgrenze für Stoffe mit dem Gefahrenmerkmal H314 (ätzend) bei 1 %, was bedeutet, dass alle Stoffe mit Konzentrationen von weniger als 1 % nicht berücksichtigt werden müssen. Soweit nicht die im Abfall vorliegenden Stoffe, sondern nur Elementgehalte bekannt sind, müssen zur Bewertung geeignete Modellsubstanzen ausgewählt werden. Die Auswahl der Modellsubstanzen toxisch wirkender Elemente für die verschiedenen Gefahrenklassen wird im Abschnitt 1.4 getroffen.

#### 1.3.1 Datengrundlage und allgemeines Vorgehen bei der Einstufung unbekannter Abfälle

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung eines Abfalls liefert zwar Informationen über die Anteile einzelner Elemente, nicht jedoch darüber, in welcher chemischen Bindungsform diese im Abfall vorliegen. Die Anzahl möglicher Substanzen ist fast unbegrenzt und daher ist die Annahme des schlimmsten vernünftigerweise anzunehmenden Falles ("reasonable worst-case" - hier würde z.B. die Frage gestellt "Was würde es für die Einteilung bedeuten, wenn das gesamte Kupfer in der Schlacke in Form der zu erwartenden schädlichsten Substanz vorliegen würde?") eine übliche Herangehensweise, um die Anwesenheit einer Verbindung zahlenmäßig abzuschätzen. Wenn aus dieser Annahme die Einstufung als ungefährlich hervorgeht, sind keine weiteren Maßnahmen erforderlich. Wenn die Worst-Case-Betrachtung eine Einordnung als gefährlicher Abfall zur Folge hätte, kann eine detaillierte Auswertung der gegebenen Randbedingungen durch Fachleute ("expert judgment") den realen Fall genauer beschreiben und möglicherweise zu einer anderen Einstufung führen. Diese Vorgehensweise ist als mehrstufiger Ansatz zur Beurteilung gefahrenrelevanter Eigenschaften von Abfällen bekannt (schematisch in Abbildung 2 dargestellt) und wurde auch in der ECN-Studie verfolgt.

#### **Datengrundlage**

Den Hauptteil der Datengrundlage für diese Betrachtung ist die in Tabelle 1 wiedergegebene umfangreiche Sammlung von Analysewerten europäischer Abfallverbrennungsanlagen auf Ebene der elementaren Zusammensetzung der Schlacke [Hjelmar et al., 2013]. Sie zeichnet sich dadurch aus, dass sie auch Information zu Elementen umfasst, die nicht im Routine-Analysenumfang der Verbrennungsanlagen enthalten sind. Diese Datensammlung wurde anhand von aktuellen Schlackeanalysen (Jahre 2007 - 2019, n= 462, unterschiedlicher Untersuchungsumfang), deren Ergebnisse im bifa Umweltinstitut vorliegen, und anhand der in der Datenbank ABANDA hinterlegten Daten (Statistik über die Abfallart 190112) auf Plausibilität und Aktualität geprüft. Die 95.-Perzentil-Werte der in beiden Datensammlungen bzw. 80. Perzentilwerte aus ABANDA enthaltenen Parameter liegen in guter Übereinstimmung, so dass davon ausgegangen

werden kann, dass die von Hjelmar et al. veröffentlichten Daten die Bandbreite der Elementgehalte gut wiedergeben. Somit ist die Bandbreite verschiedenster HMV-Schlacken im Rahmen der Regelvermutung ausreichend abgedeckt.

Als ergänzende Datengrundlage für organische Spurenstoffe wurden Werte aus der im bifa Umweltinstitut vorhandenen Datensammlung, Daten aus ABANDA und Literaturwerte herangezogen (Tabelle 2). dabei wurden aus von den Untersuchungen von Knorr et al. (1999) auch die Polychlorbenzole (Cl<sub>3</sub> bis Cl<sub>5</sub>) und Polychlorphenole (Cl<sub>3</sub> bis Cl<sub>5</sub>) einbezogen, weil die von der POP-Verordnung genannten Stoffe in diesen Summenparametern enthalten sind und ihre Konzentration somit maximal gleich der Summenwerte sind.

Die unterschiedliche Anzahl der in die Auswahl eingegangenen Einzelmessungen beruht darauf, dass "exotische" Elemente bei Schlackeanalysen nur in Einzelfällen ermittelt wurden. Die vorhandenen Werte zeigen aber deutlich, dass die Elemente, die mangels ubiquitärer Verbreitung in der Umwelt und wegen geringem Eintrag aus technischen Anwendungen im Brennstoff kaum vorkommen, auch in der Schlacke nicht in einstufungsrelevanten Konzentrationen auftreten. Beispiele dafür sind Lithium (zu erwarten nur aus Fehlwürfen von Batterien), Bismut oder Tellur.

Es wird davon ausgegangen, dass die auf die Originalsubstanz bezogenen Gehalte in einer HMV-Schlacke im Regelfall nicht höher sind als das 95. Perzentil der in der Datensammlung enthaltenen Analysenwerte. Das wird als konservativer Ansatz angesehen, weil

- beim Zusammenstellen der Datensammlung weder Ausreißer eliminiert wurden, noch die in der Regel als Gehalt in der Analysenprobe und auf Trockenmasse angegebenen Werte auf die Gehalte in der Originalsubstanz umgerechnet wurden [O. Hjelmar, persönliche Mitteilung]. Die Umrechnung auf die Originalsubstanz ergibt um 15 % bis 30 % geringere Werte.
- die Ergebnisse in der Datensammlung vertretenen Proben Gesamtgehalte einschließlich der erfassten Partikel reiner Metalle und deren Legierungen darstellen.

In der Datensammlung sind Analysenwerte sowohl von frischen, also nicht aufbereiten Schlacken enthalten als auch Datensätze von aufbereiteten HMV-Schlacken.

Es sei darauf hingewiesen, dass mit den hier angesetzten Werten für die Gesamtgehalte an Schwermetallen und organischen Spurenstoffen die Grundlage zur Beschreibung des Regelfalls gelegt wird. Die Werte dienen nicht direkt als Grundlage der Einstufung der Schlacke einzelner Anlagen.

Tabelle 1: Elementarzusammensetzung von HMV-Schlacken und Gehalte organischer Spurenstoffe.

Die Mehrzahl der Metalle und Spurenelemente wurden mittels ICP-Analyse des Königswasser- oder Salpetersäureaufschlusses bestimmt. Anionen wurden durch Ionenchromatographie nach Auslösung aus der Matrix ermittelt.

Element	Durchschnitt* [mg/kg TS]	95. Perzentil* [mg/kg TS]	[ % Trockenmasse]	N
Ag	15,2	37,5	0,0038	127
Al	47232	71620	7,2	311
As	17,3	46,5	0,0047	1615
В	198	401	0,040	191
Ва	1102	2207	0,22	288
Ве	1,2	2,3	0,00023	162
Bi	2,1	7,4	0,00074	34
Br	44,7	80,6	0,0081	50
С	3171	5383	0,54	69
Ca	130833	190442	19,0	322
Cd	4,8	13,9	0,0014	1661
Cl	9211	37188	3,7	136
Со	31,8	91,1	0,0091	376
Cr	353	754	0,075	1701
Cr VI	0,5	0,8	0,00008	82
Cu	3275	8863	0,89	1699
F	148	1219,5	0,12	78
Fe	58714	103299	10,3	259
Hg	2,3	7,3	0,00073	316
K	7748	11857	1,2	260
Li	14	23	0,0023	92
Mg	12429	21025	2,1	287
Mn	1173	1965,3	0,20	313
Мо	30,1	80,6	0,0081	533
Na	21379	32121	3,2	234
Ni	185	531	0,053	1696
Р	5633	11773	1,2	220
Pb	1309	3969	0,40	1706
S	3862	7873	0,79	455
Sb	73	159	0,016	612
Se	5,2	12,7	0,0013	145
Si	82713	93898	9,4	129
Sn	181	519	0,052	335
Sr	271	356	0,036	136
Te	10	22	0,0022	49
Ti	4244	6636	0,66	262
ΤĪ	6,7	28,6	0,0029	137
V	41,2	76,3	0,0076	349
Zn	3241	6250	0,63	1697

<sup>\*:</sup> berechnete Werte, nicht entsprechend der Zahl signifikanter Stellen gerundet

Tabelle 2: Gehalte organischer Spurenstoffe im HMV-Schlacken.

	or guine on or	opul chievejj	C 1111 T 1111 T 5 C						
		Datensamı Umweltins	•		ABANDA (Abfallart 19	90112)	Literatur		
Stoff	Dimen- sion	Mittel [mg/kg]	95. Perzentil [mg/kg]	Anzahl Werte	80 Perzentil [mg/kg]	Anzahl Werte	Bereich ( <i>F</i>	Anzahl)	Quelle
PAK (16 EPA)	mg/kg	0,37	1,8	73	0,88	112	0,1 - 5,4 0,03 - 2,1	(60) (25*2)	a) b)
Pentachlorbenzol	mg/kg	-	-	-	-	-	0,5	(2)	a)
Hexachlorbenzol	mg/kg	-	-	-	-	-	0,09 - 0,5	(185)	a)
Polychlorbenzole	mg/kg	-	-	-	-	-	0,005 - 0,017	(25*2)	b)
Pentachlorphenol	mg/kg	-	-	-	-	-	< 0,1	(11)	a)
Polychlorphenole	mg/kg	-	-	-	-	-	0,004 - 0,04	(25*2)	b)
PCB (Summe)	mg/kg	0,06	0,1	6	0,06	55	0,002 - 1 0,004 - 0,1	(43) (25*2)	a) b)
PCDD/F (I-TEQ)	μg/kg	0,006	0,024	27*	0,12	12	0,002 - 0,086 0,001 - 0,03	(14) (25*2)	a) b)

<sup>\*:</sup> Bereich weiterer Analysen: 0,001 – 0,032 µg/kg I-TEQ (zusammengefasste Daten von 8 Anlagen mit insgesamt >250 Einzelwerten) Quellen: a) Hjelmar et al, 2013, b) Knorr et al, 1999 (25 Proben, je ein Wert für Grob- und Feinschlacke)

## Stufenweises Vorgehen zur Einstufung

Als erste Stufe wird in der Regel ein allgemeines Screening durchgeführt, in dem alle gefahrenrelevanten Eigenschaften (HP 1 bis HP 15) bewertet werden, aufbauend auf den allgemeinen Eigenschaften und der Zusammensetzung der HMV-Schlacke.

In der Betrachtung der zweiten Stufe werden mit einer Extremfallanalyse (Worst-Case-Analyse) alle gefahrenrelevanten Eigenschaften näher untersucht, welche in der ersten Stufe nicht ausgeschlossen werden konnten.

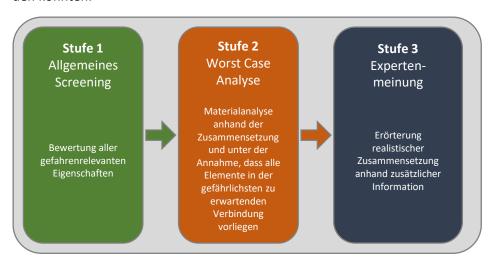


Abbildung 2: Schematische Übersicht des mehrstufigen Ansatzes zur Gefahreneinstufung von Abfällen

In einer Extremfallanalyse wird angenommen, dass die gesamte Menge jedes relevanten Elementes in dessen "gefährlichster" Verbindung vorliegt, mithin als der maximal mögliche Gehalt der gefährlichsten Verbindung betrachtet. Als gefährlichste Verbindung wird hier diejenige der Verbindungen einer Gefahrenkategorie eines Elements bezeichnet, die bei gegebenem Gehalt des Elements den höchsten Massenanteil der Verbindung ergibt. Dies ist beispielhaft in Abbildung 3dargestellt.

# Maximal mögliche Konzentration

Cu-Gehalt gesamt 0,60 %

Annahme: gesamtes Cu ist als CuSO<sub>4</sub> gebunden

Maximaler CuSO<sub>4</sub>-Gehalt?

Cu: 63,5 g/mol; S: 32 g/mol; O: 16 g/mol;

CuSO<sub>4</sub>: 159,6 g/mol

CuSO<sub>4</sub> – Gehalt (maximal):

0,60 % \* 159,6/63,5 = 1,51 %

stöchiometrischer Faktor: 2,51

#### **Gefährlichste Verbindung**

stöchiom. Faktor

Cu 63,5 g/mol

CuO 79,5 g/mol 1,25 CuSO<sub>4</sub> 159,6 g/mol 2,51

Annahme Konzentrationsgrenzwert (KG): 0,1 %

bei 0,08 % Cu  $\rightarrow$  CuO erreicht KG bei 0,04 % Cu  $\rightarrow$  CuSO<sub>4</sub> erreicht KG

CuSO₄ ist "gefährlicher" als CuO

Abbildung 3: Maximal mögliche Konzentration und "Gefährlichste" Modellverbindung
Links: Beispiel zur Bestimmung der maximal möglichen CuSO<sub>2</sub>-Konzentration (unter der Annahme, dass

Links: Beispiel zur Bestimmung der maximal möglichen CuSO<sub>4</sub>-Konzentration (unter der Annahme, dass ausreichend S zur Bildung dieser Verbindung vorhanden ist).

Rechts: Gefährlichere von zwei Cu-Verbindungen: Von zwei Verbindungen der gleichen Gefahrenklasse und mit gleicher Kategorie, d. h. dem selben Konzentrationsgrenzwert ist diejenige die gefährlichere, welche zum Erreichen des Konzentrationsgrenzwertes die geringere Menge des Elements benötigt. Im gewählten Beispiel (rechts) wird bei Vorliegen von CuSO<sub>4</sub> die Konzentrationsgrenze (hierauf 0,1 % gesetzt) bei geringeren Cu-Gehalten erreicht als beim Vorliegen von CuO. CuSO<sub>4</sub> ist daher in diesem Beispiel gefährlicher als CuO anzusehen.

Wenn die Extremfallanalyse ergibt, dass ein Element nicht zur Gefährlichkeit des Abfalls beiträgt, kann dieses mit Sicherheit ausgeschlossen werden

In der Extremfallanalyse kann somit im zweiten Schritt eine Reihe gefährlicher Eigenschaften und Verbindungen ausgeschlossen werden. Die verbleibenden Stoffe, welche möglicherweise in der Schlacke vorliegen, werden im dritten Schritt näher betrachtet.

In der dritten Stufe der Betrachtung wird das Fachwissen von Experten zu Rate gezogen um die verbliebenen gefahrenrelevanten Eigenschaften zu bewerten. Dies beinhaltet Informationen zur Stabilität der Stoffe und des Elutionsverhaltens, Ergebnisse geochemischer Modellierungen sowie Literaturdaten und Informationen zur Verteilung des Gesamtgehalts eines Elements auf unterschiedliche Stoffe im Sinn der CLP.

Derartige Informationen werden insbesondere zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 herangezogen. Die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 14 wird daher getrennt betrachtet.

#### 1.3.2 Ansätze zu HP 14

Für die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 (ökotoxisch) waren bei der Anpassung der AbfRRL an die CLP-Verordnung zunächst keine Regeln festgelegt worden (vgl. Verordnung (EU) 1357/2014). Zum Zeitpunkt der Durchführung der ECN-Studie [ECN 2016] wurden verschiedene Ansätze für eine Regelung diskutiert. Eine Festlegung der Regeln zur Ermittlung von HP 14 erfolgte erst mit Verordnung (EU) 997/2017, so dass die Ergebnisse der ECN-Studie zu HP 14 teilweise überholt sind.

Seit 5. Juli 2018 sind Abfälle als ökotoxisch anzusehen, wenn eine der folgenden Bedingungen erfüllt ist (im Original ohne Nummerierung):

a) Die Abfälle enthalten ozonschichtschädigende Stoffe (Gefahrenhinweis H420) in einer Konzentration größer als 0,1 % Masse.

 $[c(H420) \ge 0.1 \%]$ 

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

[
$$\Sigma$$
 c(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.

```
[ \Sigma c(H410) *100 + \Sigma c(H411) *10 + \Sigma c(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(H410) + \Sigma c(H411) + \Sigma c(H412) + \Sigma c(H413) \geq 25 % ] Dabei gelten Berücksichtigungsgrenzen von 0,1 % (H410) bzw. 1 %.
```

Die Betrachtung der Stufe 1 des abgestuften Vorgehens ergibt, dass die Regeln a) und b) bei HMV-Schlacken nicht greifen, weil bei HMV-Schlacken weder aquatisch akut toxische Stoffe (H400) mit Massenanteilen von insgesamt mehr als 25 % vorhanden sind, noch mit H420 einzustufende Stoffe auftreten.

Die Extremfallbetrachtung der Stufe 2 ergibt, dass HMV-Schlacke aus der EU in der Regel als gefährlich gemäß HP 14 einzustufen ist, wenn der Gesamtgehalt der Elemente Kupfer, Zink, Blei und Nickel betrachtet wird: Von allen vier Elemente können mit H410 (aquatisch chronisch toxisch, Kategorie 1) eingestufte Verbindungen in HMV-Schlacke auftreten und die Gesamtgehalte der Elemente liegen häufig über der Berücksichtigungsgrenze von > 0,1 % (als Modellverbindung). Die Summe der Modellverbindungen von Kupfer, Blei, Zink und Nickel liegt dann über 0,25 %, so dass die Prüfgröße die Konzentrationsgrenze überschreitet (> 0,25 % \* 100 = > 25 %). Daher führt Regel c) bei der Worst-Case-Betrachtung regelmäßig zu einer Einstufung als gefährlich nach HP 14.

Sofern Daten zum Gehalt reiner ("gediegener") Metalle und Metalllegierungen vorliegen und geprüft wurde, dass diese keine Gefahr im Sinne HP 14 darstellen, kann deren Anteil vom Gesamtgehalt abgezogen werden, weil gediegene Metalle und deren Legierungen in massiver Form nicht zur Gefährlichkeit eines Abfalls beitragen (s. o.). Diese Information ist aber nur über eine Probenaufbereitung zu erhalten, die ein gezieltes Abtrennen der Metalle (gediegen oder in Legierung) unter Differenzierung der Korngröße erlaubt. Derartige Daten lagen bislang nur vereinzelt vor (z.B. [Warnecke et al. 2017]).

Eine Betrachtung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 nach Stufe 3 setzt eine Unterscheidung von Bindungsformen voraus. Eine umfassende quantitative Aufklärung der Bindungsformen ist technisch nicht möglich, weil die Methoden zur Strukturaufklärung einerseits hohe Quantifizierungsgrenzen haben, die weit höher liegen als die zu überprüfenden Konzentrationsgrenzen (z. B. Quantifizierung einzelner Phasen mit RDX nur bei Massenanteilen > 0,5 %), andererseits die Methoden mit hoher Ortsauflösung wie EDX, BSE, XAFS oder XANES nur relativ wenige Einzelpartikel erfassen und daher nur halbquantitative Ergebnisse liefern. Möglich ist es hingegen, Stoffgruppen aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften zu unterscheiden [Nordsieck et al. 2018, 2019].

Die Unterscheidung von Verbindungen, die in Wasser schwer löslich sind, deren Löslichkeit aber für ökotoxische Wirkungen ausreicht, von nicht als ökotoxisch einzustufenden Verbindungen wird nach Chemikalienrecht anhand des Transformation/Dissolution Protocols der OECD bzw. UNECE (aktuelle Version: [UNECE 2017]) vorgenommen. Eine Unterscheidung von Stoffgruppen sollte sich daran orientieren, chemisch sehr stabile Verbindungen, die auch unter ungünstigen Bedingungen so wenig in Wasser löslich sind, dass sie nicht als H410 eingestuft werden müssen (Stoffgruppe 1), zuverlässig von leichter löslichen und potenziell als H410 einzustufende Verbindungen (Stoffgruppe 2) unterscheiden zu können. Leicht in Wasser lösliche und daher sicher als aquatisch chronisch toxisch, Kategorie 1 (H410) einzustufende Verbindungen werden im Folgenden als Stoffgruppe 3 zusammengefasst. Nicht chemisch gebundenen, also als reines Element oder als Legierung vorkommenden Metallen wird die Stoffgruppe 0 zugeordnet.

## Stoffgruppe 0: gediegen oder als Legierung vorliegende Metalle

Die weitestgehende Abtrennung und ggf. Quantifizierung der gediegen oder als Legierung vorhandenen (goL) Metalle ist Voraussetzung für eine weitergehende Unterscheidung der Bindungsformen. Im Fall feinkörnig ("pulverförmig") vorliegenden gediegenen Zinks und Bleis sind diese wegen ihrer harmonisierten Einstufung als H410 zu berücksichtigen, stellen aber eigene Stoffe dar. 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.

#### Stoffgruppe 1: Stabile, extrem wenig lösliche Verbindungen ("nicht H410")

Neben den oben genannten metallischen Anteilen sind Oxide bzw. Mischoxide (bis hin zu Silikaten) die bevorzugte Bindungsform von Metallen in HMV-Schlacke [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 (oder anderen dreiwertigen Kationen) 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 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 HMV-Schlacken nachgewiesen [Speiser 2001, Saquib 2016, Ulum 2017].

Wegen ihrer Stabilität gegen auslaugenden Angriff sind die Stoffe der Stoffgruppe 1 so wenig wasserlöslich, dass sie nicht als H410 eingestuft werden müssen. Anzumerken ist, dass eine harmonisierte Einstufung von Bleiverbindungen allgemein als H410 besteht. Daher ist auch der in Stoffgruppe 1 enthaltene Anteil des Elements Blei als H410 zu betrachten. Wie das in Legierungen oder gediegen vorkommende Blei ist er aber als eigener Stoff zu werten, so dass ggf. die Berücksichtigungsgrenze zum Tragen kommt.

#### Stoffgruppe 2: potenziell als H410 einzustufende Verbindungen

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 HMV-Schlacke auftreten. Auch bei Blei und Nickel sind die Oxide stabile Produkte des thermischen Prozesses.

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 betrachteten 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.

Die in Stoffgruppe 2 zusammengefassten Verbindungen sind in Wasser nur wenig löslich. Die Löslichkeit der meisten Verbindungen ist aber so hoch, dass im aquatischen Milieu Schwermetallionen in so hohen Konzentrationen freigesetzt werden können, dass sie als H410 (aquatisch chronisch toxisch, Kategorie 1) einzustufen sind.

#### Stoffgruppe 3: sicher als H410 einzustufende Verbindungen

Einige der in HMV-Schlacken enthaltenen Schwermetallverbindungen, nämlich lösliche Salze und Oxo-Anionen sind in Wasser löslich. Diese werden hier als eigene Stoffgruppe (Stoffgruppe 3) angesehen. Der Massenanteil leicht löslicher Schwermetallverbindungen ist aus den seit langem routinemäßig durchgeführten Eluattests bekannt.

Basierend auf den Ergebnissen von Eluattests hat die ECN-Studie einen risikobasierten Ansatz zur Einstufung nach HP 14 vorgeschlagen. Diese Herangehensweise ist darin begründet, dass sich ein Stoff erst in Lösung befinden muss, um ökotoxisch zu wirken. Aus diesem Grund wird die ökotoxische Gefährlichkeit einer Substanz durch deren Löslichkeit und Verfügbarkeit in wässriger Phase begrenzt. Dieses Vorgehen wird auch in der ECHA-Leitlinie zur Einhaltung der Bestimmungen der CLP-Verordnung (Teil 4, Anhang IV, S. 489 und 580 [ECHA 2015]) beschrieben und in der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008, Artikel 12 (b) erwähnt [EU 2018b]. In der Bewertung der Eigenschaft HP 14 wurden von ECN zwei Szenarien betrachtet: pH=2 (maximal gelöste Menge) und pH=7-12 (Auswaschung beim pH-Wert des gealterten Materials). Die Elution in einem pH-Bereich von 7 bis 12 führt zu deutlich niedrigeren Konzentrationen als bei einem pH-Wert von 2. Diesem Ansatz zufolge wären HMV-Schlacke im Regelfall nicht als gefährlich anzusehen.

#### Ansatz zur Unterscheidung der Stoffgruppen

Nach Anhang 9 der UNECE-Vorschriften zum global harmonisierten System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien [UNECE 2017] ist eine schwer lösliche Schwermetallverbindung nach Ergebnis des Transformation/Dissolution Protocols nur dann als H410 einzustufen, wenn im 7 Tage-Test bei pH-Werten zwischen pH 8 und pH 6 die L(E)C<sub>50</sub> überschritten wird (Nr. 9.7.5.3.3.2) und die rasche Elimination aus der Wassersäule nicht nachgewiesen ist. Die oben genannten schwer löslichen Schwermetallverbindungen sind durchgehend in saurem Milieu wesentlich besser löslich als im pH-Bereich zwischen pH 8 und pH 6. Zur Unterscheidung der Stoffgruppen 1 und 2 wurden daher die Bedingungen des Transformation/Dissolution Protocols nachgestellt, indem mit schwacher Säure ein pH-Wert von 4 eingestellt wurde und geprüft wurde, ob mit H410 eingestufte Kupfer-, Zink-, Nickel- und Bleiverbindungen aus einer schlackeähnlichen Matrix unter diesen Bedingungen vollständig gelöst wurden. Das eingesetzte Testgemisch enthielt neben Siliciumdioxid und Calciumcarbonat als Modell für die Schlackematrix Kupfer(II)oxid (CuO),

basisches Kupfercarbonat (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Zinkoxid (ZnO), Nickelcarbonat (NiCO<sub>3</sub>) und Bleicarbonat (PbCO<sub>3</sub>), also die am schwersten in Wasser löslichen Vertreter der Verbindungen, die in den Schlacken vorkommen können und mit H410 eingestuft sind. Zur Optimierung der Extraktionsbedingungen hinsichtlich Wiederfindung der Testsubstanzen, Reproduzierbarkeit und Selektivität wurden verschiedene schwache Säuren verglichen. Dabei stellte sich Maleinsäure, gepuffert mit Natriumacetat als günstiges Extraktionsmittel heraus. Die Testreihen ergaben bei Raumtemperatur eine vollständige Wiederfindung des in den Ansätzen enthaltenen Kupfers, Zinks, Nickels und Bleis (rechnerisch 98 % bis 102 %) innerhalb von 24 h [Nordsieck et al., 2019]. Die mit H410 einzustufenden Verbindungen können mit diesem Ansatz daher zuverlässig quantitativ erfasst und somit von den (mit Ausnahme bei Blei) nicht als H410 einzustufenden Verbindungen der Stoffgruppe 1 unterschieden werden. Die Methode ist in Anhang 7 detaillierter beschrieben.

Angemerkt sei, dass der Ansatz tendenziell Überbefunde für die Stoffgruppe 2 ergibt: sowohl pulverförmiges gediegenes Zink und Zinkbasislegierungen als auch die nach REACH nicht mit H410 eingestuften Zinkcarbonate (z. B. Smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>, EC-Nr. 222-477-6) und Zinkcarbonat, basisch (Zn(x/2+y).(OH)x.(CO3)y, EC-Nr. 257-467-0)) werden miterfasst. Dies ist bei der Bewertung der Ergebnisse gegebenenfalls zu berücksichtigen.

## 1.3.3 Betrachtung zu HP 15

Unter der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 15 werden Abfälle zusammengefasst, die gefährliche Eigenschaften bei der Verwertung oder Beseitigung entwickeln können. Dies sind einerseits die in der Abfallrahmenrichtlinie anhand der Gefahrenhinweise H205, EUH001 EUH019 und EUH044 benannten Explosionseigenschaften, andererseits müssen aber auch andere Eigenschaften, die eine ordnungsgemäße und schadlose Verwertung oder die gemeinwohlverträgliche Beseitigung gefährden, berücksichtigt werden. Hier ist insbesondere die mittelbare Gefährdung der Umwelt durch Entstehung eines gefährlichen Auslaugungsprodukts bei der Verwertung oder Beseitigung zu betrachten.

Die unmittelbare Gefahr für die Umwelt wird bei Roh- bzw. Frischschlacken durch die Prüfung nach HP 14 anhand des Schadstoffinventars (Feststoffgehalte) ausreichend bewertet. Eine Bewertung der Gefahr für die Umwelt anhand von Eluaten ist hier nicht notwendig, weil sich rohe HMV-Schlacken nicht nachteilig auf Sickerwässer auswirken können. Begründet ist das darin, dass sie immer in eine Aufbereitung gehen und nie direkt entsorgt werden. Rohe HMV-Schlacken werden nicht in Deponiekörper eingebaut oder als Sekundärbaustoff eingesetzt, so dass die mittelbare Gefahr einer negativen Auswirkung auf das Sickerwasser entfällt. Zudem ändern sich bei frischen HMV-Schlacken die Bindungsformen von Schwermetallen innerhalb kurzer Zeit im Sinn einer Verringerung der Auslaugbarkeit. Der Chemismus von aufbereiteten HMV-Schlacken unterscheidet sich wesentlich von dem frischer HMV-Schlacken.

Aufbereitete HMV-Schlacken ("Fertigschlacken") gehen nach der Aufbereitung in der Regel in obertägige Verwertungsmaßnahmen (z.B. als Ersatz- oder Deponiebaustoff) oder sie werden obertägig deponiert. Deshalb ist in diesen Fällen die Bewertung mittelbarer Gefahren für Boden und Grundwasser über eine Beurteilung von HP 15 anhand von Eluatwerten erforderlich. Als Prüfkriterien sind hierzu die relevanten Zuordnungswerte der DepV für Deponieklasse II geeignet.

# 1.4 Ergebnisse

Die Ergebnisse beruhen zum Teil auf der Festlegung von Modellsubstanzen. Bei der Auswahl der Modellsubstanzen wurde konservativ vorgegangen: Sofern nicht Detailinformationen zur vorliegenden Bindungsform vorlagen, wurde die jeweils "gefährlichste" in Frage kommende Verbindung eines Elements gewählt. Die ausgewählten Modellsubstanzen, deren Gefahrenklasse und Kategorie und die Quelle der Information sind im Anhang 8 zusammengestellt.

#### 1.4.1 Ergebnisse der ECN-Studie

Im Folgenden werden die Ergebnisse der gestuften Betrachtung der Abfalleigenschaften in der Reihenfolge der Stufen zusammenfassend dargestellt. Wo erforderlich, wurden die Ergebnisse der ECN-Studie dem aktuellen Stand der rechtlichen Grundlagen und des Wissens angepasst.

#### Stufe 1: generelles Screening

In Stufe 1 der Untersuchung konnten einige gefahrenrelevanten Eigenschaften ausgeschlossen werden, weil aufgrund der Bedingungen in der Abfallverbrennung sicher ausgeschlossen werden kann, dass explosionsfähige, brennbare, oxidierend wirkende Stoffe oder infektiöses Material in relevanten Mengen vorliegen. Soweit derartige Stoffe in dem als Brennstoff dienenden Abfall enthalten sind, werden sie wie auch im Brennstoff eventuell enthaltenes infektiöses Material beim Durchlaufen der reduzierenden und oxidierenden Bedingungen und der hohen Temperaturen im Brennbett zerstört. Restmengen metallischen Aluminiums und Zinks könnten im alkalischen Milieu der rohen Schlacke in sehr begrenztem Maß zur Bildung des brennbaren Gases Wasserstoff führen. Diese Reaktionen erreichen aber nicht ein Ausmaß, das zu der Einstufung als brennbar führen könnte und sie kommen nach kurzer Zeit praktisch zum Erliegen. Auch Stoffe, die zur Freisetzung giftiger Gase (HF, H<sub>2</sub>S, PH<sub>3</sub>) führen können, sind in HMV-Schlacken allenfalls in Spuren enthalten, so dass die Freisetzung toxischer Gase zuverlässig ausgeschlossen werden kann.

Damit können nach den Betrachtungen der Stufe 1 bereits die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1, HP2, HP 3, HP 9 und HP 12 sicher ausgeschlossen werden.

#### Stufe 2: Worst-Case-Betrachtung

Bei den verbleibenden gefahrenrelevanten Eigenschaften lassen sich zwei Gruppen unterschieden, einerseits die gefahrenrelevanten Eigenschaften, bei denen Stoffe einzeln zu bewerten sind, andererseits solche, zu deren Bewertung verschiedene Stoffe aufsummiert werden müssen. Die in HMV-Schlacken nachgewiesenen Elemente werden in die jeweils "gefährlichste" Verbindung umgerechnet. Bei der Bewertung unterschiedlicher gefährlicher Eigenschaften werden für ein Element ggf. unterschiedliche Modellverbindungen herangezogen. Bei der Auswahl der Modellverbindungen können nur solche Verbindungen ausgeschlossen werden, die, wie beispielsweise organometallische Verbindungen, in HMV-Schlacken unter keinen vernünftigerweise anzunehmenden Bedingungen vorkommen können. Diese sehr konservative Herangehensweise führt dazu, dass in der ersten Näherung der Worst-Case-Betrachtung auch solche Verbindungen bzw. Stoffe berücksichtigt werden, deren Auftreten nicht wahrscheinlich ist.

Die Konzentrationsgrenzen zur Bewertung der einzelnen gefahrenrelevanten Eigenschaften unterscheiden sich je nach zu berücksichtigendem Gefahrenmerkmal. Für eine Übersicht ist es daher zweckmäßig, eine Kennzahl einzuführen, die den Abstand zur Konzentrationsgrenze darstellt. Diese Kennzahl wird im Folgenden als "Gefahrenindex" (Zeichen "HI", die Autoren der ECN-Studie verwendeten den Begriff "Hazard Index") bezeichnet, sie ist das Verhältnis der rechnerischen Konzentration der ausgewählten Modellverbindung zur Konzentrationsgrenze.

Das Vorliegen der jeweiligen gefahrenrelevanten Eigenschaft kann zuverlässig ausgeschlossen werden, wenn bei der Betrachtung von HP 5, HP 7, HP 10, HP 11 und HP 13 keine der zu betrachtenden Modellsubstanzen einen Gefahrenindex von 1 erreicht oder überschreitet bzw. bei HP 4, HP 6, HP 8 und HP 14

die Summe der Gefahrenindices den Wert 1 unterschreitet. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Worst-Case-Betrachtung zusammengefasst<sup>2</sup>. Der Übersicht halber werden nur die Elemente dargestellt, welche die höchsten Werte der Gefahrenindices ergeben.

Die Worst-Case-Analyse ergibt nach der Auswertung der Konzentrationen der jeweils ungünstigsten Modellverbindungen der verschiedenen Gefahrenmerkmale und Gefahrenklassen das Ergebnis, dass bei HMV-Schlacken die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 5 (Zielorgantoxizität), HP 11 (Mutagenität) und HP 13 (sensibilisierende Wirkung) zuverlässig ausgeschlossen werden können.

Die verbleibenden gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 4, HP 6, HP 7, HP 8, HP 10, HP 14 und HP 15 wurden in Stufe 3 eingehender untersucht.

Tabelle 3: Ergebnisse der Betrachtung nach Stufe 2
Dargestellt sind jeweils die drei Modellverbindungen, deren Gehalte der Konzentrationsgrenze am nächsten kommen, bzw. die den größten Beitrag zum Erreichen der Konzentrationsgrenze ergeben.

Elemer	nt	Gehalt [% Masse]	Worst-Case	-Stoff		Gefahren- merkmal	Konzen- trations-	Gefahren- index	
		(95.				IIIerkiiiai	grenze [%]	HI	
		Perzentil)	Formel	stöchiom Faktor	Gehalt [%]		8. 525 [79]		
a) gefa	hrenrelevant	e Eigenschaf	ften, die anh	and der Gehalte	von Einze	elstoffen ermitte	elt werden		
HP 5			rgantoxizität'						
	Cr	0,075	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3,115	0,234	H372	1	0,23	
	Ni	0,053	NiSO <sub>4</sub>	2,636	0,140	H372	1	0,14	
	Mn	0,2	MnSO <sub>4</sub>	2,748	0,550	H373	10	0,05	
für HP 5	liegt der Gefahr			m Wert $1 \rightarrow \text{nicht}$				-,	
		,,							
HP 7*	"karzinoge								
		index überschre eine Einstufung	•	Bleihydrogenarsen	at) und Nick	el (als Nickelsulfat)	den Wert 1		
LID 10	roorodule	ianstavisah"	,						
HP 10		ionstoxisch"		Wert 1 → in Stufe	O kaina Firre	fa mäaliah			
	der Gefanren	ndex uberschre	eitet bei Biei der	i wert 1 → in Sture	z keine Einst	turung moglich			
110.44		*							
HP 11	"mutagen"		1						
	Ni	0,053	NiSO <sub>4</sub>	2,636	0,140	H341	1	0,14	
	Cd	0,0014	CdSO <sub>4</sub>	1,855	0,003	H340	0,1	0,03	
	Со	0,0091	CoSO <sub>4</sub>	2,630	0,024	H341	1	0,02	
für HP 1:	1 liegt der Gefah	renindex durch	gehend unter d	em Wert $1 \rightarrow$ nicht	einstufungs	srelevant			
HP 13	"sensibilisi	erend"							
	Ni	0,053	NiSO <sub>4</sub>	2,636	0,140	H341	1	0,14	
	Со	0,0091	CoSO <sub>4</sub>	2,630	0,024	H341	1	0,02	
	Se	0,0013	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2,190	0,003	H317	10	0,0003	
für HP 13	3 liegt der Gefah	renindex durch	gehend unter d	em Wert $1 \rightarrow$ nicht	einstufungs	relevant			
b) gefa	hrenrelevant	e Eigenscha	ften, die dur	ch Summenbildu	ıng ermitt	elt werden			
HP 4	"reizend (H	laut und Aug	gen)"						
	der Gefahrenindex überschreitet bei Schwefel (als H₂SO₄) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich								
	akut toxisc	h							
HP 6*	der Gefahrenindex überschreitet bei Kupfer (als Cu(OH)2) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich								
HP 6*	der Gefahren	ndex uberschre	itet bei Rupier	(0.00 0.00 (0.00)=)					
HP 6*	der Gefahren	ndex uberschre	sitet bei Rupiei	(4.0.00.(0.1)					

st vom Element Chrom muss nur der Anteil des sechswertigen Chroms berücksichtigt werden

Bei der Übernahme der Werte aus der ECN-Studie wurden die Einstufungen überprüft und redaktionelle Fehler bereinigt.

#### Stufe 3: Detailuntersuchung der verbleibenden gefahrenrelevanten Eigenschaften

Die Detailbetrachtungen zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 6 und HP 14 gehen über den Umfang der ECN-Studie hinaus. Sie sind daher in einem eigenen Abschnitt (1.4.3) dargestellt.

#### HP 4 (hautreizend und augenschädigend):

Unter Einbeziehen des 2018 erschienenen Leitfadens der Kommission zur Abfalleinstufung ergibt sich für HP 4 folgendes Bild:

Für die Bewertung nach HP 4 besteht eine Berücksichtigungsgrenze von 1 %. Die Konzentrationsgrenzen betragen 1 % für Stoffe, die mit H314 eingestuft sind <u>und</u> der Gefahrenkategorie "Hautverätzung 1A" angehören. Für die Gefahrenmerkmale H318 (Augenschädigung 1) liegt die Konzentrationsgrenze bei 10 %, für H315 und H319 (Hautreizung 2 und Augenreizung 2) bei 20 % der Originalsubstanz.

Die pH-Werte von HMV-Schlacken liegen abhängig von der Alterung zwischen etwa pH 9 und pH 12. Bei HMV-Schlacken, die direkt nach dem Austrag untersucht werden, treten auch höhere pH-Werte bis etwa pH 12,5 auf. Nach Abfallverzeichnisverordnung und dem Leitfaden der Kommission zur Abfalleinstufung kommt pH-Werten unter pH 2 und über pH 11,5 Indikatorwirkung zu, d.h. dass Abfälle, deren pH-Wert außerhalb des Bereichs von pH 2 bis pH 11,5 als gefährlich angesehen werden sollen. Davon kann dem Leitfaden zufolge abgesehen werden, wenn die Pufferkapazität hinreichend gering ist (Test nach Young) und weitere Tests bestätigt haben, dass weder eine Einstufung als ätzend noch als reizend geboten ist.

Wenn zuverlässig bekannt ist, dass ein hoher pH-Wert auf den Gehalt an Calciumoxid bzw. –hydroxid zurückzuführen ist, keine weiteren relevanten Mengen Haut und Augen schädigender Stoffe vorliegen und der Gehalt der mit dem Gefahrenmerkmal H318 eingestuften Stoffe Calciumoxid und –hydroxid unter 10 % liegt, kann der Abfall trotz des hohen pH-Werts als nicht gefährlich eingestuft werden (Anhang 1.4.4 des Leitfadens). Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid werden in HMV-Schlacken regelmäßig angetroffen, dabei liegt der Gehalt (in Summe) zuverlässig unter 10 % der Originalsubstanz (vgl. z.B. [Knorr et al. 1999] und dort zitierte Literatur zur mineralogischen Zusammensetzung von HMV-Schlacken). Der hohe pH-Wert frischer HMV-Schlacken ist daher auf Calciumoxid bzw. Calciumhydroxid zurückzuführen, so dass die weitere Prüfung dahin geht, ob andere Haut und Augen schädigende Stoffe in relevanten Mengen vorhanden sein können.

Wegen des hohen pH-Werts von HMV-Schlacken ist das Vorliegen der mit H314 eingestuften Schwefelsäure zuverlässig ausgeschlossen. Das Vorhandensein der ebenfalls mit H314 eingestuften Stoffe Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid in Konzentrationen größer 1 % (Berücksichtigungsgrenze) kann anhand des pH-Werts des Eluats ausgeschlossen werden: Bei Vorliegen von höheren Gehalten an Natrium- und Kaliumhydroxid würde das im Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis 1:10 hergestellte Eluat die Hydroxide in einer Massenkonzentration größer als 0,1 % enthalten. Daraus würde ein pH-Wert größer 12,5 resultieren. Das Vorliegen von Natrium- und Kaliumhydroxid in Konzentrationen oberhalb der Berücksichtigungsgrenze kann daher ausgeschlossen werden. Bei der Worst-Case-Betrachtung wurden außer Säuren (und Laugen) keine Substanzen mit dem Gefahrenmerkmal H314 und der Kategorie Hautverätzung 1A in Konzentrationen über der Berücksichtigungsschwelle ermittelt. Daher ist sicher, dass keine mit H314 (Kategorie Hautverätzung 1A) eingestuften Stoffe zu berücksichtigen sind.

Stoffe, die in der Worst-Case-Betrachtung und unter Beachtung der Gesamtzusammensetzung der HMV-Schlacken die Berücksichtigungsgrenze überschritten, waren Calciumchlorid, Eisensulfat, Kupfersulfat und Zinksulfat. Die Konzentration an Calciumchlorid wird durch den limitierten Gehalt an Chloriden (95. Perzentil: 3,7 %) auf weniger als 6 % begrenzt und hat damit einen maximalen Beitrag zum Gefahrenindex von 0,29. Eventuell vorliegende Sulfate von Eisen, Kupfer und Zink hydrolysieren im alkalischen Milieu der HMV-Schlacken schnell zu den entsprechenden Oxidhydraten, so dass auch diese nicht nennenswert zum Gefahrenindex beitragen. Damit kann das Vorliegen der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 4 trotz der

bei frischen HMV-Schlacken teilweise hohen pH-Werte zuverlässig ausgeschlossen werden. Auf Basis geochemischer Modellrechnungen kam die Studie von ECN zum gleichen Ergebnis.

#### HP 6 (akut toxisch):

Bei HP 6 übersteigt bei der Worst-case-Analyse nur der hypothetische Gehalt an Kupfer(II)hydroxid (Cu(OH)<sub>2</sub>) die Berücksichtigungsgrenzen von 0,1 % für akut toxische Stoffe der Kategorien 1, 2 und 3 bzw. 1 % für Stoffe der Kategorie 4. Der Gesamtgehalt an Kupfer kann mit 0,89 % (95. Perzentil) so hoch sein, dass bei Annahme, dass der Gesamtgehalt als Kupferhydroxid vorläge, auch die Konzentrationsgrenze von 0,5 % für Cu(OH)<sub>2</sub> als inhalativ akut toxisch, Kategorie 2 (H330) eingestufter Stoff überschritten werden könnte.

Kupfer(II)hydroxid ist in Wasser schwer löslich, hingegen gut löslich in schwachen Säuren. Nach dem in Abschnitt 1.3.2 dargestellte Ansatz zur Unterscheidung von Bindungsformen lässt es sich daher in die Stoffgruppe 2 einordnen. Die Ergebnisse des stoffgruppendifferenzierenden Ansatzes für Kupfer (vgl. Abschnitt 1.4.2) lassen sich daher auch auf die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 6 übertragen. Der stöchiometrische Faktor zur Umrechnung der Kupfer-Konzentration zur Konzentration von Kupfer(II)hydroxid beträgt 1,535, so dass der höchstzulässige Gehalt an Kupfer der Stoffgruppe 2 höchstens 0,326 % Cu beträgt. Bei einem Gesamthalt von in der Regel < 0,89 % Cu und einem Anteil von maximal 30 % des chemisch gebundenen Kupfers in der Stoffgruppe 2 (vgl. Abschnitt 1.4.2) beträgt der zu erwartende Maximalgehalt Kupfer der Stoffgruppe 2 bis zu 0,27 %. Die im Regelfall höchste zu erwartende Konzentration an Kupfer(II)hydroxid in HMV-Aschen beträgt daher 0,41 % (0,27 % \*1,535) und liegt deutlich unter der Konzentrationsgrenze von 0,5 %.

Der Anteil des chemisch gebundenen Kupfers ist nur ein Bruchteil des Gesamtgehaltes, weil insbesondere bei Kupfer erhebliche Anteile des Elements (bis über 80 %) metallisch gediegen oder in Legierung vorliegen. Der Maximalwert des chemisch gebundenen Kupfers in der Datensammlung des bifa Umweltinstituts liegt bei 0,26 %, also unter dem oben abgeleiteten Wert des höchsten zu erwartenden Kupfergehalts der Stoffgruppe 2. Insbesondere nach oben ausreißende, d.h. besonders hohe Analysenergebnisse sind erfahrungsgemäß auf metallische Kupferpartikel in der Analysenprobe zurückzuführen. Insofern ist das Ergebnis als sehr konservativ anzusehen.

Die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 6 trifft daher im Regelfall nicht zu.

#### HP 7 (karzinogen)

Überschreitungen der Konzentrationsgrenze für karzinogene Stoffe hatten sich bei der Worst-Case-Betrachtung der Stufe 2 für Nickelsulfat und für Blei (als Bleihydrogenarsenat) ergeben. Hinzu kommt (ab 2022) TiO2 in Form einatembarer Partikel.

Das Auftreten von Nickelsulfat kann zuverlässig ausgeschlossen werden, weil das Salz im thermischen Prozess der Verbrennung zum Oxid umgesetzt wird und eventuell noch vorhandene lösliche Nickelsalze beim Austrag der Schlacke im alkalischen Milieu des Entaschers hydrolysieren. Das als Produkt der Verbrennung zu erwartende Nickeloxid ist zwar ebenfalls mit H350 eingestuft, wegen des geringeren Umrechnungsfaktors von 1,273 erreicht die Konzentration in der HMV-Schlacke aber maximal einen Wert von 0,067 %, was nicht zu einer Einstufung der HMV-Schlacke als gefährlich führt. In Realität ist zu erwarten, dass Anteile des Nickels als nicht gefährlicher Legierungsbestandteil (Chrom-Nickelstahl) auftreten. Daher kann zuverlässig ausgeschlossen werden, dass der Gehalt an karzinogenen Nickelverbindungen die Konzentrationsgrenze von 0,1 % überschreitet.

Das Auftreten von Bleihydrogenarsenat und ebenfalls mit dem Gefahrenmerkmal H350 eingestuften Bleichromat und Bleichromat-haltigen Pigmenten in Konzentrationen über 0,1 % kann wegen der

geringen Konzentrationen an Arsen und an Chrom(VI) ausgeschlossen werden. Neben vielen nicht als karzinogen wirkenden Bleiverbindungen sind Blei(II)chlorid, Bleihydroxid, Bleidioxid, Tribleitetroxid (Menninge) als karzinogen Kategorie 2 (H351) eingestuft. Bei einem Gesamt-Blei-Gehalt von maximal 0,4 % erreicht auch das Bleichlorid als die mit H351 eingestufte Verbindung mit dem geringsten Bleigehalt nicht die Konzentrationsgrenze von 1 % (Umrechnungsfaktor = 1,342).

Mit Inkrafttreten der 14. Anpassung der CLP-Verordnung an den technischen Fortschritt wird Titandioxid in Form einatembarer Partikel als H351 (Inhalation) eingestuft. Titandioxid wird als Weißpigment eingesetzt, dabei sind in den Produkten Massenanteile von wenigen Prozenten enthalten. Abfallsortieranalysen zufolge stellen weiß eingefärbte oder mit Titandioxid-haltigen Beschichtungen versehene Gegenstände nur einen sehr geringen Anteil des Hausmülls dar (< ca. 2 %). Damit kann der Titandioxid-Gehalt in der Schlacke auf höchstens etwa 1 % geschätzt werden. Der weit überwiegende Anteil der Rostasche (> 95 %) liegt in Korngrößen über 10  $\mu$ m vor, so dass der Gehalt an Titandioxid in Form einatembarer Partikel zuverlässig unter der Konzentrationsgrenze von 1 % liegt.

Daher kann zuverlässig ausgeschlossen werden, dass HMV-Schlacken wegen der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 7 als gefährlich angesehen werden müssen.

#### HP 8 (ätzend):

Ein Gehalt an Stoffen, die mit H314 (hautätzend, Kategorien 1A, 1B und 1C) eingestuft sind, führt in Summe bei Überschreiten einer Konzentration von 5 % zur Bewertung des Abfalls als ätzend. Bei der Betrachtung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 4 wurde gezeigt, dass hautätzende Stoffe der Kategorie 1A zuverlässig nicht in einstufungsrelevanten Konzentrationen vorkommen. Die Worst-Case-Analyse hatte Überschreitungen der Berücksichtigungsschwelle für Stoffe der Kategorien 1B und 1C nur für die hypothetisch vorhandenen Stoffe bei Natriumsulfid (Na<sub>2</sub>S), Zinkchlorid und Kaliumhydrogenfluorid ergeben. Zinkchlorid würde in dem alkalischen Milieu spontan hydrolysieren und kann daher nicht in relevanter Menge vorkommen. Das Vorhandensein von Natriumsulfid kann aufgrund der Abfallentstehung in einem mit Luftüberschuss betriebenen Verbrennungsprozess ausgeschlossen werden, das Vorhandensein des schwach sauer reagierenden Kaliumhydrogenfluorids kann ausgeschlossen werden, einerseits aufgrund des hohen pH-Werts, andererseits wegen der geringen Gesamt-Fluor-Konzentration (0,12 %).

Daher kann zuverlässig ausgeschlossen werden, dass die Konzentrationsgrenze für Stoffe, die mit H314 (alle Kategorien) eingestuft sind, überschritten wird. Hinsichtlich HP 8 sind HMV-Schlacken somit als nicht gefährlich anzusehen.

#### HP 10 (reproduktionstoxisch)

Die Betrachtung der Stufe 2 hatte gezeigt, dass Bor (gerechnet als Natriumperborat-Tetrahydrat) und Blei die Konzentrationsgrenze von 0,3 % überschreiten können.

Falls die von ECN herangezogene Modellverbindung für Bor in den als Brennstoff eingesetzten Abfällen vorliegt, wird sie im thermischen Prozess bei Temperaturen über  $150^{\circ}$ C zersetzt. Daher ist  $B_2O_3$  als die stabilste Borverbindung und somit als diejenige anzusehen, die am wahrscheinlichsten vorliegt. Die Borkonzentrationen in HMVA sind mit 0,04 % weitaus geringer als die kritische Konzentration (auf das Element gerechnet) von 0,095 %, die erforderlich wäre, um die Konzentrationsgrenze zur Einstufung der Schlacke als gefährlich hinsichtlich des Gefährdungsmerkmals HP 10 zu erreichen.

Bleiverbindungen allgemein sind in Anhang III der CLP-Verordnung als reproduktionstoxisch eingestuft. Insofern erübrigt sich hier eine Differenzierung nach Bindungsform mit Ausnahme der metallisch gediegen oder in Legierung vorliegenden Anteile. Mit Inkrafttreten der Anpassungen 9 und 10 an den technischen Fortschritt (ATP 9 und ATP 10) im März und Dezember 2018 ist auch nicht in massiver Form, d.h. in

Partikeln < 1 mm Korngröße vorliegendes metallisch gediegenes Blei und letztlich auch in Legierungen vorliegendes Blei in der harmonisierten Einstufung mit dem Gefahrenmerkmal H360 als reproduktionstoxisch eingestuft. Obwohl es sich bei chemisch gebundenem Blei und metallisch vorliegendem Blei um verschiedene Stoffe handelt, kann schon aus den hinsichtlich der Bindungsform nicht differenzierenden Angaben zum Gesamt-Bleigehalt von HMV-Schlacken festgehalten werden, dass alle HMV-Schlacken, deren Bleigehalt unter 0,3 % bezogen auf die Originalsubstanz liegt, nicht als reproduktionstoxisch einzustufen sind. Der 95.-Perzentilwert der Gesamt-Bleikonzentrationen der als Datengrundlage herangezogenen Datensammlung liegt mit 0,4 % etwas höher. Der 95.-Perzentilwert für die Gesamtkonzentration von Blei in der Datensammlung des bifa Umweltinstituts (0,17 %, vgl. Abbildung 1) und der 80.-Perzentilwert der in ABANDA zusammengestellten Daten (0,10 %) liegen deutlich unter 0,3 %, so dass davon auszugehen ist, dass in der Regel, d.h. in der weit überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Bleigehalt unter 0,3 % (bezogen auf die Originalsubstanz) liegt. Daher sind HMV-Schlacken auch hinsichtlich HP 10 in der Regel nicht als gefährlich anzusehen.

#### HP 14 (umweltgefährlich)

Zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 wurde der in Abschnitt 1.3.2 dargestellte Ansatz zur Differenzierung von Stoffgruppen hinsichtlich ihrer Bindungsformen und damit einhergehend hinsichtlich der aquatischen Toxizität entwickelt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 1.4.2 dargestellt und diskutiert. Zusammengefasst erlauben sie den Schluss, dass HMV-Schlacken in der Regel nicht als umweltgefährlich einstufen sind, wenn der Anteil der chemisch gebundenen Schwermetalle bestimmte Höchstwerte nicht übersteigt.

Dies ist den bislang untersuchten Proben zufolge in der Regel der Fall.

Weil sich die Konzentrationen chemisch gebundener Schwermetalle nur an entsprechend aufbereiteten Proben ermitteln lässt, wird zur Überprüfung des Regelfalls in Teil 2 dieses Praxisleitfadens ein Vorschlag zur Vorgehensweise zur Einstufung von HMV-Schlacken dargestellt, der neben den Vorgaben zur Probenahme eine detaillierte Vorschrift zur Probenvorbereitung enthält.

# HP 15 (Abfall, der eine der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 14 entwickeln kann, die der ursprüngliche Abfall nicht aufweist)

Die in der Abfallrahmenrichtlinie über eine Reihe von Gefahrencodes beschriebenen Explosionsgefahren sind ausgeschlossen, weil das Vorkommen dieser Stoffe in HMV-Schlacken aufgrund der Abfallgenese ausgeschlossen ist.

Wie in Abschnitt 1.3.3 dargestellt, besteht bei frischem HMV-Schlacken nicht die mittelbare Gefahr der Bildung eines gefährlichen Sickerwassers. Daher ist in diesem Fall eine Beurteilung von HP 15 anhand von Eluaten nicht notwendig.

Bei aufbereiteten HMV-Schlacken wird die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 15 als nicht zutreffend angesehenen, wenn die für das Eluat festgelegten Zuordnungswerte der Deponieklasse II eingehalten sind. Das ist erfahrungsgemäß in der Regel der Fall.

Damit kann festgestellt werden, dass HP 15 in der Regel weder für frische noch für aufbereitete bzw. gealterte HMV-Schlacken zutrifft.

# Anmerkung:

Wie in Abschnitt 1.1 dargestellt, ist ein Umkehrschluss auf Gefährlichkeit des Abfalls nicht zwangsläufig richtig, wenn eine HMV-Schlacke nicht der Regelvermutung entspricht. Eine Überschreitung der DK Il-Zuordnungswerte bedeutet bei gealterten HMV-Schlacken, dass die Regelvermutung nicht gegeben ist

und dass der Anlagenbetreiber ggf. anhand anderer Kriterien prüfen muss, ob die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 15 zutrifft.

#### 1.4.2 Differenzierung von Stoffgruppen zur Einstufung hinsichtlich HP 6 und HP 14

Mit dem in Abschnitt 1.3.2 beschriebenen Ansatz zur selektiven Extraktion wurden frische Schlackeproben von 19 Anlagen zur Verbrennung von Hausmüll und Abfällen zur energetischen Verwertung und vier Schlackeaufbereitungsanlagen untersucht. Von den untersuchten thermischen Anlagen sind die meisten mit Vorschubrosten unterschiedlicher Bauart ausgestattet, daneben sind sowohl Walzen- als auch Rückschubroste jeweils mehrfach vertreten. Der Feuerraum ist bei den meisten Anlagen als Mittelstromfeuerung ausgeführt, daneben sind hier Gegenstromfeuerungen und Gleichstromfeuerungen ebenfalls jeweils mehrfach vertreten. Drei der thermischen Anlagen wurden ausschließlich mit Abfällen zur energetischen Verwertung befeuert. Der Brennstoff der Hausmüllverbrennungsanlagen enthielt in unterschiedlichem Maß auch Abfälle zur energetischen Verwertung, darunter auch Klärschlämme aus kommunalen Kläranlagen. Damit wird der in Deutschland vertretene Anlagenpark gut abgebildet.

Die vier Schlackeaufbereitungsanlagen sind konventionell aufgebaut, d.h. sie verfügen über Sichter zum Abscheiden von Unverbranntem und Aggregate zur Klassierung. Eisen- und Nichteisenmetalle werden nach Fraktionierung in mehreren Korngrößenklassen über Magnet- und Wirbelstromscheider abgeschieden. Vor der Aufbereitung wurden die Schlacken zwischen einer Woche und mehr als einem Monat gealtert.

Die Anteile der Stoffgruppen 1 bis 3 an weitestgehend metallbefreiten Proben sind in Abbildung 4 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 (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Mindest- bzw. Höchstanteile der Stoffgruppen 1, 2 und 3 am Gesamtgehalt von Kupfer, Zink, Nickel und Blei (gerundet).

	Stoffgruppe 1 ("nicht H410")	•	Stoffgruppe 3 ("sicher H410")
Kupfer	≥ 70 %	< 30 %	≤1 %
Zink	≥ 50 %	< 50 %	≤ 0,5 %
Nickel	≥ 60 %	< 40 %	≤ 1 %
Blei	≥ 40 %	< 60 %	≤ 2 %

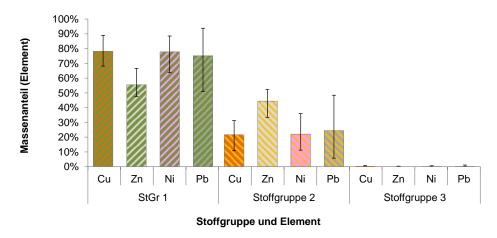


Abbildung 4: Differenzierender Ansatz: Unterteilung der Schwermetalle in Stoffgruppen nach selektiver Extraktion. Höhe der Säule: Mittelwert, Fehlerbalken: 10. Perzentil und 90.Perzentil der Messwerte.

Abbildung 5 zeigt das Ergebnis der Differenzierung der Stoffgruppen 1, 2 und 3 an einer Probe, bei der gediegen oder als Legierung vorliegende Metallpartikel während der Aufbereitung systematisch abgeschieden wurden. Es wird deutlich, dass ein Großteil des Kupfergehalts in Form relativ grober Metallkörner vorkommt. Diese können bei der Probenaufbereitung abgeschieden werden. Die Massenkonzentration von Zinkpartikeln mit weniger als 1 mm Durchmesser liegt im Beispiel wie auch in den anderen derart detailliert untersuchten Proben weit unter der Berücksichtigungsgrenze von 0,1 % (1000 mg/kg OS).

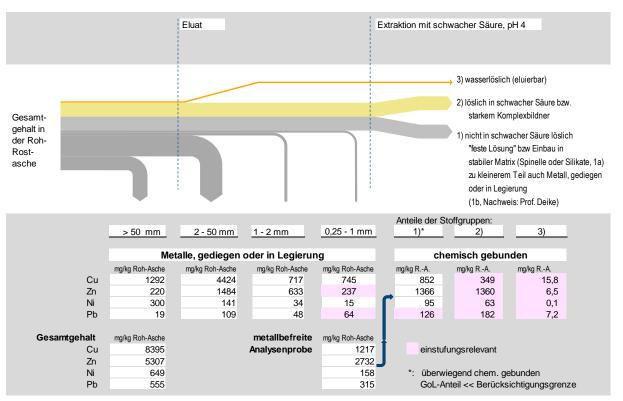


Abbildung 5: Ergebnis der systematischen Abtrennung von gediegen oder in Legierung vorliegenden Metallpartikeln und Differenzierung der Stoffgruppen von Kupfer, Zink, Nickel und Blei am Beispiel einer Probe aus einer Anlage

# Bewertung der Stoffgruppen

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

erfolgte einerseits den Grundsatz folgend, dass ausgewählte Verbindungen tatsächlich in dem betrachteten Abfall vorkommen können, sie mithin nicht auszuschließen sind. Andererseits wurde dem Vorsorgeprinzip folgend nicht die Verbindung ausgewählt, die aufgrund der Lage chemischer Gleichgewichte am ehesten zu erwarten wäre, sondern geprüft, ob es eine als "gefährlicher" anzusehende Verbindung gibt. Wenn eine Verbindung mit den gleichen Gefährdungsmerkmalen, aber geringerem Gehalt des toxischen Elements nicht auszuschließen war, wurde diese als die gefährlichere Verbindung angesehen und als Modellverbindung ausgewählt.

Damit ergeben sich für die Elemente Kupfer, Zink, Nickel und Blei für die drei betrachteten Stoffgruppen folgende Modellverbindungen für die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14:

Tabelle 5: Auswahl der Modellverbindungen für die Stoffgruppen 1 bis 3

	Ver- bindungs- klasse	methodischer Ansatz	Element	Modellsubstanz	EG-Nummer	Einstufungsart	
Stoffg	ruppe 1:						
	Spinelle,	nicht löslich in	Cu	(Cu, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	266-968-3	CL Reg. notifiziert	-
	Band- oder Kettensilikate	schwacher Säure oder starkem Komplexbildner	Zn	(Zn, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	269-103-8	CL Reg. notifiziert	-
			Ni	(Ni, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	273-729-7	CL Reg. notifiziert	-
			Pb	Ca(Pb)FeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> *	-	harmonisiert (Pb)	H410
Stoffg	ruppe 2:		I				
	Oxide,	nicht / kaum wasserlöslich, löslich in schwacher Säure (pH4)	Cu	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	235-113-6	harmonisiert	H410
	Carbonate		Zn	ZnO**	215-222-5	harmonisiert	H410
			Ni	NiCO₃	222-068-2	CL Reg. notifiziert	H410
			Pb	PbCO₃*	209-943-4	harmonisiert (Pb)	H410
Stoffg	ruppe 3:						
	lösliche Salze	che Salze wässriges Eluat	Cu	CuSO <sub>4</sub>	231-847-6	harmonisiert	H410
			Zn	ZnSO <sub>4</sub>	231-793-3	harmonisiert	H410
			Ni	NiSO <sub>4</sub>	232-104-9	harmonisiert	H410
			Pb	PbCl <sub>2</sub> *	7758-95-4	harmonisiert (Pb)	H410

<sup>\*:</sup> Modellverbindungen für Blei nur als Beispiel, weil Bleiverbindungen aufgrund einer allgemeinen harmonisierten Einstufung mit H410 eingestuft sind.

Weil die in Tabelle 4 dargestellten Mindestanteile der Stoffgruppe 1 mit dem jeweils 95. Perzentil der Messwerte den ungünstigsten anzunehmenden Anteil der nicht als H410 einzustufenden Verbindungen beschreiben, wird der Ansatz für übertragbar auf die HMV-Schlacken anderer Anlagen angesehen. Mit 15 Verbrennungsanlagen, die das Spektrum an Feuerungsbauarten und eingesetzter Brennstoffe abdecken ist hierfür eine Repräsentativität für die in Deutschland installierten Anlagen gegeben. Mit Fortschreibung des Praxisleitfadens werden die Ergebnisse der Untersuchungen an weiteren Anlagen berücksichtigt.

Die Auswertung der bislang vorliegenden Untersuchungen ergab, dass die Konzentrationsgrenze zur Bewertung von HP 14 bei allen Proben eingehalten wurde. Die Massenkonzentration der Modellverbindung für Kupfer lag nur wenigen Fällen über der Berücksichtigungsgrenze. Im Gegensatz dazu überstieg die Massenkonzentration der Modellverbindung für Zink die Berücksichtigungsgrenze regelmäßig. Summenkonzentrationen nahe der Konzentrationsgrenze wurden nur dann erreicht, wenn sowohl Kupfer als auch Zink zu berücksichtigen waren. Die mit H410 einzustufenden Modellverbindungen von Nickel und die Konzentration an Bleiverbindungen überschritten in keinem Fall die Berücksichtigungsgrenze.

<sup>\*\*:</sup> in gealterten Schlacken kommt wegen der Carbonatisierung bei der Alterung Zinkcarbonat als Modellverbindung für Zink der Stoffgruppe 2 in Betracht

Zur Auswertung hinsichtlich HP 6 wird als Modellverbindung für die Stoffgruppe 2 statt des basischen Kupfercarbonats (hinsichtlich HP 14 "gefährlichster" zu erwartender Stoff) das Kupfer(II)hydroxid als akut toxischer Stoff (H330) angesetzt, weil dieses hinsichtlich HP 6 den "gefährlichsten" zu erwartenden Stoff darstellt. Aus chemischer Sicht ist das zwar inkonsequent, der Ansatz lässt sich aber über das Vorsorgeprinzip begründen. Die Ergebnisse der Betrachtung zu HP 6 sind bereits im vorangehenden Abschnitt dargestellt.

Tabelle 6: Berechnungsbeispiel der differenzierenden Betrachtung

Element	Gesamt-Gehalt metallbefreite Probe [mg/kg OS]	Anteil der Stoffgruppe	Gehalt der Stoffgruppe [mg/kg OS]	Modell substanz	stöchio- metrischer Faktor (Masse Verbindung / Masse Element)	Massenkonz. der Modell- verbindung [mg/kg OS]
		Stoffgruppe :	1 (berechnet)			
Cu	1217	70 %	852	(Cu, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-
Zn	2732	50 %	1366	(Zn, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-
Ni	158	60 %	95	(Ni, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-
Pb	315	40 %	126	Ca(Pb)FeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> *	1	126
		Stoffgruppe 2	2 (berechnet)		ı	
		berechnet aus	349	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,740	613
		Gesamtgehalt und Anteilen der	1360	ZnO	1,245	1693
		Stoffgruppen 1	63	NiCO₃	2,022	128
		und 3 **	182	PbCO₃*	1	182
		Stoffgruppe 3	(nach Eluat)			
		berechnet aus	15,8	CuSO <sub>4</sub>	2,512	40
		Konzentration im wässrigen	6,5	ZnSO <sub>4</sub>	2,470	16
		Eluat ***	0,1	NiSO <sub>4</sub>	2,636	0,3
			7,2	PbCl <sub>2</sub> *	1	7,2

<sup>\*:</sup> Modellsubstanzen für Blei nur als Beispiel, weil Bleiverbindungen aufgrund einer allgemeinen harmonisierten Einstufung mit H410 eingestuft sind. Der Umrechnungsfaktor beträgt bei Blei daher 1.

# 1.4.3 Risikobasierter Ansatz zur Einstufung hinsichtlich HP 14

Als Alternative zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 anhand der Gesamtzusammensetzung wurde durch ECN vorgeschlagen, das Elutionsverhalten zu berücksichtigen. Übersetzt auf die in der ECN-Studie noch als "Methode 5" bezeichnete aktuelle Berechnungsmethode für HP 14 führt diese Herangehensweise zu den folgenden Ergebnissen:

HMV-Schlacke kann als gefährlich gemäß HP 14 angesehen werden, wenn Löslichkeitswerte bei dem stark sauren pH-Wert von 2 (Tabelle 3.3, Seite 10, Teil 1 in [Hjelmar et al. 2013]) als Grundlage für die Berechnungen angenommen werden. Hingegen wird HMV-Schlacke gemäß HP 14 als ungefährlich eingestuft, wenn das Elutionsverhalten bei einem pH-Wert von 7-12 (Tabelle 3.3, S. 10, Teil 1 in [Hjelmar et al. 2013]) als Grundlage für die Berechnungen herangezogen wird. Dabei empfahl ECN 2 Einschränkungen zu berücksichtigen:

a) Die Eluatdaten (Tabelle 7 der ECN-Studie) sind auf Elemente begrenzt, die in [Hjelmar et al. 2013] Erwähnung finden; außerdem ist die Anzahl der Proben (N≈50) geringer als die

<sup>\*\*:</sup> berechnet nach ß\_Stoffgr.2 = ß\_gesamt - ß\_Stoffgr.1 - ß\_Stoffgr.3

<sup>\*\*\*:</sup> berechnet nach ß\_Stoffgr3 = ß\_Eluat \* Einwaage\_Probe/Volumen\_Extraktionsmittel

- betrachteten Proben für die Zusammensetzung (N≈1750). Die für die Bewertung von HP 14 relevanten Elemente sind in den vorliegenden Eluatdaten aber vertreten.
- b) Die Verwendung von Eluatdaten im Allgemeinen ist möglicherweise nicht vereinbar mit den Berücksichtigungsgrenzwerten von 0,1 % und 1 %, welche nach AbfRRL angesetzt werden, und sollte dahingehend näher untersucht werden. Auch wenn die Werte unterhalb der Berücksichtigungsgrenze in die Auswertung einbezogen werden, ergibt sich beim risikobasierten Ansatz im Regelfall unter Verwendung der Eluatdaten bei pH 7-12 ebenfalls eine Einstufung der HMV-Schlacke als nicht gefährlich hinsichtlich HP 14.

Andere Gesetzestexte, welche auf den Schutz von Ökosystemen abzielen (z.B. Deponierichtlinie, niederländischer Beschluss zur Bodenqualität, EU-Bauprodukte-Verordnung etc.) betrachten die Eluatkonzentration bei tatsächlich auftretenden pH-Werten (z.B. durch einen Perkolationstest) als Grundlage für die Abschätzung der tatsächlichen Auswirkungen auf ein Ökosystem, mit Hilfe einer (risikobasierten) Folgenabschätzung. Der risikoorientierte Ansatz ist dem auf dem Extremfall (worst case) basierenden Ansatz vorzuziehen, da letzterer schließlich die Wiedernutzung von Abfallstoffen in einer Kreislaufwirtschaft einschränkt.

Mit dem stoffgruppendifferenzierenden Ansatz steht eine den formalen Anforderungen der AbfRRL genügende und fachlich gut begründete Betrachtungsweise zur Verfügung, die die Schwächen des risikobasierten Ansatzes vermeidet. Die Ergebnisse dieser Betrachtungsweise sind konsistent mit den Ergebnissen des risikobasierten Ansatzes. Sie gehen insofern über diesen hinaus, als dass keine Diskussion um die Anwendbarkeit von Berücksichtigungsgrenzen geführt werden muss, weil der Gesamtgehalt der Schwermetalle unterschiedlichen Bindungsformen zugeordnet werden kann.

Der risikobasierte Ansatz hat gegenüber dem stoffgruppendifferenzierenden Ansatz den Vorteil, dass er schon mit vergleichsweise geringem Aufwand erkennen lässt, ob Abweichungen vom normalen Freisetzungsverhalten der Schwermetalle gegeben sind, so dass er für eine relativ engmaschige Überwachung der ökotoxischen Eigenschaften von HMV-Schlacke geeignet ist. Derzeit fällt es schwer, einen Bewertungsmaßstab für den risikobasierten Ansatz wissenschaftlich zu begründen, so dass eine Festlegung erfahrungsbasiert erfolgen sollte. Aus der Überwachungspraxis vor Änderung der AVV liegen Erfahrungen aus dem Vergleich mit den Zuordnungswerten der Deponieklasse II vor, diese wurden meistens eingehalten. Anzumerken ist, dass die Zuordnungswerte nicht mit der Einstufung von Abfällen nach AbfRRL zusammenhängen, sondern dass sie einem anderen Bereich des Umweltrechts, nämlich dem Deponierecht entstammen. Wenn aufgrund mehrfacher Überschreitung (4 von 5 Regel) des gewählten Maßstabs zur Bewertung gleichförmiger Qualität in Erwägung gezogen werden muss, dass eine relevante Änderung der Schlackequalität eingetreten ist, kann dies durch eine Untersuchung nach dem stoffgruppendifferenzierenden Ansatz überprüft werden.

# 1.4.4 Persistente organische Schadstoffe (POP-Verbindungen)

Gemäß des Beschlusses der Kommission 2014/955/EU werden "Abfälle, die polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (PCDD/PCDF), DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)ethan), Chlordan, Hexachlorcyclohexane (einschließlich Lindan), Dieldrin, Endrin, Heptachlor, Hexachlorbenzol, Chlordecon, Aldrin, Pentachlorbenzol, Mirex, Toxaphen, Hexabrombiphenyl und/oder PCB in Konzentrationen oberhalb der Konzentrationsgrenzwerte der POP-Verordnung enthalten (vergleiche Kapitel 1.2), als gefährlich eingestuft."

Diese Regelung findet sich auch in der AVV. Aufgrund des Verbrennungsprozesses in thermischen Abfallbehandlungsanlagen ist bei Einhaltung der relevanten Regelungen der 17. BImSchV zu den

Verbrennungsbedingungen und der Verbrennungsqualität (Mindestfeuerraumtemperatur 850° C für 2 sec sowie Glühverlust ≤ 5 % bzw. TOC ≤ 3 % in der HMV-Schlacke) nicht damit zu rechnen, dass die Grenzwerte der POP-Verordnung erreicht werden [ECN 2016, Knorr et al. 1999]. Sollten jedoch, beispielsweise durch Störungen im Verbrennungsprozess Anhaltspunkte für erhöhte Gehalte organischer Schadstoffe vorliegen, können diese Schlackenchargen in den Verbrennungsprozess zurückgeführt werden (allgemeine Praxis) oder können sie hinsichtlich des Gehalts an Produkten unvollständiger Verbrennung, die POP-Verbindungen darstellen (PCDD/PCDF, PCB und Penta- und Hexachlorbenzol) untersucht werden. Die übrigen genannten POP-Verbindungen kommen bereits im Brennstoff nicht in so hohen Konzentrationen vor, dass sie zur Einstufung als gefährlicher Abfall führen könnten.

# 1.5 Fortschreibung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall

Die rechtlichen Grundlagen der Abfalleinstufung sind nicht statisch. Insbesondere die der Bewertung von im Abfall enthaltenen Stoffen zugrundeliegende CLP-Verordnung wird fortlaufend an den Fortschritt von Wissenschaft und Technik angepasst. Das betrifft hauptsächlich die harmonisierte Einstufung von Einzelstoffen, aber auch die Definition von gefahrenrelevanten Eigenschaften und die Regeln anhand derer Stoffe klassifiziert werden.

Der Praxisleitfaden wird daher regelmäßig fortgeschrieben. Als Grundlage zur Fortschreibung wird geprüft, ob Änderungen von Abfallverzeichnisverordnung, Abfallrahmenrichtlinie, POP-Verordnung und CLP-Verordnung oder der zugehörigen Prüfvorschriften Auswirkungen auf den Praxisleitfaden haben.

Die Prüfung findet beim Abfallrecht anlassbezogen statt. Wegen der regelmäßigen Anpassungen der CLP-Verordnung an den technischen Fortschritt (ATP) ist eine wiederkehrende Prüfung in zweijährigem Abstand vorgesehen. Dabei werden vorausschauend auch die beim RAC (Risk Assessment Committee) der ECHA eingegangen Vorschläge zur harmonisierten Einstufung von Stoffen ausgewertet.

Die vorliegende Version des Praxisleitfadens berücksichtigt die bislang veröffentlichen Anpassungen an den technischen Fortschritt bis einschließlich ATP 14.

Zu beachten ist, dass Änderungen der CLP-Verordnung, die im Gegensatz zu Regelungen des Abfallrechts stehen, inhaltlich und formal durch Anpassung des Abfallrechts übernommen werden müssen. Dies betrifft derzeit zum Beispiel die Einstufung von Blei bzw. dessen Legierungen in massiver Form. Hier ist eine Übernahme ins Abfallrecht nicht erfolgt.

# 1.6 Schlussfolgerung

Die umfassende Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 15 ergab durchgängig das Ergebnis, dass HMV-Schlacken in der Regel nicht als gefährlich eingestuft werden müssen.

Basis für die Bewertung sind die 95.-Perzentil-Werte eines umfassenden Datensatzes, der eine große Anzahl (je nach Parameter bis rund 1600) Analysen der Schlacke europäischer Abfallverbrennungsanlagen umfasst. Die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 14 stellt hier eine Ausnahme dar, weil zur sachgerechten Bewertung eine Differenzierung der Bindungsformen ökotoxischer Schwermetalle erforderlich ist. Zur Differenzierung der Bindungsformen wurde vom bifa Umweltinstitut, Augsburg, ein einfach anzuwendendes Untersuchungsschema entwickelt [Nordsieck et al. 2019], das hier Anwendung findet.

Mit dem 95. Perzentil ist die Bandbreite der in der Praxis zu erwartenden Untersuchungsergebnisse abgedeckt. Das Auftreten von Ausreißern zu hohen Werten, die erfahrungsgemäß durch Fehler in der Probenaufbereitung verursacht werden, ist damit indirekt und nur eingeschränkt berücksichtigt. Daher

wurde beim Gesamtgehalt von Blei ein etwas geringerer Wert, der dennoch von der überwiegenden Mehrzahl der Analysenergebnisse eingehalten wird, als Bewertungsmaßstab gewählt.

Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst dargestellt:

- Die erste Stufe (allgemeine Bewertung) kommt zu dem Schluss, dass von der betrachteten HMV-Schlacke keine Gefahr ausgeht im Sinne der Eigenschaften HP 1 (explosiv), HP 2 (brandfördernd), HP 3 (entzündbar), HP 9 (infektiös) und HP 12 (Freisetzung eines akut toxischen Gases).
- Nach der zweiten Stufe (Worst-Case-Betrachtung) können die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 5 (spezifische Zielorgan-Toxizität (STOT)/Aspirationsgefahr), HP 11 (mutagen) und HP 13 (sensibilisierend) ebenfalls ausgeschlossen werden.
- Die Betrachtungen der 3. Stufe kommen zu dem Schluss, dass die repräsentative HMV-Schlacke für die EU (mit der in Tabelle 1 gegebenen Zusammensetzung) keine Eigenschaften der Klassen HP 4 (reizend), HP 7 (karzinogen) und HP 8 (korrosiv) aufweist. Es wird weiterhin geschlussfolgert, dass Schlackeproben mit einem Bleigehalt von weniger als 3000 mg/kg (0,3 %)keine gefahrenrelevanten Eigenschaften der Klasse HP 10 (reproduktionstoxisch) haben.
- Der stoffgruppendifferenzierende Ansatz zur Einstufung hinsichtlich der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 gibt mit vertretbarem Untersuchungsaufwand die für ein Verlassen des Worst-Case-Ansatzes erforderlichen Informationen zu Bindungsformen der Schwermetalle in HMV-Schlacken. Auch er führt im Regelfall zu einer Einstufung als nicht gefährlich. Die Datenbasis sollte im Zug der Überwachung der Anwendbarkeit der Regelvermutung ergänzt werden.
- Bei der Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 6 wurde durch Anpassung der CLP-Verordnung eine Veränderung gegenüber dem Ansatz von ECN erforderlich: Mit ATP 10 wurde Ende 2018 eine harmonisierte Einstufung von Kupfer(II)hydroxid als akut toxische Verbindung festgelegt. Damit ist Kupfer(II)hydroxid als "reasonable worst-case-Stoff" für das Element Kupfer zur Bewertung von HP 6 heranzuziehen. Anhand des stoffgruppendifferenzierenden Ansatzes kann der maximal zu erwartende Massenanteil von Kupfer(II)hydroxid ermittelt werden. Er ist so gering, dass die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 6 im Regelfall ausgeschlossen werden kann.
- Die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 15 (Abfall, der eine der genannten gefahrenrelevanten Eigenschaften entwickeln kann, die der ursprüngliche Abfall nicht aufweist) kann hinsichtlich der in der Abfallrahmenrichtlinie genannten Explosionsgefahren aufgrund der Abfallentstehung zuverlässig ausgeschlossen werden.
  - HMV-Schlacken werden nicht direkt verwertet oder deponiert, sondern immer einer Aufbereitung unterzogen. Daher entfällt für frische Schlacken die Prüfung der mittelbaren Gefahr der nachteiligen Beeinflussung der Umwelt über das Sickerwasser, so dass die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 15 für sie nicht zutrifft.
  - Bei aufbereiteten und gealterten Schlacken, die als Ersatzbaustoff oder als Deponiebaustoff verwertet werden oder die deponiert werden, werden die DKII-Zuordnungswerte für das Eluat in der Regel eingehalten. Insofern besteht auch hinsichtlich HP 15 die Regelvermutung, dass diese gefahrenrelevante Eigenschaft in der Regel nicht zu der Einstufung als gefährlicher Abfall führt. Es ist davon auszugehen, dass sich das Gefahrenpotenzial von HMV-Schlacken bei der Aufbereitung durch Einstellen chemischer Gleichgewichte und damit einhergehende Stabilisierung verringert. HMV-Schlacken, die vor Aufbereitung nicht als gefährlich einzustufen waren, sind daher als nicht gefährlich anzusehen, wenn die Konzentrationen von Schwer- und Halbmetallen sowie Cyanid im Eluat die Zuordnungswerte der Deponieklasse II einhalten.

Die Konzentrationen der nach AVV zu bewertenden persistenten organischen Schadstoffe (POP) liegen allen verfügbaren Informationen zufolge bei einem geringen Bruchteil der in der POP-Verordnung festgelegten Grenzwerte. Eine Einstufung als gefährlich wegen Überschreitens der Grenzwerte kann daher ausgeschlossen werden.

Abbildung 6 fasst die Schlussfolgerungen aus der Beurteilung aller 15 gefahrenrelevanten Eigenschaften tabellarisch zusammen.

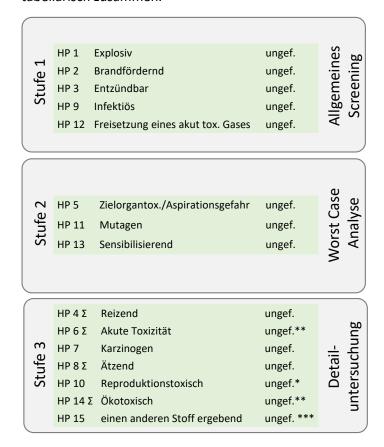


Abbildung 6: Liste der gefahrenrelevanten Eigenschaften in den Stufen des Bewertungsverfahrens und abschließende Einschätzung.

ungef. = ungefährlich; das Symbol  $\Sigma$  bezeichnet kumulative Gefahreneigenschaften.

Anhand der den Betrachtungen der Stufen 2 und 3 zugrunde liegenden Modellsubstanzen lassen sich kritische Höchstwerte der Gehalte toxischer Schwermetalle ableiten, die zur Überprüfung der Regelvermutung anhand der Gesamtgehalte in der Originalsubstanz einer spezifischen HMV-Schlacke geeignet sind.

Teil 2 des Praxisleitfadens gibt Hinweise zur fachgerechten Probenahme, zur Probenaufbereitung und zum erforderlichen Untersuchungsumfang sowie einen Maßstab zur Bewertung der Analysenergebnisse.

<sup>\*</sup> gilt, wenn der Gesamtbleigehalt der aufbereiteten Probe und der Metallpartikel < 1 mm weniger als 0,3% (3000 mg/kg) beträgt;

<sup>\*\*</sup> ungefährlich gemäß HP 14 gilt, wenn die stoffgruppendifferenzierende Betrachtung metallbefreiter Proben durchgeführt wird oder der risikobasierte Ansatz (ECN) herangezogen wird.

<sup>\*\*\*</sup> HP 15: trifft bei frischen HMV-Schlacken nicht zu (keine mittelbare Gefahr durch gefährliches Sickerwasser). Bei gealterten Schlacken werden DKII-Zuordnungswerte für das Eluat als Bewertungsmaßstab herangezogen

#### Literaturverzeichnis

Verzeichnis der in Teil 1 und Teil 2 zitierten Literatur. Gesetzestexte sind nur aufgenommen, wenn auf eine aktuelle konsolidierte Fassung verwiesen wird, die von der direkt auffindbaren Fassung abweicht. Deutsche Gesetze sind in der aktuellen Fassung direkt unter www.juris.de abzurufen.

- ECHA (2015): Guidance on the application of the CLP criteria, version 4.1, June 2015. ECHA -15-G-05-EN; https://echa.europa.eu/documents/10162/13562/clp\_en.pdf
- ECN (2016): T. Klymko, A. van Zomeren, J. Dijkstra, O. Hjelmar, J. Hyks. Revised classification of MSWI bottom ash. Confidential report to CEWEP, 2016. ECN number: ECN-X-16-125, Energieonderzoek Centrum Nederland, Petten (NL)
- EU (2015): Entscheidung der Kommission vom 3. Mai 2000 zur Ersetzung der Entscheidung 94/3/EG über ein Abfallverzeichnis gemäß Artikel 1 Buchstabe a) der Richtlinie 75/442/EWG des Rates über Abfälle und der Entscheidung 94/904/EG des Rates über ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle im Sinne von Artikel 1 Absatz 4 der Richtlinie 91/689/EWG über gefährliche Abfälle. Konsolidierte Fassung, Stand 06/2015. Online verfügbar: <a href="https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000D0532-20150601&qid=1536662588942&from=EN">https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000D0532-20150601&qid=1536662588942&from=EN</a>
- EU (2018a): Technischer Leitfaden der Kommission zur Einstufung von Abfällen, Bekanntmachung 2018/C 124/01. Online verfügbar: <a href="https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409">https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409</a>(01)&qid=1536663071292&from=EN
- EU (2018b): 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. Konsolidierte Fassung, Stand 03/2018. Online verfügbar: <a href="https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20180301&qid=1536663653256&from=EN">https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20180301&qid=1536663653256&from=EN</a>
- Hjelmar, O. et al. (2013): HP classification of European incinerator bottom ash. Part 1: Compilation of data on IBA composition and leaching properties. Part 2: Assessment of hazardous properties of IBA. Unpublished Reports for CEWEP, Brussels. DHI A/S, Hørsholm (DK)
- Ketelhut, R. (2014): Erarbeitung von grundlegenden Qualitätskriterien für Abfallprobenahmen zum Erhalt von Kenngrößen zur Beurteilung von Untersuchungsergebnissen. Abschlussbericht LFP-Vorhaben L1.13. Schwerin. Online verfügbar: <a href="http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb\_prod/WaBoAb/Vorhaben/LAGA/L\_1.13/140701\_Abschlussbericht\_LFP\_1\_13\_Ketelhut.pdf">http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb\_prod/WaBoAb/Vorhaben/LAGA/L\_1.13/140701\_Abschlussbericht\_LFP\_1\_13\_Ketelhut.pdf</a>
- 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
- LAGA (2002): Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg.): LAGA PN 98 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen. LAGA Mitteilung M32. Online verfügbar: <a href="https://www.laga-online.de/documents/m32">https://www.laga-online.de/documents/m32</a> laga-pn-98 1530018041.pdf
- LAGA (2016): Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg.): LAGA-Methodensammlung Abfalluntersuchung Version 3.0. Online verfügbar: <a href="https://www.laga-online.de/documents/methoden-sammlung">https://www.laga-online.de/documents/methoden-sammlung</a> 1503989086.pdf
- Nordsieck, H., Wambach, K., Rommel, W. (2018): Hazardous Property HP14 of MSWI Bottom Ash. In: Thiel, S., Thomé-Kozmienky, E., Winter, F. Juchelková, D. (Hrsg.): Waste Management Volume 8, S 287 – 302. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin

- Nordsieck, H., Wambach, K., Thiel, N., Warnecke, R. Rommel, W. (2019): Gefährliche Eigenschaft HP14 von Rostaschen. In: Thiel, S., Thomé-Kozmienky, E., Pretz, Th., Senk, G., Wotruba, H. (Hrsg.): Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 6, S. 98-113. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin
- 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 forbranningsrester som farligt eller icke ferligt 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
- Warnecke, R., Nordsieck, H., Deike, R., Ebert, D., Smaha. B. (2017): Möglichkeiten zur Einstufung von Schlacken als (nicht-) gefährlicher Abfall. VDI Konferenz Feuerung und Kessel, Hamburg, 30.-31.5.2017. Online verfügbar: <a href="https://gks-schweinfurt.de/images/pdf2017/197-VDI-WF-FuK-17-Gefaehrliche">https://gks-schweinfurt.de/images/pdf2017/197-VDI-WF-FuK-17-Gefaehrliche</a> Schlacke-Warnecke-pres.pdf
- ZAR (2014): Stiftung Zentrum für nachhaltige Abfall- und Ressourcennutzung (Hrsg.): Methodenband Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse fester Rückstände der thermischen Abfallbehandlung und deren Aufbereitungsprodukten. ZAR, Hinwil (CH). Online verfügbar: <a href="https://zar-ch.ch/fileadmin/user-upload/Contentdokumente/Oeffentliche Dokumente/Methoden-band\_DE.pdf">https://zar-ch.ch/fileadmin/user-upload/Contentdokumente/Oeffentliche Dokumente/Methoden-band\_DE.pdf</a>

#### Teil 2

## 2 Überprüfung der Regelvermutung

Die Ausführungen des Teils 1 des Praxisleitfadens zeigen, dass HMV-Schlacken im Regelfall nicht als gefährlich einzustufen sind. Da zu dem in der Regel zuzuordnenden Abfallschlüssel 19 01 12 der Spiegeleintrag 19 01 11\* besteht, muss für die Schlacke einer Anlage dennoch nachgewiesen werden, dass die Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall zutrifft.

Zur Überprüfung der Regelvermutung von Rohschlacken geeignete Informationen liegen bei den Anlagenbetreibern vielfach nicht vor, weil sowohl die Probenahme als auch Probenvorbereitung und Untersuchung früher nicht auf eine korrekte Bestimmung der einstufungsrelevanten Anteile der Schwermetalle ausgelegt waren. Daher sind die folgenden Ausführungen darauf angelegt, eine umfassende Überprüfung zu ermöglichen.

Für die Anwendbarkeit der Regelvermutung ist zu beachten, dass sie voraussetzt, dass die zu beurteilenden HMV-Schlacken ordnungsgemäß ausgebrannt sind, also nur geringe unverbrannte Anteile enthalten (vgl. Teil 1, Kapitel 1.4.4). Anhaltspunkte für hinreichenden Ausbrand sind die Betriebsbedingungen der Verbrennungsanlage und der Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Analysenprobe bzw. deren Glühverlust. Weiterhin müssen natürlich die Randbedingungen der Abfallrahmenrichtlinie eingehalten sein, als gefährlich eingestufte getrennt angefallene andere Abfälle dürfen nicht in unzulässiger Weise zugemischt sein.

Für die Einstufung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 10 (reproduktionstoxisch) ist es bei Blei nach derzeitigem Stand der Informationen ausreichend, auf den Gesamtgehalt des chemisch gebundenen Bleis abzustellen. Der Gehalt an Blei, gediegen oder in Legierung, in den Partikeln < 1 mm ist so gering, dass er die Konzentrationsgrenze auf keinen Fall überschreitet. Falls erforderlich, muss mit Weiterentwicklung dieses Praxisleitfadens auch zur Beurteilung von HP 10 auf einen die Bindungsform differenzierenden Ansatz umgestellt werden.

Es ist zu erwarten, dass aufbereitete HMV-Schlacken eine geringere aquatische Toxizität als rohe Schlacken aufweisen, weil sich während der obligatorischen Alterung der Schlacken chemische Gleichgewichte einstellen und thermodynamisch stabile Mineralphasen entstehen. Daher kann für aufbereitete und gealterte Schlacken, soweit für sie als Rohschlacke die Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall bestätigt wurde, aus fachlicher Sicht die Überprüfung der Regelvermutung durch die Prüfung der Elutionseigenschaften abgedeckt werden. Diese Prüfung kann beispielsweise im Rahmen der werkseigenen Produktionskontrolle erfolgen.

# 2.1 Wesentliche Vorgaben für die abfallrechtliche Einstufung von HMV-Schlacken in Deutschland

Der folgende Abschnitt gibt die rechtlichen Vorgaben zum Stand des Redaktionsschlusses (31.1.2020) wieder. Danach erfolgende Änderungen der Vorgaben sind nicht berücksichtigt.

In Deutschland erfolgt die Einstufung von HMV-Schlacken als gefährlicher oder nicht gefährlicher Abfall gemäß den Regelungen der Abfallverzeichnis-Verordnung (AVV), welche die in Kapitel 1.2. genannten europarechtlichen Vorgaben, namentlich der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG und des Europäischen Abfallverzeichnisses (Beschluss 2014/955/EG), in deutsches Recht umsetzt.

Das Abfallverzeichnis in der Anlage zur AVV enthält – neben ausschließlich gefährlichen und ausschließlich nicht gefährlichen Abfallschlüsseln – auch Abfallschlüssel in Form sogenannter paarweiser Spiegeleinträge. Die Einstufung als gefährlich oder nicht gefährlich hängt bei bestimmten Spiegeleinträgen davon ab, ob der in Frage stehende Abfall "gefährliche Stoffe enthält" oder nicht. Für HMV-Schlacken sieht das Abfallverzeichnis in der Anlage zur AVV einen derartigen Spiegeleintrag vor. Enthalten HMV-Schlacken gefährliche Stoffe, sind sie dem Abfallschlüssel 19 01 11\* ("Rost- und Kesselaschen, die gefährliche Stoffe enthalten") zuzuordnen; andernfalls dem Abfallschlüssel 19 01 12 ("Rost- und Kesselaschen sowie Schlacken mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 01 11 fallen").

Für die Beantwortung der Frage, ob HMV-Schlacke "gefährliche Stoffe enthält" – und damit als gefährlich einzustufen ist –, ist auf die Regelungen in den Unternummern der Nr. 2.2 der Einleitung zum Abfallverzeichnis in der Anlage zur AVV abzustellen. Aus dem komplexen, hier nicht im Einzelnen dargestellten Regelungsgefüge der Nr. 2.2 sind vor allem folgende Unternummern für die Einstufung von Abfällen als gefährlich oder nicht gefährlich relevant:

- Nach Nr. 2.2.1 ist ein Abfall einem gefährlichen Abfallschlüssel zuzuordnen, wenn er "relevante gefährliche Stoffe enthält, aufgrund derer er eine oder mehrere der in Anhang III der Richtlinie 2008/98/EG aufgeführten gefahrenrelevanten Eigenschaften" aufweist. Demnach werden die gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 8 und HP 10 bis HP 15, wie sie im Anhang III der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG konkretisiert sind (siehe hierzu Kapitel 1.2), herangezogen, um zu beurteilen, ob ein Abfall als gefährlich einzustufen ist. Der Verweis auf Anhang III der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG ist dabei dynamischer Natur. Dies hat zur Folge, dass die jeweils aktuelle Fassung des Anhangs III der Abfallrahmenrichtlinie 2008/98/EG mit seinen Konkretisierungen der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1 bis HP 15 anzuwenden ist. Für die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 9 ("infektiös") nimmt die AVV Bezug auf deutsche Gesetzgebung zum Infektionsschutz.
- Falls ein im Abfall enthaltener Stoff eine oder mehrere für die Eigenschaften HP 1 bis HP 15 relevante Konzentrationsgrenzen erreicht oder überschreitet, ist der Abfall gefährlich. Diesbezügliche Feststellungen erfolgen gemäß Nr. 2.2.2 durch Analytik (Vergleich Schadstoffgehalt im Abfall mit Grenzwert) oder durch Prüfung gemäß der Prüfmethoden-Verordnung (EG) Nr. 440/2008 bzw. anhand anderer international anerkannter Prüfmethoden und Leitlinien.
- Wegen des teilweise ebenfalls dynamischen Verweises in Nr. 2.2.3 muss zudem Abfall, der einige der in Anhang IV der VO (EG) Nr. 850/2004 über persistente organische Schadstoffe genannten Grenzwerte überschreitet (siehe dazu Kapitel 1.2), einem gefährlichen Abfallschlüssel zugeordnet werden.
- Erst am Ende einer gemäß den Vorgaben der Nr. 2.2 durchgeführten Bewertung der Gefährlichkeit eines Abfalls kann, wie Nr. 2.2.6 zu entnehmen ist, dem Abfall ein gefährlicher oder nicht gefährlicher Abfallschlüssel zugeordnet werden.

Anzumerken ist, dass die Abfallrahmenrichtlinie zur Definition gefährlicher Eigenschaften und deren Zuordnung zu den im Abfall enthaltenen Stoffen auf die CLP-Verordnung (V (EG) 1272/2008) in deren jeweils aktueller Fassung verweist. Dadurch sind die dort (Anhang VI, Tabelle 3) festgelegten harmonisierten Einstufungen von Stoffen zwingend zu berücksichtigen.

Die korrekte Einstufung von HMV-Schlacken als gefährlich oder nicht gefährlich ist zunächst Aufgabe des Abfallerzeugers.

Sie ist von hoher Bedeutung, weil sie die Grundlage unter anderem für die gemäß Nachweisverordnung zu erfüllenden Anforderungen und für ggf. bestehende landesrechtliche Überlassungs- oder Andienungspflichten ist; ferner für die Frage, unter welchen Voraussetzungen HMV-Schlacke befördert und in welchen nach BlmSchG genehmigten Anlagen weiter entsorgt werden darf, sowie für ggf. zu beachtende Gefahrstoff- sowie gefahrgutrechtliche Kennzeichnungspflichten und Verpackungsvorgaben.

Die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) hat im April 2019 einen Leitfaden zur Einstufung von Abfällen unbekannter Zusammensetzung veröffentlicht. Weil aufgrund der in Teil 1 des Praxisleitfadens dargestellten Erkenntnisse ein umfangreicher Erfahrungsschatz zur Zusammensetzung von HMV-Schlacken besteht, muss zur Einstufung von HMV-Schlacken nicht auf diesen Leitfaden zurückgegriffen werden.

#### 2.2 Einleitung und Anwendungsbereich

Diese Handlungshilfe ist für Erzeuger, Inverkehrbringer und Anwender von HMV-Schlacken gedacht und erläutert basierend auf dem ersten Teil dieses Praxisleitfadens, wie die Einstufung von HMV-Schlacke in der Praxis durchgeführt werden kann.

In Teil 1 des Praxisleitfadens wurden, basierend auf den Analyseergebnissen einer großen Anzahl von europäischen HMV-Schlacken, die einzelnen HP-Kriterien in drei Stufen bewertet.

In der ersten Stufe wurde für die einzelnen gefahrenrelevanten Eigenschaften geprüft, ob anzunehmen ist, dass sie zutreffen können. Für die HP-Kriterien, die im ersten Schritt nicht ausgeschlossen werden konnten, erfolgte in der zweiten Stufe eine Worst-Case-Betrachtung. Die Kriterien, die auch in dieser Stufe nicht sicher ausgeschlossen werden, wurde in der dritten Stufe eine Detailbewertung unter Hinzuziehen sonstiger Information wie des chemisch, mineralogischen Kontextes und vorliegender Bindungsformen durchgeführt.

Diese Studie führt zu folgendem Ergebnis:

Eine beliebige HMV-Schlacke kann als nicht gefährlich eingestuft werden, wenn

- die auf die Originalsubstanz bezogenen Gehalte der einzelnen Elemente unter den in Tabelle 7 (Spalte 8³ bzw. Spalte 9) angegebenen Werten liegen und
- kein Anhaltspunkt zu der Annahme besteht, dass die zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 herangezogenen Mindestanteile der Stoffgruppe 1 ("nicht H410", vgl. Tabelle 4 bzw. Tabelle 9) von Kupfer, Zink, Blei und Nickel unterschritten werden.

Ob eine bestimmte HMV-Schlacke den Randbedingungen der Regelvermutung entspricht und daher als nicht gefährlich eingestuft werden kann, muss der Anlagenbetreiber in seiner Funktion als Abfallerzeuger prüfen bzw. prüfen lassen und kann darauf aufbauend die Einstufung seiner Schlacke dokumentieren.

Nach einer Grundüberprüfung, ob die einzustufende HMV-Schlacke der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall entspricht, ist wiederkehrend, beispielsweise jährlich oder alle 50.000 t produzierter HMV-Schlacke, eine erneute Überprüfung erforderlich. Diese kann ggf. mit verringertem Aufwand durchgeführt

<sup>3</sup> Bei den gefahrenrelevanten Eigenschaften, zu deren Bewertung die Summe gleichartig wirkender Stoffe herangezogen wird, sind die in Tabelle 7 wiedergegebenen Höchstwerte auf Basis der Berücksichtigungsgrenzwerte berechnet. Ein Überschreiten der Höchstwerte führt hier nur zum Überschreiten der Berücksichtigungsgrenzwerte, so dass zur Bewertung die jeweilige Summe berechnet werden muss. Wenn die Konzentrationen in der HMV-Schlacke die in Spalte 9 angegebenen Werte nicht übersteigen, gelten die in der Regelvermutung ermittelten Ergebnisse.

werden. Bei aufbereiteten HMV-Schlacken erfolgen eine werkseigene Produktionskontrolle sowie eine Fremdüberwachung. Es erscheint sinnvoll, die Überprüfung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall mit dieser Qualitätssicherung zu verknüpfen.

Prinzipiell unterscheidet sich die Untersuchung der HMV-Schlacken nicht von der Vorgehensweise einer Abfalluntersuchung, die eingeführten Standards (LAGA PN 98, DIN EN 19698 – 1 und -2, DIN EN 19747) entspricht und den Qualitätskriterien der Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Abfall [LAGA 2016] genüge tut. Damit belastbare Ergebnisse erzielt werden können, müssen Details zur Durchführung von Probenahme und Probenaufbereitung festgelegt und eingehalten werden. Die statistische Absicherung erfordert auch, dass bei jeder Probenahme eine Mindestzahl von Laborproben erzeugt wird und diese getrennt untersucht werden.

Im Rahmen der Untersuchung müssen folgende Punkte erarbeitet und dokumentiert werden:

- 1) Probenahmeplan und Probenahme
- 2) Probenaufbereitung
- 3) Untersuchung der Analysenproben
- 4) Auswertung der Untersuchungsergebnisse
- 5) Bewertung der Ergebnisse

Die folgenden Abschnitte enthalten Mindestanforderungen zu den genannten Punkten für eine Grundüberprüfung. Wenn nachgewiesen ist, dass die zu beurteilende HMV-Schlacke der Regelvermutung entspricht und somit als nicht gefährlich einzustufen ist, kann für eine fortlaufende Qualitätssicherung bzw. wiederkehrende Überprüfung der Untersuchungsumfang auf relevante Parameter eingeschränkt werden.

Soweit erforderlich, sind Arbeitsanweisungen und Vorlagen für Protokolle im Anhang dargestellt. Der Anhang einhält weiterhin schematische Darstellungen der Abläufe bei Probenahme, Untersuchung der Proben und Auswertung der Analysenergebnisse und einen Vorschlag zur Überprüfung der Regelvermutung.

#### 2.3 Probenahme – Planung und Durchführung

Bei der abfallrechtlichen Einstufung ist die HMV-Schlacke in dem Zustand, wie sie abgegeben wird, zu untersuchen und zu bewerten. Das bedeutet, dass je nach Grad der Aufbereitung, Grobschrott und andere Bestandteile, deren Größe das Größtkorn der LAGA PN 98 (120 mm) überschreitet, enthalten sein können. Diese sind im Prinzip getrennt zu erfassen und zu charakterisieren. Wenn die Anteile größer 120 mm nicht zur Gefährlichkeit beitragen, kann darauf verzichtet werden diese repräsentativ zu erfassen auf und sie eigens zu analysieren.

In nicht aufbereiteten HMV-Schlacken sind die Schwermetalle Kupfer, Zink und Nickel zum Teil in sehr großen Nicht-Eisen-Metallpartikeln enthalten, deren Anzahlhäufigkeit gering ist und deren Größe zum Teil das Größtkorn der LAGA PN 98 (120 mm) überschreitet. Derartige Partikel sind beispielsweise Töpfe, Besteck und andere Haushaltswaren aus Edelstahl, Armaturen oder Kupferkabel und Kupferrohre. Nicht durch die Probenahme verfälschte Gesamtgehalte dieser Elemente lassen sich nur durch die Beprobung sehr großer Schlackemengen ermitteln. Die übrigen Bestandteile des Grobkorns > 120 mm sind ansonsten Eisenschrott, Inertstoffe (Beton, Keramik und Steine) und vereinzelt Unverbranntes (große Holzstücke, durchnässtes Papier und Textilien), die ebenfalls nicht zur Gefährlichkeit der Schlacke beitragen.

Massive Metallteile tragen nicht zur Gefährlichkeit von Abfällen bei (vgl. Anlage zur AVV Nr. 2.2.4 und [EU 2018a], S. 18), so dass die Prüfmerkmalsträger, also die Anteile der Schlacke, die für die Bestimmung der gefahrenrelevanten Eigenschaften korrekt zu erfassen sind, auch mit kleinerem Probenumfang erfasst werden können. In diesem Fall sind dennoch Informationen über den Anteil des Überkorns von Interesse, um die Analysenergebnisse auf die Originalsubstanz beziehen zu können. Solche Informationen können zum Beispiel vom Aufbereiter der Schlacke kommen.

Die Probengröße und die Art der Probenahme richten sich daher danach, ob der Gesamtgehalt an NE-Metallen einschließlich der in groben NE-Teilen enthaltenen Metalle ermittelt werden soll, oder ob darauf verzichtet wird.

#### 2.3.1 Probenahmeplan

Im Probenahmeplan wird, angepasst an die Aufgabenstellung und an die örtlichen Gegebenheiten, festgelegt, an welcher Stelle, zu welchen Zeitpunkten und auf welche Weise die Proben entnommen werden. Ein Muster für einen Probenahmeplan ist im Anhang wiedergegeben. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass nach Ansicht der LAGA bereits das Fehlen eines Probenahmeplans in der Dokumentation der Probenahme zu einer Abwertung führt (vgl. [LAGA 2016], Anlage 1).

Ziel der Untersuchung ist es, die Eigenschaften der HMV-Schlacke in dem Zustand, in dem sie das Gelände des Erzeugers verlässt, zu ermitteln. Jede Probe muss die Grundgesamtheit möglichst gut wiedergeben. Um Ergebnisse zu erhalten, die die Inhomogenität der Grundgesamtheit wiedergeben, sehen sowohl LAGA PN 98 als auch die DIN 19698-1 eine in Abhängigkeit von der Größe der Grundgesamtheit zunehmende Zahl von Laborproben vor. Der Problemstellung angemessen erscheint es, die Größe der Grundgesamtheit auf 150 m³ zu festzulegen. Nach beiden Vorschriften ergibt das eine Zahl von 5 Laborproben, die getrennt zu untersuchen sind. Auch wenn nicht lagernde Schlacke beprobt wird, sondern der laufende Produktstrom, ist diese Zahl von Laborproben zur Bewertung der Schlackequalität ausreichend.

In Teil 2 der DIN 19698, der die Probenahme zur integralen Charakterisierung von Haufwerken beschreibt, wird die Homogenität des zu beprobenden Materials als Kriterium für die Zahl von Einzel- und Mischproben herangezogen. Wenn diese nicht bekannt ist, kommt die Vorschrift letztlich zu einer etwas höheren Zahl von Einzelproben als oben genannt (DIN 19698-2:2016-12, Absatz 6.3.2).

Wichtig ist, dass zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaften der Schlacke Ergebnisse von mindestens fünf Datensätzen vorliegen. Eine geringere Zahl von Einzelergebnissen lässt eine statistische Bewertung und Absicherung der Einstufung nicht zu.

Neben der Zahl von Einzelproben (mindestens 5 \* 4), Misch- und Laborproben (mindestens 5) sollte der Probenahmeplan die Mindestvolumina in Abhängigkeit von der Größe des Größtkorns festlegen und eine Vorgabe zum Homogenisieren der Mischproben vor einem eventuellen Teilen enthalten.

Eine Verringerung der Zahl von Laborproben scheint möglich, wenn aus dokumentierten Voruntersuchungen die gleichbleibende Qualität der Schlacke belegt werden kann (vergl. DIN 19698-1 und -2).

#### 2.3.2 Probenahme und Dokumentation der Probenahme

Auf Basis des Probenahmeplans wird die Probenahme in der Regel als "einfache" Probenahme unter Ausschluss der Körner > 120 mm durchgeführt.

Wichtig ist, dass

- das Vorgehen bei der Probenahme einschließlich eventueller Abweichungen vom Plan durch Dokumentation nachvollziehbar wird,
- die Zahl der Einzelproben (mindestens 5 \* 4 = 20) und die der Misch- bzw. Laborproben (mindestens 5) zur Bewertung der Ergebnisse ausreicht,
- die Volumina von Einzelproben ausreichen (Empfehlung: je 10 l) und
- dass vor einem Teilen der Proben auf Anpassung der Korngröße und ausreichenden Homogenisieren geachtet wird.

Eine Vorlage zur Dokumentation der Probenahme ist im Anhang enthalten.

#### «Einfache» Probenahme von Rohschlacke und Probenahme aufbereiteter Schlacke

Für die normalerweise durchzuführende "einfache" Probenahme von Rohschlacke wird von der Vorgabe der Normen insoweit abgewichen, als dass in Kauf genommen wird, dass Bestandteile > 120 mm nicht erfasst und separat charakterisiert werden. Weil der Anteil > 120 mm erfahrungsgemäß weniger als 5 % der Gesamtmasse beträgt und weit überwiegend aus nicht gefährlichem Metallschrott besteht, ist das zur Beurteilung der gefahrenrelevanten Eigenschaften nicht relevant.

Die Probenahme selber erfolgt entweder aus Haufwerkssegmenten oder aus dem laufenden Produktstrom mit je mindestens 4 Einzelproben je Mischprobe. Eine Beprobung beim Verladen der Schlacke ist in der Regel günstig, weil dabei ein einfacher Zugriff auf das Material in der Qualität, wie es die Anlage verlässt, gegeben ist. Dabei für eine Probe beim Beladen eines Fahrzeugs 2 Radladerschaufeln voll Schlacke zur Seite gelegt werden, mit dem Radlader durchmischt und zu einem Probenteppich ausgebreitet werden. Die Einzelproben werden dann aus dem Probenteppich entnommen.

Die Summe der 4 Einzelproben ergibt ein Volumen von rund 40 l je Mischprobe. Die Mischproben werden gewogen. Vor einem Teilen der Mischproben auf je ca. 10 l wird auf < 50 mm abgesiebt und das Überkorn in die Fraktionen Fe-Schrott, NE-Metalle, Unverbranntes und Inertes sortiert und die Gewichte der Sortierfraktionen protokolliert. Schlackebrocken > 50 mm enthalten meist einen Kern aus Eisenschrott. Sie werden zerschlagen und die Feinfraktion der Schlacke zugeordnet. Zum Teilen wird der Siebdurchgang mit einem Teilungskreuz oder durch fraktionierendes Schaufeln halbiert.

Für die Probenahme aufbereiteter Schlacken gilt: Wenn die werkseigene Produktionskontrolle eine normgerechte Probenahme vorsieht, können zur werkseigenen Produktionskontrolle gewonnenen Proben auch zur Charakterisierung für die abfallrechtliche Einstufung der Schlacke genutzt werden. Ansonsten muss der Umfang der Probenahme derart erweitert werden, dass die Mindestanforderungen der LAGA PN 98 bzw. DIN 19698 erfüllt werden. Auch hier ist zu berücksichtigen, dass für eine abfallrechtliche Einstufung eine zur statistischen Absicherung hinreichende Zahl von Einzelwerten (mindestens 5) vorliegt.

## «Großprobenahme» zur zusätzlichen Abschätzung des Gesamtgehalts gediegen oder in Legierungen vorliegender Metalle

Eine Abschätzung des Gehaltes an Eisenschrott und an NE-Metallen mit Korngrößen > 1 mm ist zur abfallrechtlichen Einstufung nicht erforderlich. Wenn dies dennoch gewünscht wird, muss folgendes beachtet werden:

Um Partikel gediegener oder in Legierung vorliegender Metalle ("Metalle\_goL") mit geringen Unsicherheiten erfassen zu können, muss bei der zu beprobenden Schlackemenge und den Volumina der Einzel-Misch- und Laborproben sehr weit über die Anforderungen der LAGA PN 98 hinausgegangen werden.

Anhaltspunkte gibt beispielsweise die von UMTEC entwickelte Methode des ZAR [ZAR 2014]. Auf dieser Erkenntnis aufbauend wird vereinfachend folgende Vorgehensweise zur Probenahme vorgeschlagen:

Der Probenumfang beträgt etwa 5000 kg. Die Probe besteht aus mindestens 5 Einzelproben von ca. 1000 kg Masse, die aus verschiedenen Sektoren eines Haufwerks mit Kran oder Radlader entnommen oder zeitproportional aus einem laufenden Produktstrom am Abwurf aufgefangen werden. Letztere Variante ist zu bevorzugen, wenn die gesamte Abwurfbreite erfasst werden kann.

Die Einzelproben werden jeweils zu einem dünnen Teppich von ca. 10 cm Stärke ausgebreitet. Dann werden unter Umschichten der Schlacke alle Partikel größer ca. 100 mm manuell ausgelesen und sortiert. Die Massen der Gesamtprobe und der Sortierfraktionen (Fe-Schrott, Unverbranntes, Inertes (z.B. Baustoffe), hochlegiertem Stahl, Aluminium (-legierungen), Messing, Kupfer, Zinkbasislegierungen und sonstigen NE-Metallen werden ermittelt und dokumentiert.

Nach Auslesen der Körner > 100 mm wird aus jedem Probenteppich eine Mischprobe, die aus mindestens 4 Einzelproben von ca. 10 l Volumen besteht, entnommen. Die Mischproben werden gewogen. Vor einem Teilen der Mischproben auf je ca. 20 l wird auf < 50 mm abgesiebt und das Überkorn wie oben sortiert und die Gewichte der Sortierfraktionen protokolliert. Schlackebrocken > 50 mm enthalten meist einen Kern aus Eisenschrott. Sie werden zerschlagen und die Feinfraktion der Schlacke zugeordnet. Zum Teilen wird der Siebdurchgang mit einem Teilungskreuz oder durch fraktionierendes Schaufeln halbiert.

Die Gehalte von Nickel, Kupfer, Zink und Blei in den Sortierfraktionen werden nach der mittleren Zusammensetzung typischer Legierungen (Chrom-Nickel-Stahl, Messing etc.) den Gesamtgehalten der Elemente zugeschlagen oder mit tragbaren Röntgenfluoreszenzgeräten genauer bestimmt. NE-Metalle, die nicht vor Ort nach Aussehen, Dichte und mechanischem Verhalten identifiziert werden können, müssen im Labor charakterisiert werden, wenn ihr Massenanteil mehr als 0,01 % der Gesamtmasse beträgt.

#### 2.4 Probenvorbereitung und Untersuchung

#### **Probenvorbereitung**

Ziel der Probenvorbereitung ist es, aus den umfangreichen Laborproben sehr kleine Analysenproben zu erzeugen, die einen Rückschluss auf die Grundgesamtheit der Schlacke zulassen. Das bedeutet, dass die Korngröße auf < 0,25 mm reduziert werden muss und dass aus einer Masse von beispielsweise 20 kg eine Teilmenge von 0,0002 kg (1/100.000!) erzeugt werden muss, ohne die Zusammensetzung unkontrolliert zu verändern.

Die Zerkleinerung wird daher üblicherweise nach Trocknen der Probe (mit Ermittlung des Wassergehalts) in mehreren Schritten (schrittweises Brechen, Vormahlen, Feinmahlen) durchgeführt. Vor den einzelnen Schritten werden grobe Metallpartikel und Unverbranntes als Materialien, die die Weiterzerkleinerung stören, ausgesondert. Teilungsschritte erfolgen zwischen bzw. nach den Zerkleinerungsschritten. Unmittelbar nach Probeneingang und vor dem Trocknen müssen Teilproben zur Herstellung des wässrigen Eluats abgenommen werden und zur Elution eingesetzt werden.

Gediegen oder in Legierung ("goL") vorliegende Metallkörner > 1 mm ("massive" Metallpartikel) tragen nicht zur Gefährlichkeit bei (vgl. Nr. 2.2.4 des Anhangs der AVV). Metallpartikel, die unkontrolliert in die Analysenprobe gelangen und Abrieb von Partikeln aus Blei, Zink oder Kupfer (goL) verursachen hingegen Überbefunde, die zu einer Fehleinstufung führen können [Ketelhut, 2014]. Die mineralischen Partikel können sehr unterschiedliche Zusammensetzung haben (vgl. Zusammensetzungen von Glas, Keramik, Steinen, Sinterkörnern, Korrosions- und Oxidationsprodukten der Metalle, Sand etc.).

Ziel der Probenvorbereitung ist daher die weitestgehende Abtrennung der Metalle\_goL unter Beibehalt der Zusammensetzung der mineralischen Fraktion. Die Korngrößenklasse 1mm > x > 0,25 mm der Metalle\_goL muss isoliert werden, um Aussagen über die darin enthaltenen Anteile von "nicht massivem" Zink und Blei als gefährlichen Stoffe zu ermöglichen. Die Probenvorbereitung erfordert daher höchste Sorgfalt.

Bei der Probenvorbereitung ausgesonderte Materialien müssen in die Gruppen Fe-Schrott, NE-Metalle und Unverbranntes sortiert und die Gruppen quantifiziert werden.

Als Prinzip des Vorgehens gilt, dass

- Proben ohne Verzögerung bearbeitet werden,
   --> Eine Zwischenlagerung von nur wenigen Tagen kann eine Verfälschung der Eluat-Werte verursachen. Hinsichtlich der übrigen Parameter ist eine Stabilisierung durch Trocknen der Probe (40°C) möglich
- bei jedem Trocknungs-, Zerkleinerungs- und Teilungsschritt die Mengen der Teil-Proben bzw. des verdampften Wassers erfasst werden,
- Teilproben in Abhängigkeit von der Partikelgröße hinreichend groß sein müssen, um die Gesamtheit repräsentieren zu können,
- Metallpartikel so früh und so sorgfältig wie möglich ausgesondert werden müssen,
- aussortierte Materialen separat für jede Teilungsstufe charakterisiert und gewogen werden,
- Partikel von Metallen\_goL in der Korngrößenklasse 1 mm > x > 0,25 mm zur Analyse bereitgestellt werden,
- kein mineralisches Überkorn > 0,25 mm verbleiben soll,
- ein Rückrechnen der in der Analysenprobe ermittelten Konzentrationen und anderer Informationen auf die Originalprobe möglich sein muss.

Um die Qualität der Probenvorbereitung nachweisen zu können, sind Protokolle erforderlich, in denen die einzelnen Schritte und ausgesonderte Materialien dokumentiert werden.

Die Methode zur Probenvorbereitung ist in Anhang 3 detailliert beschrieben.

#### **Untersuchungsumfang**

Der Mindestumfang der Untersuchung für eine Grundüberprüfung der Übereinstimmung einer HMV-Schlacke mit der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall umfasst die in Anhang 5 dargestellten Parameter. Wenn die Proben gleichzeitig im Rahmen anderer Aufgabenstellungen untersucht werden sollen, muss der Untersuchungsumfang ggf. entsprechend erweitert werden.

Ziel der Analysen ist es, die Konzentration chemisch gebundener Elemente, die zu gefahrenrelevanten Eigenschaften beitragen können, zu ermitteln. Die wasserlöslichen Anteile der Elemente, deren Bindungsform zur Bewertung von HP 14 differenziert wird, müssen ebenfalls bestimmt werden. Dazu wird das wässrige Eluat (S4 bzw. DIN 12457-4:2003-01) hergestellt und untersucht. Weiterhin muss der Gehalt an Zink und Blei in den Metallpartikeln der Korngrößenklasse zwischen 0,25 mm und 1 mm analysiert werden, weil diese nicht als massive Metalle\_goL anzusehen sind und somit zu gefahrenrelevanten Eigenschaften beitragen können.

Die Zusammensetzung ausgesonderter NE-Metalle > 1 mm (Metalle in massiver Form) muss nur dann ermittelt werden, wenn eine Bestimmung der Gesamtgehalte an Metallen gewünscht wird.

#### Anmerkung:

Zur Ermittlung der Zusammensetzung kommt bei groben Metall-Partikeln nach der Trennung nach magnetischen Eigenschaften und Dichte das Sortieren (ggf. nach Beizen) nach Farbe und Erscheinungsbild in Frage. Die Zusammensetzung wird aus dem Massenanteil und der mittleren Zusammensetzung der ermittelten Grund-Legierungstypen berechnet [ZAR, 2014]. Feine Partikel (unter ca. 4 mm Korngröße) müssen konventionell aufgeschlossen und analysiert werden. Alternativ kann die NE-Schwerfraktion nach Abtrennen von hoch legierten Stählen auch umgeschmolzen werden und die Zusammensetzung des entstandenen Probekörpers untersucht werden.

#### 2.5 Auswertung

#### Ansatz der Auswertung:

Die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1, HP 2, HP 3, HP 9 und HP 12 werden von der allgemeinen Bewertung nach Stufe 1 (vgl. Teil 1 des Praxisleitfadens) übernommen. Diese gefahrenrelevanten Eigenschaften treffen bei HMV-Schlacken bei hinreichendem Ausbrand nicht zu.

Persistente organische Schadstoffe, die zu einer Einstufung als gefährlicher Abfall führen könnten, liegen in HMV-Schlacken, die hinreichend ausgebrannt sind, nicht vor (vgl. Teil 1, Abschnitt 1.4.4). Insofern führen POP-Verbindungen nicht zu einer Einstufung als gefährlicher Abfall.

Das Vorliegen der übrigen gefahrenrelevanten Eigenschaften muss anhand der Konzentrationen der merkmalsbestimmenden Elemente ermittelt werden. Dabei kann nach einer ersten Untersuchung, die zeigt, dass die Elemente in dem für HMV-Schlacken üblichen Bereich liegen, der Untersuchungsumfang auf die zur Einstufung kritischen Elemente eingeschränkt werden. Die Bewertung der Untersuchungsergebnisse erfolgt in mehreren Schritten:

#### 1) Umrechnung der Analysenergebnisse

Die auf die Trockenmasse der Analysenproben bezogenen Analysenergebnisse werden anhand der Massenanteile der bei der Probenvorbereitung ausgesonderten Anteile und anhand des Wassergehalts auf die Frischsubstanz der Laborprobe umgerechnet. Sofern bei der Probenahme grobe, nicht zum Gefährdungspotenzial beitragende Anteile der HMV-Schlacke ausgesondert wurden oder bei Rohschlacken bekannt ist, welcher Anteil an Grobschrott > 100 mm Korngröße in der nicht aufbereiteten Schlacke enthalten ist, können diese Anteile ebenfalls korrigiert werden.

#### 2) Vergleich mit Referenzwerten

Die auf die Originalsubstanz bezogenen Gehalte der einstufungsrelevanten Elemente werden mit den in Tabelle 7, Spalte 8 dargestellten Höchstwerten für die Anwendung der Regelvermutung verglichen. Diese Höchstwerte ergeben sich aus dem Anteil der Elemente in den gewählten Modellverbindungen und den jeweils niedrigsten Konzentrations- bzw. Berücksichtigungsgrenzen für die Beurteilung der gefahrenrelevanten Eigenschaften. Soweit mehrere gefahrenrelevante Eigenschaften bzw. der Gehalt unterschiedlicher Modellverbindungen kritisch sind, wurden für ein Element mehrere Zeilen belegt. Das ist beispielsweise bei den zur Bewertung von HP 14 relevanten Stoffgruppen 1, 2 und 3 der Fall. Die in Spalte 9 der Tabelle angegebenen 95.-Perzentilwerte des Datensatzes der ECN-Studie zeigen, wie groß der Abstand der höchsten zu erwartenden Werte von den genannten Höchstwerten ist.

Elemente, deren Massenkonzentration die Höchstwerte nicht überschreiten, können keine gefahrenrelevanten Eigenschaften im Sinn der AVV auslösen. Bei den Elementen, die die Berücksichtigungsgrenze überschreiten, muss im nächsten Schritt die Summe für die entsprechende

Gefahrenklasse (bei HP14: Stoffgruppe) berechnet werden. Wenn der Summenwert ebenfalls unter der Konzentrationsgrenze liegt, trifft auch hier die entsprechende gefahrenrelevante Eigenschaft nicht zu.

Ob die in der HMV-Schlacke ermittelten Konzentrationen eines Elements (bzw. der Summe gleichartig wirkender Elemente) die Berücksichtigungs- bzw. Konzentrationsgrenze für eine gefahrenrelevante Eigenschaft überschreitet, kann am einfachsten nach dem in Abschnitt 1.4.1 eingeführten Gefahrenindex ("hazard index", HI) beurteilt werden.

Dieser ist das Verhältnis des auf die Originalsubstanz bezogenen Masseanteils eines Stoffes bzw. der Summe gleichartig wirkender Stoffe zu der für die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft geltenden Konzentrationsgrenze. Dabei können, wie zur Bewertung von HP 14 erforderlich, ggf. auch Gewichtungsfaktoren für Stoffe unterschiedlicher Kategorien einer toxischen Wirkung einbezogen werden. Insofern ermöglicht dieser Ansatz eine stringente und übersichtliche Darstellung des Rechenwegs. Nur wenn auch nach einer Detailbetrachtung der vorliegenden Bindungsformen etc. der Gefahrenindex für eine gefahrenrelevante Eigenschaft den Wert 1 erreicht oder übersteigt, kann die entsprechende gefahrenrelevante Eigenschaft nicht im Rahmen der Regelvermutung ausgeschlossen werden.

Die Elemente müssen nur bei den gefahrenrelevanten Eigenschaften berücksichtigt werden, bei denen die Massenkonzentration der jeweiligen Konzentrationsgrenze am nächsten kommt, bzw. bei denen sie zur Summe gleichartiger gefährlicher Stoffe beitragen. Bei der Auswertung können daher viele Elemente bezüglich einiger gefahrenrelevanter Eigenschaften unberücksichtigt bleiben. Beispielsweise werden alle Elemente, deren Verbindungen sensibilisierende Wirkung (HP 13, Konzentrationsgrenze 10 %) zeigen könnten, über andere gefahrenrelevante Eigenschaften mit niedrigeren Konzentrationsschwelle erfasst, so dass bei HMV-Schlacken HP 13 nicht weiter betrachtet werden muss. Das Gleiche gilt für die gefahrenrelevante Eigenschaften HP 4 und HP 8 (siehe Abschnitt 1.4.1).

Die Ergebnisse müssen statistisch abgesichert sein. Dazu werden mindestens 5 Einzelergebnisse einzeln bewertet. Analog beispielsweise zu den Regelungen der Deponieverordnung muss das 80. Perzentil der Ergebnisse (mindestens 4 von 5) alle Konzentrationsgrenzen einhalten, damit der Abfall als nicht gefährlich eingestuft werden kann.

Die Tabellen 8 bis 10 stellen die Berechnungen und den Vergleich mit den Konzentrationsgrenzen an einem Beispiel dar:

In Tabelle 8 wird die Umrechnung der Analysenergebnisse am Beispiel einer Laborprobe dargestellt. Als Grundlage für die Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 wurden in Tabelle 9 die nach Bindungsform differenzierten Gehalte von Kupfer, Zink, Nickel und Blei aus den Gesamtgehalten der von Metallpartikeln befreiten Proben berechnet.

Die umgerechneten Werte aller 5 Laborproben werden in Tabelle 10 den Berücksichtigungsgrenzen und den Konzentrationsgrenzen gegenüber gestellt. Dabei wurden Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze formal mit dem Betrag der Bestimmungsgrenze angesetzt.

In dem gegebenen Beispiel wird bei keinem mit der Einzelkonzentration zu berücksichtigendem Stoff und von keiner Summenkonzentration ein Gefahrenindex von 1 oder darüber erreicht. Die Randbedingungen für die Gültigkeit des Ansatzes der Regelvermutung sind erfüllt. Damit ist die Schlacke als nicht gefährlich einzustufen.

Tabelle 7: Höchstwerte der Konzentrationen der einstufungsrelevanten Elemente in Spalte 8 fett gesetzte Werte beziehen sich auf Konzentrationsgrenzen, die übrigen auf Berücksichtigungsgrenzen

	,		,		onsgrenzen, die doi			9
Element	gef.	sonstige gef. Eigensch.	Konzen- trations- grenze [% OS]	Berück- sichti- gungs- grenze [% OS]	kritische Modell- verbindung	stöchio- metrischer Faktor (Masse Verbindung / Masse Element)	Höchst- wert des Elements (in der genannten Bindungs- form) [% OS]	95. Perzentil der Analysenergebnisse europäischer HMVA (nicht differenziert) [%]
Ag	HP 14	HP 8		0,1	AgNO <sub>3</sub>	1,575	0,064	0,0047
As	HP 10		0,3		Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	6,002	0,050	0,0038
	HP 7	HP 6, HP 5	0,1	0,1	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	1,894	0,053	
В	HP 10		0,3		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,220	0,093	0,04
Ве	HP 7		0,1		BeO	2,776	0,036	0,00023
Ca	HP 4			1	Ca(OH) <sub>2</sub>	1,848	_*	19
Cd	HP 7	HP 6, HP 11	0,1	0,1	CdSO <sub>4</sub>	1,855	0,054	0,0014
Со	HP 7	HP 10	0,1		Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,104	0,032	0,0091
Cr(VI)	HP 7	HP 10	0,1		PbCrO <sub>4</sub>	6,216	0,016	0,00008
	HP 6			0,1	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	3,115	0,032	0,00008
Cu	HP 14			0,1	CuSO <sub>4</sub> (Stoffgruppe 3)	2,512	0,040	**
	HP 14			0,1	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Stoffgruppe 2)	1,740	0,057	
	HP 6			0,1	Cu(OH) <sub>2</sub> (Stoffgruppe 2)	1,535	0,065	
F	HP 6			0,1	KF	3,058	0,033	0,12***
Hg	HP 6			0,1	Anorg. Hg-Verb.	0,25	0,1	0,00073
	HP 11	HP 4	1	1	HgCl <sub>2</sub>	1,398	0,715	0,00073
K	HP 4			1	кон	1,435	_*	1,2
Mn	HP 6			1	MnO <sub>2</sub>	1,582	0,632	0,2
	HP 14	HP 5		1	MnSO <sub>4</sub>	2,877	0,348	0,2
Мо	HP 7		1		MoO <sub>3</sub>	1,500	0,667	0,0081
Na	HP 4			1	NaOH	1,739	_*	3,2
Ni	HP 7	HP 14, HP 5	0,1	0,1	NiSO <sub>4</sub> (Stoffgruppe 3)	2,636	0,038	**
	HP 7	HP 14, HP 10	0,1	0,1	NiCO₃ (Stoffgruppe 2)	2,022	0,049	
Pb	HP 14			0,1	Pb (Stoffgr. 1, 2 u.3)	1,000	0,100	**
	HP 10			0,3	Pb	1,000	0,300	****

Fußnoten siehe Folgeseite

Tabelle 7: Höchstwerte der Konzentrationen der einstufungsrelevanten Elemente (Fortsetzung)

Element	kritische gef. Eigensch.	sonstige gef. Eigensch.	Konz grenze [% OS]	Berücks grenze [% OS]	kritische Modell- verbindung	stöchio- metrischer Faktor (Masse Verbindung / Masse Element)	Höchst- wert des Elements (in der genannten Bindungs- form) [% OS]	95. Perzentil der Analysenergebnisse europäischer HMVA (nicht differenziert) [%]
Sb	HP 6			0,1	SbF <sub>3</sub>	1,468	0,068	0,016
	HP 7		1		Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,197	0,84	0,016
Se	HP 7		0,1		NiSeO <sub>4</sub>	2,554	0,039	0,0013
	HP 6			0,1	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	2,190	0,046	
Ti	HP 7		1	0,1	TiO <sub>2</sub> (einatembar)	1,668	0,600	-
TI	HP 6			0,1	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,235	0,081	0,0029
V	HP 5	HP 11	1		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,785	0,560	0,0076
Zn	HP14	HP 6		0,1	ZnSO <sub>4</sub> (Stoffgruppe 3)	2,479	0,040	**
	HP14			0,1	ZnO (Stoffgruppe 2)	1,245	0,080	

<sup>\*:</sup> Bewertung erfolgt nicht nach Konzentration des Elements, sondern nach Betrachtung der Stufe 3 (s. Teil 1, Abschnitt 1.4.1)

<sup>\*\*:</sup> Die Sammlung von Analysenergebnissen europäischer HMVA enthält nur Ergebnisse konventionell aufbereiteter Proben, so dass die angegebenen Gesamtgehalte auch metallisch gediegen oder in Legierung vorliegende Anteile von Kupfer, Blei, Nickel und Zink enthalten und daher zum Vergleich nicht geeignet sind.

<sup>\*\*\*:</sup> Beim Element Fluor übersteigt der 95.-Perzentilwert der Datensammlung den Berücksichtigungsgrenzwert für HP 6. Die Konzentrationsgrenze für HP 6 wird dennoch bei weitem nicht erreicht.

<sup>\*\*\*\*:</sup> zur Bewertung der Blei-Konzentration hinsichtlich HP 10 (Reproduktionstoxizität) wird vorgeschlagen, vereinfachend auf den Gesamtgehalt des chemisch gebundenen und des in metallisch (goL) in Partikeln < 1 mm vorliegenden Bleis statt auf Stoffgruppen abzustellen.

Tabelle 8: Umrechnung der Analysenrohwerte am Beispiel einer Laborprobe (eine von 5 Laborproben einer Probenahme)

	Laborergebnis Bezug unterschiedlich	Laborergebnis, auf Originalsubstanz bezogen	Ergebnisse aufbereitet Massenanteil % OS
Bezug (in der Regel) auf Origi	nalsubstanz	bezogen	
Trockenrückstand	85,2 % OS	85,2 %	85,2 %
- euchte	14,8 % OS	14,8 %	14,8 %
Aussortiert > 50 mm	3,1 % OS	3,1 %	3,1 %
vor Trocknen)	·	3,1 /0	3,1 70
Bezug auf den jeweiligen Stai	nd der Aufbereitung		
sussortiert 50 > x > 2 mm	10,5 % TS	8,6 % (Masse OS)	8,6 %
sussortiert 2 > x > 0,25 mm	1,3 % TS	1,0 % (Masse OS)	1,0 %
= Elementkonzentration in der weite	d) chemisch gebundener Elemente stgehend von Metallen (goL) befreiten Probe)		
Sezug auf TS der aufbereitete	en Analysenprobe [mg/kg TS (AP)]	[mg/kg TS (OS)]	
<b>NS</b>	< 40	< 30	< 0,003 %
\g	< 40	< 30	< 0,003 %
3	278	203	0,020 %
la	1330	970	0,097 %
e	40	29	0,003 %
a	53900	39316	3,932 %
d	< 40	< 30	< 0,003 %
O	90	66	0,007 %
r(VI)	< 3	< 2	< 0,0002 %
u	1400	1021	0,102 %
	< 100	< 80	< 0,008 %
e	41500	30271	3,027 %
lg	< 40	< 30	< 0,003 %
<b>1</b> n	1440	1050	0,105 %
Ло	< 40	< 30	< 0,003 %
li	228	166	0,017 %
b	390	284	0,028 %
b	< 40	< 30	< 0,003 %
e	< 40	< 30	< 0,003 %
n	74	54	0,005 %
Ί	< 40	< 30	< 0,003 %
/	< 40	< 30	< 0,003 %
'n	4330	3158	0,316 %
luat (Bezug: Wasserphase)	[mg/l Eluat]	wasserlöslicher Antei	il
Cu	1,585	15,9	0,0016 %
'n	0,637	6,4	0,0006 %
li	< 0,01	< 0,10	< 0,00001 %
b	0,713	7,1	0,0007 %
/letalle_goL < 1 mm (Bezug:	getrocknete und gebrochene Probe)		
Cu_goL < 1 mm	333	243	0,024 %
 /n_goL < 1 mm	726	530	0,053 %
li_goL < 1 mm	20	14	0,001 %
Pb_goL < 1 mm	44	32	0,003 %

Tabelle 9: Beispielrechnung zur Differenzierung der Stoffgruppen für HP 14

Stoffgruppe	Modellverbindung	Gehalt (Masse	Gehalt (Massenanteil des Elements in der Originalsubstanz)									
		Probe 1	Probe2	Probe3	Probe4	Probe5						
<b>Cu</b> (Mindestanteil d	ler Stoffgruppe 1: 70	%)										
C_gesamt (metallbe	efreite Probe)	0,102 %	0,135 %	0,125 %	0,114 %	0,105 %						
Cu Stoffgruppe 1	(Cu,Fe) <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,071 %	0,094 %	0,088 %	0,079 %	0,073 %						
Cu Stoffgruppe 2	Cu(OH)₂CO <sub>3</sub>	0,029 %	0,039 %	0,036 %	0,032 %	0,030 %						
Cu Stoffgruppe 3	CuSO <sub>4</sub>	0,0016 %	0,0014 %	0,0014 %	0,0016 %	0,0019 %						
<b>Zn</b> (Mindestanteil d		%)										
Zn_gesamt (metallb	befreite Probe)	0,316 %	0,306 %	0,312 %	0,277 %	0,274 %						
Zn Stoffgruppe 1	(Zn,Fe) <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,158 %	0,153 %	0,156 %	0,139 %	0,137 %						
Zn Stoffgruppe 2	ZnO	0,157 %	0,152 %	0,155 %	0,138 %	0,136 %						
Zn Stoffgruppe 3	ZnSO <sub>4</sub>	0,0006 %	0,0007 %	0,0006 %	0,0006 %	0,0006 %						
Ni (Mindestanteil d	er Stoffgruppe 1: 60	%)										
Ni_gesamt (metallb	efreite Probe)	0,017 %	0,011 %	0,038 %	0,010 %	0,011 %						
Ni Stoffgruppe 1	(Ni, Fe) <sub>2</sub> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,010 %	0,006 %	0,023 %	0,006 %	0,006 %						
Ni Stoffgruppe 2	NiCO <sub>3</sub>	0,007 %	0,004 %	0,015 %	0,004 %	0,004 %						
Ni Stoffgruppe 3	NiSO <sub>4</sub>	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %						
Pb (Mindestanteil d	ler Stoffgruppe 1: 40	) %)										
Pb_gesamt (metalll	befreite Probe)	0,028 %	0,048 %	0,029 %	0,028 %	0,026 %						
Pb Stoffgruppe 1	Pb-Silikat	0,011 %	0,019 %	0,012 %	0,011 %	0,010 %						
Pb Stoffgruppe 2	(PbCO <sub>3</sub> )	0,016 %	0,028 %	0,017 %	0,016 %	0,015 %						
Pb Stoffgruppe 3	(PbCl <sub>2</sub> )	0,0007 %	0,0007 %	0,0008 %	0,0007 %	0,0007 %						

Anmerkung:
die hier angesetzten Mindestgehalte der Stoffgruppe 1 wurden an Proben von 15 % des Bestands an Hausmüllverbrennungsanlagen ermittelt
die hier angesetzten Mindestgehalte der Stoffgruppe 1 wurden an Proben von 15 % des Bestands an Hausmüllverbrennungsanlagen ermittelt
die hier angesetzten Mindestgehalte der Stoffgruppe 2 wurden an Proben von 15 % des Bestands an Hausmüllverbrennungsanlagen ermittelt
die hier angesetzten Mindestgehalte der Stoffgruppe 2 wurden an Proben von 15 % des Bestands an Hausmüllverbrennungsanlagen ermittelt (vgl. Teil 1, Abschnitt 1.4.2). Im Zuge der Weiterentwicklung des Praxisleitfadens wird die zugrunde liegende Datenbasis ausgeweitet.

Tabelle 10: Beispielrechnung zur Einstufung

Element	ľ		Konz	Berücks	Berücks			ation des E	lements			Gefahrenindex (HI) HP-Kriterium ist nicht erfüllt, wenn HI < 1					
	relevante		grenze	grenze	grenze	grenze	[% OS El.]					HP-Kriteri	um ist nicht	erfullt, we	nn HI < 1		
	Eigen-		[ % OS]	[ % OS]	Element	Element											
	schaft				(in der genannten Modellver- bindung)	(in der genannten Modell- verbindung)	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	
_					[% OS EI.]	[% OS EI.]	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
HP 5, sp	ezifische Zi	elorgan-	Toxizität	(STOT)/As	pirationsg	efahr											
Ni*	HP 5	H372	1 %	-	-	0,38 %	0,017%	0,011%	0,030%	0,010%	0,011%	0,044	0,028	0,080	0,027	0,028	
Mn	HP 5	H373	10 %	-	-	3,64 %	0,105%	0,105%	0,104%	0,102%	0,102%	0,030	0,030	0,030	0,029	0,029	
V	HP 5	H372	1 %	-	-	0,56 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	
HP 6, ak	ute Toxizi	tät															
Ва	HP 6	H332	22,5 %	1,0 %	0,66 %	14 %	0,097%	0,111%	0,111%	0,123%	0,123%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Cr(VI)	HP 6	H330 (Kat. 2)	0,5 %	0,1 %	0,032 %	0,032 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Cu Stoffgr. 2	HP 6	H330 (Kat. 2)	0,5 %	0,1 %	0,040 %	0,040 %	0,029%	0,039%	0,036%	0,032%	0,030%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
F	HP 6	H301	5 %	0,1 %	0,05 %	2,38 %	<0,008%	<0,008%	<0,008%	<0,008%	<0,008%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Hg	HP 6	H310 (Kat. 1)	0,25 %	0,1 %	0,068 %	0,16 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Mn	HP 6		25 %	1 %	0,35 %	8,7 %	0,105%	0,105%	0,104%	0,102%	0,102%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Se	HP 6		0,1 %	0,1 %	0,046 %	0,046 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
TI	HP 6		0,1 %	0,1 %	0,081 %	0,081 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Zn	HP 6		25 %	1,0 %	0,40 %	10 %	0,316%	0,306%	0,312%	0,277%	0,274%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	
Summe (	=Gefahreni	ndex zur l	Bewertung	von HP 6)		,											
HI (HP 6)												< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	

<sup>&</sup>quot;< Bgr.": Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen \*: Gesamtgehalt von Nickel als NiSO<sub>4</sub> berücksichtigt

Tabelle 10: Beispielrechnung zur Einstufung (Fortsetzung)

Element	gefahren-		Konz	Berücks	Berücks	Konz	Konzentra	ation des E	lements			Gefahre	nindex (H	II)			
	relevante		grenze	grenze	grenze	grenze	[% OS El.]					HP-Kriterium ist nicht erfüllt, wenn HI < 1					
	Eigen-				Element	Element											
	schaft				(in der genannten Modellver-	(in der genannten Modell-											
			[ % OS]	[ % OS]	bindung)	verbindung) [ % OS EI]	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	
			[ /0 03]	[ 70 03]	[/0 03 []	[ /0 03 [1]		<u> </u>	3	4	5	Т		3	4	3	
HP 7 kaı	zinogen																
As	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
Ве	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	0,003%	0,002%	0,002%	0,002%	0,002%	0,14	0,10	0,12	0,11	0,11	
Cd	HP 7,		0,1 %	-	-	0,1 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056	
Со	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	0,007%	0,008%	0,003%	0,003%	0,003%	0,20	0,25	0,10	0,10	0,09	
Cr(VI)	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	0,007	0,007	0,009	0,007	0,007	
Мо	HP 7		1 %	-	-	1 %	0,003%	0,003%	0,003%	0,003%	0,003%	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	
Ni*	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	0,017%	0,011%	0,030%	0,010%	0,011%	0,44	0,28	0,80	0,27	0,28	
Sb	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,044	0,044	0,044	0,044	0,044	
Se	HP 7		0,1 %	-	-	0,1 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077	
HP 10 re	produktion	stoxisch	1														
As	HP10		0,3 %	_	_	0,050 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060	
В	HP 10		0,3 %	-	-	0,093 %	0,020%	0,021%	0,023%	0,023%	0,024%	0,22	0,23	0,25	0,25	0,25	
Pb	HP 10		0,3 %	-	-	0,3 %	0,028%	0,048%	0,029%	0,028%	0,026%	0,095	0,160	0,097	0,093	0,087	

<sup>&</sup>quot;< Bgr.": Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen

<sup>\*:</sup> Bei Nickel wurde hier der Gesamtgehalt als NiSO<sub>4</sub> berücksichtigt, Aufteilung in Stoffgruppen kann bei hohen Nickel-Gehalten sinnvoll sein

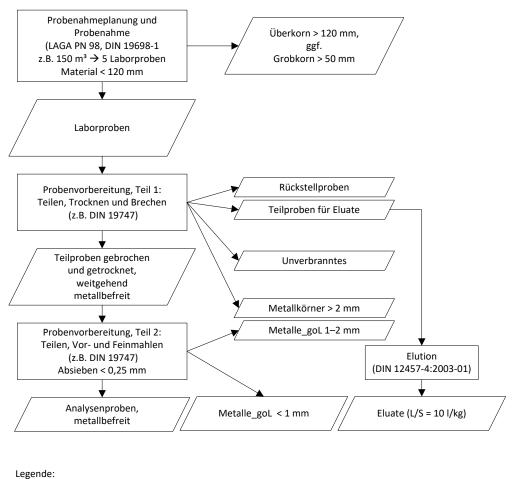
Tabelle 10: Beispielrechnung zur Einstufung (Fortsetzung)

Element	gefahren-	Ge-	Konz	Berücks	Berücks	Konz	Konzentrat	ion des Elem	ents			Gefahr	eninde	(HI)		
	relevante	fahren-	grenze	grenze	grenze	grenze	[% OS El.]					HP-Krite	rium ist n	icht erfüll	, wenn H	< 1
	Eigen-	code			Element	Element										
	schaft				(in der	(in der										
					genannten Modellver-	genannten Modell-	ļ									
					bindung)	verbindung)	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe	Probe
			[ % OS]	[ % OS]	[% OS El.]	[ % OS EI]	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
												,				
	otoxisch															
Stoffgrup	pe 0 (Meta	lle gedieg	gen oder in	Legierung,	nicht massi	v, d. h. < 1	mm)									
Zn	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,1 %	0,25 %	0,053%	0,013%	0,041%	0,033%	0,039%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgrup	pe 1 (chem	isch fest	gebunden,	"nicht H41	0" außer Bl	ei wg. harm	onisierter Ei	nstufung))								
Pb	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,1 %	0,25 %	0,011 %	0,019 %	0,012 %	0,011 %	0,010 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgrup	pe 2 ("pote	nziell H4	10", in sch	wacher Säu	re lösl. wie	Carbonate,	Oxide etc. )									
Cu	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,057 %	0,14 %	0,029 %	0,039 %	0,036 %	0,032 %	0,030 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,080 %	0,20 %	0,157 %	0,152 %	0,155 %	0,138 %	0,136 %	0,78	0,76	0,77	0,69	0,68
Ni	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,049 %	0,12 %	0,007 %	0,004 %	0,012 %	0,004 %	0,004 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Pb	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,1 %	0,25 %	0,016 %	0,028 %	0,017 %	0,016 %	0,015 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgrup	pe 3 (wasse	erlösliche	Verbindu	ngen, H410)												
Cu	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,040 %	0,10 %	0,0016 %	0,0014 %	0,0014 %	0,0016 %	0,0019 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,040 %	0,10 %	0,0006 %	0,0007 %	0,0006 %	0,0006 %	0,0006 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Ni	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,038 %	0,09 %	< 0,001 %	< 0,001 %	< 0,001 %	< 0,001 %	< 0,001 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Pb	HP 14	H410	0,25 %	0,1 %	0,1 %	0,25 %	0,0007 %	0,0007 %	0,0008 %	0,0007 %	0,0007 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Summe (	=Gefahrenii	ndex zur	Bewertung	von HP 14	)											
HI (HP 14	1)											0,78	0,76	0,77	0,69	0,68

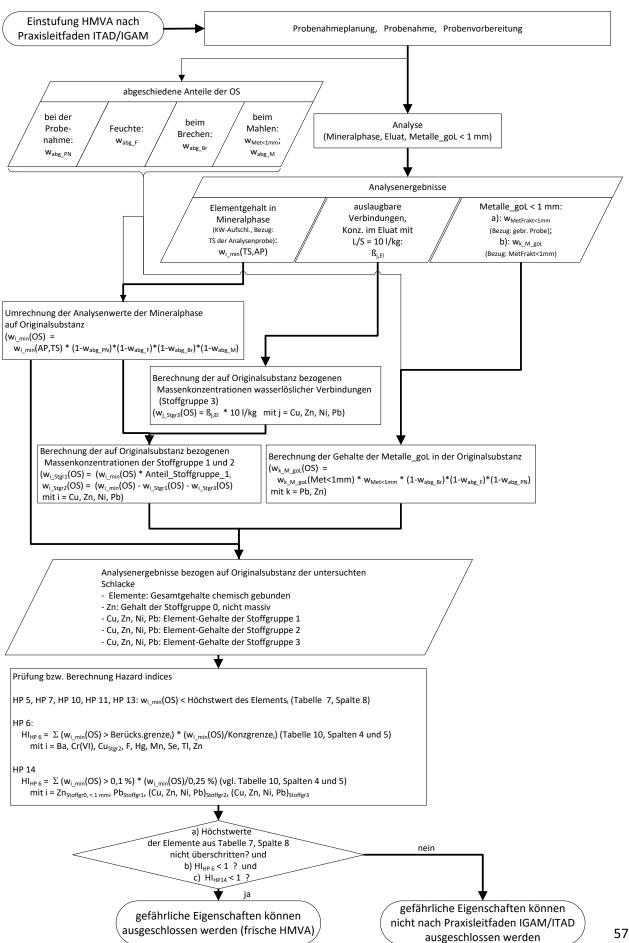
<sup>&</sup>quot;< Bgr.": Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen

## Anhang 1: Ablaufschemata

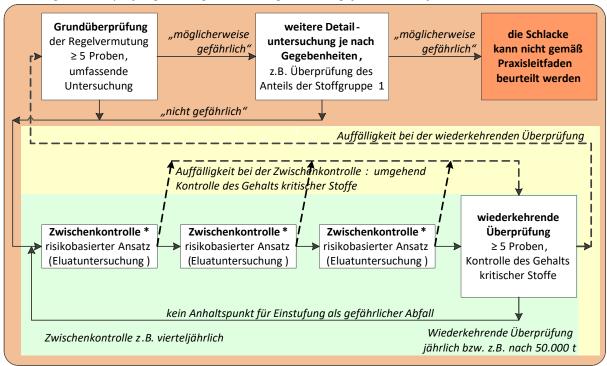
#### Ablaufschema Probenahme und Probenvorbereitung



#### Ablaufschema Analyse und Auswertung



#### Vorschlag zur Überprüfung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall



<sup>\*</sup> Alternativ zum risikobasierten Ansatz: Kontrolle des Gehalts chemisch gebundener Schwermetalle

#### Vorschlag für Untersuchungsumfänge:

	Grund-	Zwischen	kontrolle	wiederkehrende		
	überprüfung (umfassende Untersuchung)	risikobasierter Ansatz	Gehalt chem. gebundener Schwermetalle*	Untersuchung (Gehalt kritischer Stoffe)		
qualifizierte Probenahme (< 120 mm)	X	X	X	Х		
Bestimmung Wassergehalt (40°C)	X	X	X	X		
Rückstellprobe (ohne Probenvorbereitung)	X	X	X	X		
schonende Probenvorbereitung (s. Anhang 4)	X	-	X	X		
Untersuchung der metallbefreiten Probe auf Cu, Zn, Pb, Ni	X	-	X	Х		
Untersuchung der metallbefreiten Probe auf As, Ag, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr (VI), F, Fe, Hg, Mn, Mo, Na, Sb, Se, Sn, Tl, V	Х	-	-	-		
Metalle_goL < 1 mm: Bestimmung von Pb, Zn, Cu, Ni	X	-	-	х		
Eluat: Bestimmung von Pb, Zn, Cu, Ni	X	X	-	X		
Bewertung: Ansatz von Minimalanteilen der Stoffgruppe 1	X	-	-	X		
Bewertung anhand von Höchstwerten	-	X	Х	-		

<sup>\*:</sup> alternativ zum risikobasierten Ansatz

## Anhang 2: Probenahmeplan und -protokoll

#### Probenahmeplan:

Der Probenahmeplan muss folgende Informationen umfassen:

1 Auftraggeber: - Firma, Verantwortlicher / Ansprechpartner, Kontaktdaten

2 Veranlassung: "Charakterisierung zur abfallrechtlichen Einstufung"

3 Probenahmestrategie: "Charakterisierung der Gesamtheit"

4 Zu untersuchende Parameter (s. Anhang 5)

- 5 Festlegung von
  - Beprobungsort(en), ggf. mit Lageplan,
  - der Art der Probenahme (Beprobung von Haufwerkssektoren bzw. eines Produktstroms),
  - ggf. Festlegung von Probenahmeintervallen, Abstimmung mit der Produktion
  - zur Entnahme einzusetzendes Werkzeug bzw. Maschinen
  - Probenzahlen und -Mengen

(bei Probenahme zur Grundüberprüfung:

5 Laborproben aus 5 Mischproben aus je mindestens 4 Einzelproben;

Volumen mindestens 10 l je Einzelprobe

ggf. verringerte Zahl von Laborproben bei Zwischenkontrollen

und wiederkehrenden Überprüfungen )

- ggf. vor Ort durchzuführende Vorbehandlung
- Probenbehälter und Probentransport
- der Untersuchungsstelle
- 6 Gefährdungen und Sicherheitsmaßnahmen
  - Hinweise zu besonderen Gefährdungen, insbesondere bei Probenahme aus laufendem Produktstrom und Verweis auf allg. Regelungen zu Arbeitssicherheit

Vorlage für ein Probenahmeprotokoll (PN-Protokoll nach LAGA PN 98, angepasst)

siehe Folgeseiten

Prot	okoll zur Probenahme von HMV-Schlacke	Seite 1 von 2
A) A	llgemeine Angaben	
1	Auftraggeber / Ansprechpartner:	
	Betrieb:	
2	Landkreis / Ort / Straße:	
	Objekt / Lage, ggf. Flurnummer:	
3	Anlass/Grund der Probennahme:	WPK/Routine-/Fremdüberwachung
	☐ Deklaration	Sonstiges:
	Projekt / Auftragsnummer / Probenbezeichr	nung:
4	Datum / Uhrzeit (Beginn / Ende)	
5	Probenehmer / Firma:	
6	Anwesende Personen:	
7	Herkunft des Abfalls (sofern von 1 abweiche	end):
8	Vermutete Schadstoffe / Gefährdungen:	Schwermetalle
9	Untersuchungsstelle / Labor:	
B) G	egebenheiten vor Ort	
10	Abfallart: HMV-Schlacke  frisch (< 1 Woo	che alt)
	gealtert	
11	Form der Lagerung / Gesamtvolumen:	Produktstrom Haufwerk, Form:
	bei Haufwerken: Höhe / Breite / Länge:	Volumen:

Alterungs- bzw. Lagerungsdauer: .....

Einflüsse auf den Abfall (z.B. Witterung, Niederschläge): .....

Halle

...

12

13

Untergrund:

Art des Probenahmeorts: Lagerplatz

14	Probenahmegerät(e) und –material:
15	Probenahmeverfahren: Beprobung Produktstrom sektororientierte HW-Beprobung
	anderes Verfahren:,
16	Anzahl der Einzelproben:, der Mischproben:, der Sammelproben:
	der Sonderproben:Art der Sonderproben:
17	Volumen der Einzelproben:Anzahl der Einzelproben je Mischprobe:
18	Probenvorbereitungsschritte:
19	Probentransport und Lagerung:behälter:behälter:
20	Vor-Ort Untersuchungen?
21	Beobachtungen bei der Probenahme, Abweichung vom PN-Plan:
22	Topografische Karte als Anhang?
23	Lageskizze:
Ggf. h	oitte Fotodokumentation anfügen!
24	Ort:
	Datum:Anwesende / Zeugen:

#### Anhang 3: Vorschrift zur Probenvorbereitung

Ziel der Probenvorbereitung ist es einerseits, die Laborprobe zu stabilisieren und andererseits eine weitestgehend von Partikeln gediegener Metalle oder Legierungen befreite Analysenprobe bereitzustellen. Dies gelingt nicht, wenn nicht schonend zerkleinert wird. Metallpartikel müssen stets so früh wie möglich abgeschieden werden, damit sie möglichst wenig zerkleinert werden.

Um ein Rückrechnen von Analysenrohergebnissen auf die Laborprobe zu ermöglichen, werden bei jedem Zerkleinerungs- und Teilungsschritt die Massen von Ausgangsmaterial und erzeugten Fraktionen ermittelt. Unvermeidliche Verluste werden im Protokoll der Probenaufbereitung ausgewiesen.

Bei der Probenvorbereitung zur Zwischenkontrolle nach risikobasiertem Ansatz wird nur das Eluat untersucht und der Rest der Laborprobe durch Trocknung bei der Bestimmung des Wassergehalts (40°C) stabilisiert. Damit fällt die schonende Zerkleinerung weg, die getrockneten Laborproben werden zurückgestellt

#### 1. Probenteilung und Trocknen

Die Laborproben (ca.15 - 20 kg, Größtkorn 50 mm) werden gewogen und durch fraktionierendes Schaufeln in je zwei Teilproben geteilt. Dabei werden Teilproben zum Ansetzen des Eluats (ca. 0,5 kg) abgetrennt.

Alle Teilproben werden gewogen.

Die beiden Teilproben werden in dünner Schicht (< 3 cm) bei 40°C getrocknet

(24 h, Umluft-Trockenschrank mit offenen Luftaustausch-Öffnungen).

Die getrockneten Proben werden gewogen und 4 h nachgetrocknet. Wenn keine Gewichtskonstanz erzielt wurde, werden die Proben bis zur Gewichtskonstanz nachgetrocknet.

Anhand von Tara, Frisch- und Trockengewichten (brutto) wird der Trockenrückstand bei 40°C ermittelt.

#### 2. schonende Zerkleinerung, Stufe 1: Vorbereitung, mehrstufiges Brechen:

→ Alle in diesem Schritt abgetrennten Probebestandteile werden nach Sorte getrennt gesammelt und verwogen.

Vorbereitung:

Agglomerate in der lufttrockenen Probe wird aufgelockert und die gesamte Probe mit einem Siebturm aus Handsieben 8 mm, 4 mm und 2 mm Maschenweite kurz vorgesiebt. Bei jeder der folgenden Siebungen Grobkorn (8 mm > x > 4 mm), Mittelkorn (4 mm > x > 2 mm) und Feinkorn (< 2 mm) werden mit den entsprechenden Siebschnitten des Vor-Siebens vereinigt

#### Überkorn > 8 mm (Brechen, grob):

Eisenschrott wird mit einem Handmagneten ausgesondert und nachgereinigt. Sehr grobe Körner aus NE-Metallen und aus unverbranntem Material werden ausgelesen.

Das Material wird im Backenbrecher mit 8 (bis 10) mm Spaltbreite zum Freilegen der Metallkörner vorgebrochen. Das vorgebrochene Material wird kurz gesiebt (Siebe 8 mm, 4 mm und 2 mm). Das Überkorn > 8 mm wird gesichtet und leicht erkennbare Körner von Unverbranntem und NE-Metallen entnommen.

Dann wird das Überkorn mit feinerem Spalt gebrochen (2 Stufen: 6 mm, 4 mm) und gesiebt. Aus dem Überkorn > 8 mm werden Körner von Unverbranntem und NE-Metallen aussortiert. Die Nichteisen-Metallkörner > 8 mm werden vereinigt und gewogen.

#### Brechen des Grobkorns 8 mm > x > 4 mm (Brechen mittel)

Aus den vereinigten Siebschnitten > 4 mm werden Eisenschrott-Partikel mittels Magneten separiert. Von den magnetischen Fraktionen werden mineralische Bestandteile abgetrennt und zusammen mit dem Korn 8 mm > x > 4 mm bei einer Spaltweite von ca. 3 mm gebrochen. Falls verbliebene

Metallpartikel den Backenbrecher nicht zügig passieren, wird der Spalt kurzzeitig zeitweilig weiter geöffnet.

Aus dem gebrochenen Gut werden Metallpartikel und Unverbranntes wiederum ausgesiebt (Siebturm z.B. 6,3 mm, 4 mm, 2 mm, kurzes Sieben von Hand).

Das Überkorn > 6,3 mm wird sortiert. Im Überkorn > 4 mm optisch leicht erkennbare Metallpartikel werden grob ausgelesen, danach wird es zusammen mit den mineralischen Anteilen des Überkorns > 6,3 mm mit feinerem Spalt nachgebrochen und das beim folgenden Sieben dabei resultierende Überkorn > 4 mm sortiert. Die ausgeschiedenen Metallkörner werden vereinigt und gewogen.

#### Feinbrechen des Mittelkorns 4 mm > x > 2 mm

Aus den vereinigten Siebschnitten > 4 mm werden Eisenschrott-Partikel mittels Magneten separiert. Von den magnetischen Fraktionen werden mineralische Bestandteile abgetrennt und zusammen mit dem Korn 4 mm > x > 2 mm bei einer Spaltweite von ca. 1 mm gebrochen. Falls verbliebene Metallpartikel den Backenbrecher nicht zügig passieren, wird der Spalt kurzzeitig zeitweilig weiter geöffnet. Das Brechgut wird wiederum abgesiebt (4 mm, 3,15 mm und 2 mm) und die Metallpartikel > 4 mm abgetrennt. Der mineralische Anteil des Überkorns > 4 mm wird zusammen mit dem Korn 3,15 mm > x > 2 mm mit sehr kleinem Spalt (ca. 0,5 mm) fein gebrochen. Zur Nach nochmaligem Absieben und Abtrennen der Metallkörner werden die abgeschiedenen Metallpartikel vereinigt, gewogen und zurückgestellt (NE 4 mm > x > 2 mm). Falls das Überkorn > 2 mm viel mineralische Körner enthalten sollte, wird es nochmals gebrochen und wiederum abgesiebt.

Das gesamte Feingut < 2 mm wird vereinigt und vor dem Teilen durchmischt.

#### 3. Zweiter Teilungsschritt:

Das Feingut < 2 mm wird in einem Rotationsprobenteiler, einem Drehkegelteiler oder mehrfach mit Riffelteilern so geteilt, dass (mindestens) eine Teilprobe von 250 g bis 300 g resultiert. Diese Teilprobe (A) und der Rest des Feinguts (Teilproben B und ggf. C) werden gewogen.

#### **4. schonende Zerkleinerung, Stufe 2:** Feinzerkleinerung, mehrstufiges Mahlen:

Die Teilprobe A wird mit einem Siebturm (Siebe 2 mm, 1 mm, 0,5 mm und 0,25 mm) gesiebt. Siebkugeln auf dem 0,25 mm-Sieb sind hilfreich, um Agglomerationen zu vermeiden. Die Fraktionen 1 mm > x > 0,25 mm und < 0,25 mm (Teil der Analysenprobe) werden zurückgestellt.

#### Mahlen des Materials > 1 mm

Das Korn > 1 mm wird in einer (Planeten-)Kugelmühle oder einer Scheibenschwingmühle kurz<sup>4</sup> gemahlen und dann wieder gesiebt. Aus dem Überkorn > 2 mm werden die Metallpartikel und ggf. noch vorhandenes Unverbranntes ausgelesen. Im nächsten Mahlschritt werden die mineralische Fraktion des Überkorns > 2 mm und die Korngrößenfraktion > 1 mm nochmals gemahlen.

Nach Sieben (Fraktionen wie oben, auch in den nächsten Siebschritten) werden aus den Siebfraktionen > 1 mm Metallpartikel und ggf. noch vorhandenes Unverbranntes abgetrennt und die Mineralik > 1 mm mit den Fraktionen > 0,5 mm der ersten beiden Mahlschritte vereinigt. Diese wird nochmals gemahlen und verbliebene Metallteile mit der Fraktion der NE-Partikel > 1 mm vereinigt.

Ggf. ist es sinnvoll, das Überkorn > 1 mm nochmals kurz zu mahlen und erneut zu sieben.

Feinmahlen

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Die Dauer des Mahlens hängt von der Art und Größe der Mühle ab. Bei einer einfachen Kugelmühle sind etwa 5 min. günstig. Bei Scheibenschwingmühlen und Planetenkugelmühlen können sehr viel geringere Mahlzeiten ausreichen. Bei Scheibenschwingmühlen ist besonders darauf zu achten, dass Metallpartikel nicht zerkleinert werden

Zum Feinmahlen wird das Korn 1 mm > x> 0,25 mm und das beim Mahlen der Korns > 1 mm entstandene Mahlgut > 0,25 mm vereinigt, gemahlen und gesiebt. Das Überkorn > 0,5 mm nach diesem Mahlschritt besteht praktisch nur aus Metallkörnern, die ursprünglich kleiner als 1 mm waren. Diese sind getrennt von den vorher abgeschiedenen Metallpartikeln > 1 mm zu sammeln. Das Überkorn > 0,25 mm wird nochmals gemahlen und abgesiebt. Das dann noch verbleibende Überkorn > 0,25 mm (Metallpartikel mit einzelnen Quarzit- und Magnetitkörnern) muss in der Regel durch nochmaliges Mahlen und Sieben von mineralischen Körner befreit werden. Dabei kann es hilfreich sein, magnetische Partikel (Eisen und Magnetit) abzutrennen und den Magnetit getrennt zu mahlen. Ggf. müssen auch die Metallpartikel > 0,5 mm durch eine zusätzlichen Mahlschritt von hartem Mineralkörnern befreit werden.

Das Feinkorn < 0,25 mm der einzelnen Mahlschritte hat etwas unterschiedliche Zusammensetzung und auf dem Siebboden entstehen Agglomerate. Es muss nach dem Vereinigen deshalb sehr sorgfältig homogenisiert werden. Zum Auflösen der Agglomerate kann beispielsweise die Mühle (nur eine Mahlkugel) oder nochmaliges Sieben mit einem Sieb der Maschenweite 1 mm eingesetzt werden.

#### Hinweis:

Alle aussortierten Materialien müssen für eine ggf. erforderliche weitere Untersuchung aufbewahrt werden. Routinemäßig wird das mineralische Feinkorn umfassend untersucht und das metallische Überkorn 0,25 mm < x < 1 mm hinsichtlich des Gehaltes einiger Metalle.

#### Schemata zur Probenvorbereitung

#### Brechen der Schlackeproben

Arbeitssch	ritte	_							Fraktionen	Produkte			
Schritt		Material	Spaltweite [mm]	Siebe					für Folgeschritte	NE	Fe	Unverbranntes	Feinkorn
0	Vortrennen	alles	-	8		4		2	> 8; > 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
1	Brechen	> 8**	8	8		4		2	> 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
2	grob	> 8	6	8*	6,3*	4		2	> 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
3		> 6,3	4	8*	6,3*	4		2	> 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
4	Brechen	> 4 **	3		6,3*	4	3,15	2	> 2	NE 8 > x > 4	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
5	mittel	> 3,15	2			4*	3,15*	2	> 2	NE 8 > x > 4	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
6	Brechen	> 2**	1			4*	3,15*	2		NE 4 > x > 2	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
7	fein	> 2	0,5			4*	3,15*	2		NE 4 > x > 2		Unverbr.	< 2 mm
8		> 2	0,2				3,15*	2		NE 4 > x > 2			< 2 mm

Eisen > 8 mm: anhaftende Schlacke abklopfen und der Probe zumischen

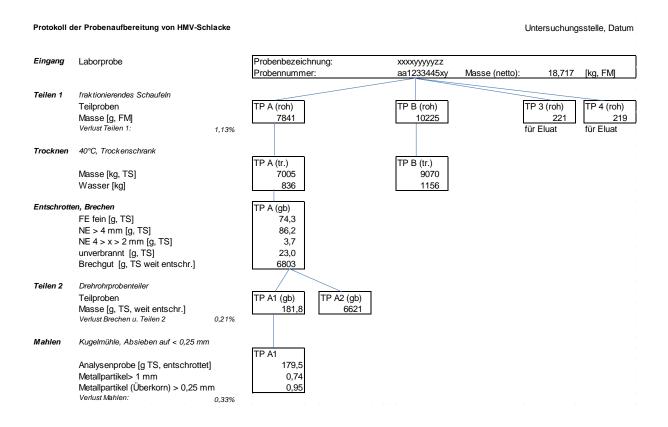
Eisen < 8 mm: 2. Trennung mit Magnet, der auf Abstand gehalten wird. Das wenig magnetische Material nachbrechen.

#### Mahlen der Schlackeproben

Arbeitssch	ritte	•					Fraktionen	Produkte		
Schritt	Material		Siebe				für Folgeschritte	NE	(Fe)	Analysenprobe
0	Absieben	TP < 2 mm	2	1	0,5	0,25	> 1; > 0,5; > 0,25	NE > 1	Fe > 0,25	< 0,25 mm
1	Mahlen	> 2	2	1	0,5	0,25	> 0,5; > 0,25	NE > 1	Fe > 0,25	< 0,25 mm
2	Material	> 1	2	1	0,5	0,25	> 0,5; > 0,25	NE > 1	Fe > 0,25	< 0,25 mm
3	> 1 mm	> 0,5 (aus > 1)	2	1	0,5	0,25	> 0,5; > 0,25	NE > 1	Fe > 0,25	< 0,25 mm
4	Feinmahlen	> 0,5 (aus < 1)		1	0,5	0,25	(NE > 0,5, roh)	NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm
5		> 0,25		1	0,5	0,25	(NE > 0,25, roh)	NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm
6	ggf. "nach-	ggf. NE > 0,5, rol	h	1	0,5	0,25		NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm
7	mahlen"	ggf. NE > 0,25, re	oh	1	0,5	0,25		NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm

<sup>\*:</sup> Überkorn sichten bzw. sortieren wenn viel Überkorn vorhanden ist, mit etwas verkleinertem Spalt nachbrechen und nach Absieben des Feinkorns sortieren \*\*: magnetisierbare Partikel mit Handmagnet abscheiden und in Metall und Schlacke trennen

## Anhang 4: Probenvorbereitungsprotokoll (Beispiel)



### Anhang 5: Parameterliste

#### Parameterliste:

Die folgende Liste enthält die Parameter, die zur Charakterisierung des Abfalls für die abfallrechtliche Einstufung untersucht werden müssen. Voraussetzung für die Interpretierbarkeit der Untersuchungsergebnisse sind vollständige Protokolle über die Probenahme und über die Probenvorbereitung.

#### Hinweise für das Labor:

Um sicherzustellen, dass die Umrechnung auf die Originalsubstanz korrekt und unter Berücksichtigung aller Stufen der Probenahme und der Probenvorbereitung erfolgte, sollen Untersuchungsergebnisse "der üblichen Laborpraxis gerecht" bezogen auf die Trocken- bzw. Frischmasse der jeweils untersuchten Probe angegeben werden. Eine Korrektur der bei der Probenvorbereitung ausgeschleusten Anteile sollte erst bei der Auswertung der Ergebnisse erfolgen. Der Bezug ist bei den einzelnen zu untersuchenden Materialien angegeben. Falls Ergebnisse bezogen auf die Frischmasse der Laborprobe angegeben werden, müssen auch die auf die Trockensubstanz der Analysenproben bezogenen Zwischenergebnisse angegeben werden, damit eine Plausibilitätsprüfung möglich wird.

Die Probe soll, soweit dem nicht andere Vorgaben entgegenstehen, bei 40°C getrocknet werden. Zur Bestimmung des Glühverlusts muss die entsprechende Teilprobe daher bei 105°C nachgetrocknet werden.

Die Analysenprobe wird mit Königswasser aufgeschlossen. Bei Mikrowellen-beheiztem Druckaufschluss sind der geringen Einwaage wegen mindestens 2 Aufschlüsse durchzuführen und getrennt zu vermessen. Bei Aufschluss unter Rückfluss ist bei einer Einwaage von mindestens 2 g ein Aufschluss ausreichend.

Die ausgesiebten Metallpartikel der Größenklassen 1 mm > x > 0,25 mm (bei Bestimmung des Gesamtgehalts an Metallen\_goL auch die Metallpartikel 4 mm > x > 2 mm und 2 mm > x > 1 mm) werden zweckmäßigerweise ebenfalls mit Königswasser unter Rückfluss aufgeschlossen. Zum Aufschluss soll die gesamte Fraktion eingesetzt werden. Mikrowellenaufschlüsse haben sich als nicht zweckmäßig erwiesen, weil die Gesamtmenge der Metallpartikel für einen Ansatz zu groß ist und weil reagierende Metallpartikel zur Überhitzung und Beschädigung von Teflon-Aufschlussgefäßen führen können.

Als Näherung für den Aufschlussrückstand soll bei allen Aufschlüssen der Masseanteil des Rückstands durch sorgfältiges Waschen, Trocknen (105°C) und Wägen abgeschätzt werden. Als Näherung für die Masse des Filters wird dabei die Masse eines trockenen Filterpapiers angesetzt. Auffälligkeiten am Rückstand der Aufschlüsse (Metallpartikel, Reste von Magnetit o.ä.) sind im Prüfprotokoll zu vermerken.

Tabelle 11: Parameterliste für die Grundüberprüfung

Parameter	iste für die Grundüb Laborprobe	Feinkorn	Eluat 1:10,	Ausgesiebte	Ausgesiebte
raiailletei	Laborprobe	< 0,25 mm	Wasser	NE-Partikel	Partikel
		0,23 11111	wasser	< 1 mm und	4 > x > 2 mm
				> 0,25 mm	und
				7 0,23 11111	2 > x > 1 mm
	Bezug:	Bezug:	Bezug:	Bezug:	Bezug:
	Frischmasse	TS der Analysen-	Flüssigphase des	Masse des Über-	Masse der
	(wie angeliefert)	probe (AP)	Eluats	korns > 0,25 mm	Fraktion
Allgemeine Parameter					
Trockenrückstand	Х				
(40°C)	^				
pH-Wert			Х		
pri-vvert			Λ		
Zur Absicherung der Er	gebnisse der Betr	achtungen der S	tufe 2:		
Arsen		X			
Barium		X			
Beryllium		Х			
Cobalt		Х			
Chrom VI		Х			
Fluor		X			
Mangan		X			
Molybdän		X			
Quecksilber		X			
Selen		X			
Thallium		X			
Vanadium		X			
Zinn		X			
		Α			
Zur Absicherung der Er	gebnisse der Betr	achtung in Stufe	3 (z.T. auch St	ufe 2):	
Bor		X			
Blei		X	X	X	(X)
Calcium		X	X		
Cadmium		X			
Eisen		X	X		
Kalium			X		
Kupfer		X	X	X	(X)
Natrium		Х	X		
Nickel		Х	Х	X	(X)
Schwefel		Х			
Silber		Х			
Zink		Х	Х	Х	(X)
Zur Prüfung der Anwer	ndbarkeit des Ansa	atzes und zur Pla	ausibilitätsorüfi	ıng	
Gebundene Feucht		X*		6	
(Trocknung der AP					
bei 105°C)					
Glühverlust der		X*			
nachgetrockneten	AP				
TOC		X*			
Aluminium		X			
Magnesium		X			
Aufschlussrückstan	d	X		Х	(X)
(Näherungswert)	-				(**)

Eingeklammert: Bestimmung nur, wenn der Gesamtgehalte der Elemente und in massiver Form vorliegende Metalle\_goL (> 1 mm)

bestimmt werden sollen
\*: bei Rohschlacken kann der Ausbrand auch anhand des Glühverlustes der nachgetrockneten Probe beurteilt werden. Bei gealterten Schlacken ist dies nur anhand des TOC möglich.

Tabelle 12: Parameter zur Charakterisierung der ausgesonderten Stoffe

Parameter	Probenanteil > 120 mm	Probenanteil 120 > x > 50 mm	Aussortierte Partikel 50 > X > 4 mm	Ausgesiebte NE-Partikel 4 > x > 2 mm	Ausgesiebte NE-Partikel 2 > x > 1 mm
Fe-Schrott	(X)	(X)	X		
Inertes	(X)	(X)			
Unverbranntes	(X)	(X)	X		
NE-Partikel nicht differenziert			X	X	X
Hochlegierte Stähle ("Edelstahl rostfrei")	(X)	(X)	(X)		
Aluminium und Al-Legierungen	(X)	(X)	(X)		
Messing und andere Cu-Basis- Legierungen	(X)	(X)	(X)		
Zink und Zink-Basis- Legierungen	(X)	(X)	(X)		

Eingeklammert: Bestimmung nur, wenn der Gesamtgehalte der Elemente und in massiver Form vorliegende Metalle\_goL (> 1 mm) bestimmt werden sollen

## Anhang 6: Bewertung der Eluatqualität bei der risikobasierten Überprüfung der Anwendbarkeit der Regelvermutung

ECN hatte einen risikobasierten Ansatz zur Prüfung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 vorgeschlagen. Von den in [ECN 2016] aufgeführten Eluat-Parametern sind hinsichtlich der Einstufung nach HP 14 (dieses Gefährlichkeitskriterium erscheint als das für HMV-Schlacke relevante worst-case-Kriterium) nur die löslichen Anteile der Elemente Kupfer, Zink, Blei und Nickel relevant, so dass im Folgenden nur für diese Elemente Bewertungswerte im Eluat festgelegt werden.

Bei frischen Rohschlacken können wegen der Bildung von Oxo-Komplexen Überschreitungen der dargestellten Werte vorkommen. Diese bedeuten nicht, dass die Schlacken als gefährlicher Abfall anzusehen sind. Bei mehrfachem Überschreiten der in der Tabelle aufgeführten Bewertungswerte ist es sinnvoll, eine Untersuchung der Gehalte der unterscheidbaren Stoffgruppen im Feststoff durchzuführen.

Unabhängig davon kann davon ausgegangen werden, dass Schlacken, für die als Rohschlacke eine Übereinstimmung mit der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall nachgewiesen werden konnte und die in Bezug auf den u.a. Bewertungsmaßstab keine Auffälligkeiten aufweisen, als der Regelvermutung entsprechend betrachtet werden können.

#### Anmerkung:

Frische Rohschlacken werden vor der Verwendung als Ersatzbaustoff und vor einer Deponierung gealtert. Dabei verringert sich die Auslaugbarkeit um mehrere Größenordnungen.

Tabelle 13: Bewertungsmaßstab für Kupfer, Zink, Nickel und Blei im risikobasierten Ansatz

Element	Vorschlag zur Bewertung des
	Eluats im risikobasierten Ansatz
	[mg/l]
Cu	5
Zn	5
Ni	1
Pb	1

# Anhang 7: Methode zur Selektiven Extraktion der Stoffe der Stoffgruppen 2 und 3

#### Geräte

- Glas- oder Kunststoff-Weithalsflaschen mit dicht schließendem Deckel, Nenninhalt 0,1 bis 0,25 l
- Messkolben, Nenninhalt z. B. 100 ml
- Horizontalschüttler mit linearer Bewegung oder Über-Kopf-Schüttler
- pH-Messgerät mit Messkette
- Geräte zur Flüssigkeitsdosierung, z.B. Pipetten, Kolbenhubpipetten, Büretten u. ä.

#### Reagenzien

Extraktionsmittel: wässrige Lösung von Maleinsäure, ß = 14 g/l, und Na-Acetat, ß = 10 g/l

Lösungen zum Einstellen des pH-Werts

HNO<sub>3</sub>-Lösung,  $\Re$  = ca. 100 g/l NaOH-Lösung,  $\Re$  = ca. 40 g/l

#### Referenzmaterial

Es ist kein geeignetes Referenzmaterial kommerziell verfügbar. Zur Überprüfung der Extraktionsausbeute kann als Referenzmaterial ein Gemisch von Kupfer(II)carbonat, basisch, Zinkoxid, Nickelcarbonat, basisch, und Bleicarbonat (je 2 g/kg), Calciumcarbonat (200 g/kg) und Siliciumdioxid (Rest) durch Vermahlen der Bestandteile hergestellt werden. Weil die genannten Stoffe nicht in der Qualität einer Ursubstanz erhältlich sind, wird der genaue Gehalt der Schwermetalle im Gemisch durch Aufschluss und Messung bestimmt.

#### Durchführung

#### **Extraktion**

Ansatz: 1,5 g Probe + 0,05 | Extraktionsmittel.

Für jede Versuchsreihe werden 3 Ansätze des Referenzmaterials mitgezogen.

Für jede Probe werden mindestens zwei Ansätze untersucht. Für jeden Ansatz wird 1,5  $\pm$  0,1 g Analysenprobe (metallbefreit, < 0,25 mm) in eine Weithalsflasche eingewogen. Nach Einwaage aller Ansätze werden diese mit jeweils 25 ml Extraktionslösung versetzt und kurz geschüttelt, damit die Schlacke zuverlässig benetzt wird. Nachdem alle Ansätze mit der ersten Portion Extraktionsmittel versetzt sind, werden nochmals 25 ml Extraktionsmittel zugegeben und der pH-Wert auf pH 3,8 eingestellt. Die Proben werden auf dem Schüttler befestigt und so geschüttelt, dass der gesamte Inhalt durchmischt wird. Während des Schüttelns steigt der pH-Wert an, dieser wird daher regelmäßig geprüft, z.B. nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h.

Wenn der pH auf Werte über pH 4,1 gestiegen ist, wird er durch tropfenweise Säurezugabe auf Werte knapp unter pH 4 nachgestellt. Dabei sind pH-Werte unter 3,8 zu vermeiden. Zeitpunkte und Ergebnisse der pH-Messungen vor und nach Einstellen werden protokolliert. Zu Beginn der Extraktion ist es unkritisch, wenn der pH-Wert innerhalb des Kontrollintervalls über pH 4,5 gestiegen ist sofern er unter pH 5 bleibt. Bei Ansätzen, deren pH-Wert nach insgesamt ca. 8 h noch über pH 4,5 gestiegen ist, muss der pH weiter in engen zeitlichen Abständen nachgestellt werden oder der Ansatz mit geringerer Einwaage und insgesamt engmaschiger Überwachung neu angesetzt werden.

Alternativ zur manuellen pH-Wert-Einstellung kann diese auch durch automatische Geräte erfolgen.

#### **Phasentrennung**

Nach 24 h Extraktionszeit lässt man den Feststoff kurz absitzen und filtriert über ein feinporiges Filter (0,45  $\mu$ m Porenweite) in einen Messkolben. Es ist vorteilhaft, vor der Filtration zu zentrifugieren (4000 g, 10 min). Der Feststoff wird in mehreren Portionen sorgfältig gewaschen und das Waschwasser ebenfalls über das Filter gegeben. Das Filtrat wird angesäuert (pH < 2) und zur Marke aufgefüllt

#### **Quantifizierung und Auswertung**

Die Schwermetallgehalte werden mit ICP-OES oder anderen Standardmethoden quantifiziert. Je nach Schwermetallgehalt und Kalibrierbereich ist eine Verdünnung um etwa Faktor 5 erforderlich.

Zur Auswertung werden als Zwischenergebnis die Gehalte extrahierbarer Schwermetalle bezogen auf die Originalsubstanz der Probe berechnet und angegeben.

Unter Heranziehen der Ergebnisse der Untersuchung der Gesamtgehalte und der Ergebnisse der Untersuchung des Eluats können aus den Zwischenergebnissen die Anteile der in Abschnitt 1.3.2 eingeführten Stoffgruppen berechnet werden:

Die Gehalte nicht extrahierbarer chemisch gebundener Schwermetalle (Stoffgruppe 1) sind die Differenzen zwischen den Gesamtgehalten (bezogen auf die Originalsubstanz der Probe) und dem Zwischenergebnis.

Die Gehalt der Elemente in Stoffgruppe 2 (extrahierbare, aber nicht leicht in Wasser lösliche Schwermetalle) ist gleich dem Zwischenergebnis abzüglich der über die wässrige Elution ermittelten Gehalte wasserlöslicher Schwermetalle (bezogen auf die Originalsubstanz der Probe)

Die Stoffgruppe 3 umfasst die in Wasser leicht löslichen Anteile der Schwermetalle. Die Element-Gehalte der Stoffgruppe sind daher gleich der auf die eingesetzte Frischmasse bezogenen Ergebnisse des Elutionstests.

## Anhang 8: Modellsubstanzen und deren stoffrechtliche Einstufung

Element	gefahren- relevante Eigen- schaften	EU-Nr.	CAS-Nr	betrachteter Worst-Case- Stoff bzw. Modellverbindung		Gefahren-merk- male	Berück-sich- tigungs- grenze [% OS]	Konzen-tra- tions-grenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Ag	HP 14	231-853-9	7761-88-8	Silbernitrat	AgNO <sub>3</sub>	H410	0,1	0,25	047-001-00-2
	HP 8	231-853-9	7761-88-8	Silbernitrat	AgNO <sub>3</sub>	H314 skin Corr. 1B	1	5	047-001-00-2
As	HP 5	236-771-7	13477-70-8	Trinickel-bis(arsenat)	Ni <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	H372	-	1%	028-038-00-3
	HP 6	215-481-4	1327-53-3	Arsen(III)oxid	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	033-003-00-0
	HP 7	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO <sub>4</sub>	H350	-	0,1%	082-011-00-0
	HP 10	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO <sub>4</sub>	H360Df	-	0,3%	082-011-00-0
В	HP 10	215-540-4	1330-43-4	Borsäure	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H360FD	-	0,3%	005-011-00-4
Ве	HP 5	215-133-1	1304-56-9	Berylliumoxid	BeO	H335	-	20%	004-003-00-8
	HP 6	215-133-1	1304-56-9	Berylliumoxid	BeO	akute Tox. Kat. 2, H330	0,1%	0,5%	004-003-00-8
	HP 7	215-133-1	1304-56-9	Berylliumoxid	BeO	H350i	-	0,1%	004-003-00-8
Ca	HP 4	215-137-3	1305-62-0	Calciumhydroxid	Ca(OH) <sub>2</sub>	H318, H315	1%	10%	ECHA CL Reg.
	HP 4	233-140-8	10043-52-4	Calciumchlorid	CaCl <sub>2</sub>	H319	1%	20%	017-013-00-2
Cd	HP 6			Cadmiumverbindungen, allg.	Cd	akute Tox. Kat. 4: H332 (H302, H312)	1%	22,5%	048-009-00-9
	HP 7	233-331-6	10124-36-4	Cadmiumsulfat	CdSO <sub>4</sub>	H350i	-	0,1%	048-009-00-9
Со	HP 6	244-166-4	21041-93-0	Cobalt(II)-hydroxid	Co(OH) <sub>2</sub>	akute Tox. Kat. 4: H332, H302, H312	1%	22,5%	ECHA CL Reg.
	HP 7	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO <sub>3</sub>	H350i	-	0,1%	027-010-00-8
	HP 10	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO <sub>3</sub>	H360F	-	0,3%	027-010-00-8
	HP 11	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO <sub>3</sub>	H341	-	1%	027-010-00-8
	HP 11	233-334-2	10124-43-3	Cobalt(II)sulfat	CoSO <sub>4</sub>	H341	-	1%	027-005-00-0
	HP 13	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO <sub>3</sub>	H317, H334	-	10%	027-010-00-8
	HP 13	233-334-2	10124-43-3	Cobalt(II)sulfat	CoSO <sub>4</sub>	H317, H334	-	10%	027-005-00-0

## Anhang 8 (Fortsetzung)

Element	gefahren- relevante Eigen- schaften	EU-Nr.	CAS-Nr	betrachteter Worst-Case- Stoff bzw. Modellverbindung		Gefahren-merk- male	Berück-sich- tigungs- grenze [% OS]	Konzen-tra- tions-grenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Cr(VI)	HP 5	231-889-5	7775-11-3	Natriumchromat	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	H372	-	1%	024-018-00-3
	HP 6	231-889-5	7775-11-3	Natriumchromat	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	akute Tox. Kat. 2; H330	0,1%	0,5%	024-018-00-3
	HP 7		7758-97-6	Blei(II)-chromat	PbCrO <sub>4</sub>	H350	-	0,1%	024-002-00-6
	HP 10		7758-97-6	Blei(II)-chromat	PbCrO <sub>4</sub>	H360Df	-	0,3%	082-004-00-2
	HP 11	239-646-5	15586-38-6	Nickeldichromat	NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H341	-	1%	028-047-00-2
	HP 13	239-646-5	15586-38-6	Nickeldichromat	NiCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	H317, H334	-	10%	028-047-00-2
Cu	HP 6	243-815-9	20427-59-2	Kupfer(II)-hydroxid	Cu(OH) <sub>2</sub>	akute Tox. Kat. 2; H330 (Stoffgr. 2)	0,1%	0,5%	029-021-00-3
	HP 6	235-113-6	12069-69-1	Kupfer(II)-carbonat, basisch	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	akute Tox. Kat. 4: H332, H302	1%	25%	029-020-00-8
	HP 14	266-968-3	67711-92-6	Kupfer-Eisen-Spinell	(Cu, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Stoffgr. 1, "nicht H410"	-	-	ECHA CL Reg.
	HP 14	235-113-6	12069-69-1	Kupfercarbonat, basisch	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	029-020-00-8
	HP 14	231-847-6	7758-98-7	Kupfersulfat	CuSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	029-004-00-0
F	HP 8	232-156-2	7789-29-9	Kaliumhydrogenfluorid	KHF <sub>2</sub>	H314 skin Corr 1B	1%	5%	009-008-00-9
Hg	HP 8	231-299-8	7487-94-7	Quecksilber(II)chlorid	HgCl <sub>2</sub>	H314 skin Corr 1B	1%	5%	080-010-00-X
	HP 6			Quecksilberverbindungen, allg.	Hg	akute Tox. Kat. 1, H310; akute Tox. Kat. 2, H300; H410	0,1%	0,25%	080-002-00-6
K	HP 4	215-181-3	1310-58-3	Kaliumhydroxid	КОН	H314 skin Corr 1A	1%	1%	019-002-00-8
Mn	HP 5	232-089-9	7785-87-7	Mangan(II)sulfat	MnSO <sub>4</sub>	H373	-	10%	025-003-00-3
	HP 6	215-202-6	1313-13-9	Mangan(II)oxid	MnO <sub>2</sub>	H302, H332H411	1%	22,5%	025-003-00-4
	HP 14	232-089-9	7785-87-7	Mangan(II)sulfat	MnSO <sub>4</sub>	H411	1%	2,5%	025-003-00-4
Na	HP 4	215-185-5	1310-73-2	Natriumhydroxid	NaOH	H314 skin Corr 1A	1%	1%	011-002-00-6
	HP 8	215-211-5	1313-82-2	Natriumsulfid	Na <sub>2</sub> S	H314 skin Corr 1B	1%	5%	016-009-00-8

## Anhang 8 (Fortsetzung)

Element	gefahren- relevante Eigen- schaften	EU-Nr.	CAS-Nr	betrachteter Worst-Case- Stoff bzw. Modellverbindung		Gefahren-merk- male	Berück-sich- tigungs- grenze [% OS]	Konzen-tra- tions-grenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Ni	HP 5	232-104-9	7786-81-4	Nickel(II)sulfat	NiSO <sub>4</sub>	H372	-	1%	028-009-00-5
	HP 5	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO <sub>3</sub>	H372	-	1%	028-036-00-2
	HP 6	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)hydroxid	Ni(OH) <sub>2</sub>	akute Tox. Kat. 4: H332, H302	1%	22,5%	028-008-00-X
	HP 7	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO₃	Stoffgr. 2, H350i	-	0,1%	028-036-00-2
	HP 7	232-104-9	7786-81-4	Nickel(II)sulfat	NiSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H350 i	-	0,1%	028-009-00-5
	HP 10	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH) <sub>2</sub>	Stoffgr. 2, H360D	-	0,3%	028-008-00-X
	HP 10	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H360D	-	0,3%	028-009-00-5
	HP 11	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH) <sub>2</sub>	Stoffgr. 2, H341	-	1%	028-008-00-X
	HP 11	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H341	-	1%	028-009-00-5
	HP 13	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO <sub>3</sub>	StGr.2, H317	-	10%	028-036-00-2
	HP 13	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO <sub>4</sub>	StGr. 3,H317, H334	-	10%	028-009-00-5
	HP 14	273-729-7	69012-29-9	Nickel-Eisen-Spinell	(Ni, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Stoffgr. 1, "nicht H410"	-	-	ECHA Reach Reg.
	HP 14	222-068-2	3333-67-3	Nickelcarbonat	NiCO <sub>3</sub>	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	028-010-00-0
	HP 14	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	028-009-00-5
Pb	HP 5			Bleiverbindungen, allg.	Pb	H373	-	10%	082-001-00-6
	HP 6	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO <sub>4</sub>	akute Tox. Kat. 3, H331	0,1%	3,50%	082-011-00-0
	HP 6			Bleiverbindungen, allg.	Pb	akute Tox. Kat. 4, H332, H302	1%	22,5%	082-001-00-6
	HP 7	231-845-5	7758-95-4	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO <sub>4</sub>	H350	-	0,1%	082-011-00-0
	HP 10			Bleiverbindungen, allg.	Pb	H360Df	-	0,3%	082-001-00-6
	HP 14	-	-	Blei-substituiertes Inosilicat (Pyroxen-Gruppe)	Ca(Pb)FeSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Stoffgr. 1, H410	0,1%	0,25%	082-001-00-6
	HP 14	231-205-5	7446-27-7	Bleicarbonat	PbCO <sub>3</sub>	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	082-001-00-6
	HP 14	232-064-2	7784-40-9	Bleichlorid	PbCl <sub>2</sub>	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	082-001-00-6

## Anhang 8 (Fortsetzung)

Element	gefahren- relevante Eigen- schaften	EU-Nr.	CAS-Nr	betrachteter Worst-Case- Stoff bzw. Modellverbindung		Gefahren-merk- male	Berück-sich- tigungs- grenze [% OS]	Konzen-tra- tions-grenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Sb	HP 6			Antimonverbindungen, allg.	Sb	akute Tox. Kat. 4: H332, H302	1%	22,5%	051-003-00-9
	HP 7	215-175-0	1309-64-4	Antimon (III)-oxid	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H351	-	1%	051-005-00-X
Se	HP 5			Selenverbindungen, allg.	Se	H373	-	10%	034-002-00-8
F	HP 6	233-267-9	10102-18-8	Natriumselenit	Na₂SeO₃	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	034-003-00-3
	HP 13	233-267-9	10102-18-8	Natriumselenit	Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	H317	-	10%	034-003-00-3
Ti	HP 7	236-675-5	13463-67-7	Titandioxid (nur < 10 μm)	TiO <sub>2</sub>	H351i	-	1%	022-006-002
TI	HP 5	231-201-3	7446-18-6	Thalliumsulfat	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H372	-	1%	081-003-00-4
	HP 5			Thalliumverbindungen, allg.	TI	H373	-	10%	081-002-00-9
	HP 6	231-201-3	7446-18-6	Thallium(I)-sulfat	Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	081-003-00-4
٧	HP 5	215-239-8	1314-62-1	Vanadium(V)oxid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H372	-	1%	023-001-00-8
	HP 6	215-239-8	1314-62-1	Vanadium(V)oxid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	akute Tox. Kat. 4: H332, H332	1%	22,5%	023-001-00-8
	HP 10	215-239-8	1314-62-1	Vanadium(V)-oxid	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H361D	-	3%	023-001-00-8
Zn	HP 8	231-592-0	7646-85-7	Zinkchlorid	ZnCl <sub>2</sub>	H314	1%	5%	030-003-00-2
	HP 14	269-103-8	68187-51-9	Eisen-Zink-Spinell	(Zn, Fe)Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Stoffgr. 1, "nicht H410"	-	-	ECHA Reach Reg.
	HP 14	215-222-5	1314-13-2	Zinkoxid	ZnO	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	030-013-00-7
	HP 14	231-793-3	7733-02-0	Zinksulfat	ZnSO <sub>4</sub>	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	030-006-00-9