



Interessengemeinschaft
der Aufbereiter und
Verwerter von Müll-
verbrennungsschlacken
- IGAM –



*Interessengemeinschaft der
Thermischen Abfallbehandlungsanlagen
in Deutschland e.V.*

Einstufung von Hausmüllverbrennungsschlacken in das Abfallverzeichnis anhand der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP 1-HP 15 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 die GKS-Gemeinschaftskraftwerk Schweinfurt GmbH.

In Fortschreibung des Praxisleitfadens Version 2.1 vom 24.04.2020 berücksichtigt die Version 2.2 die Änderungen der CLP-Verordnungen bis zur 21. Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt (ATP 21).

Nach Redaktionsschluss wurde mit der Delegierten Verordnung 2024/2564 der Kommission vom 19. Juni 2024 die 22. Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt veröffentlicht. Diese gilt ab 1.5.2026 und ist in der vorliegenden Fassung noch nicht berücksichtigt.

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

Zusammenfassung.....	5
Abkürzungsverzeichnis	7
Begriffsbestimmungen	9
Vorwort	11
Teil 1	12
1 Einstufung von HMV-Schlacken im Regelfall („Regelvermutung“)	12
1.1 Einleitung	12
1.2 Europarechtlicher Hintergrund	13
1.3 Änderungen der Grundlagen seit Veröffentlichung der Version 2.1 (v. 24.04.2020)	14
1.3.1 Abfallrecht.....	14
1.3.2 Stoffrecht (CLP-Verordnung).....	15
1.4 Ansatz und Methodik	16
1.4.1 Datengrundlage und allgemeines Vorgehen bei der Einstufung unbekannter Abfälle	17
1.4.2 Ansätze zu HP 14	21
1.4.3 Betrachtung zu HP 15	25
1.5 Ergebnisse	26
1.5.1 Aktualisierte Ergebnisse der ECN-Studie	26
1.5.2 Differenzierung von Stoffgruppen zur Einstufung hinsichtlich HP 6 und HP 14	33
1.5.3 Risikobasierter Ansatz zur Einstufung hinsichtlich HP 14	37
1.5.4 Persistente organische Schadstoffe (POP-Verbindungen).....	38
1.6 Fortschreibung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall	39
1.7 Schlussfolgerung	39
Literaturverzeichnis	42
Teil 2	44
2 Überprüfung der Regelvermutung.....	44
2.1 Wesentliche Vorgaben für die abfallrechtliche Einstufung von HMV-Schlacken in Deutschland	44
2.2 Einleitung und Anwendungsbereich	46
2.3 Probenahme – Planung und Durchführung	47
2.3.1 Probenahmeplan.....	48
2.3.2 Probenahme und Dokumentation der Probenahme	49
2.4 Probenvorbereitung und Untersuchung.....	51
2.5 Auswertung	52
Anhang 1: Ablaufschemata.....	62
Anhang 2: Probenahmeplan und -protokoll	66
Anhang 3: Vorschrift zur Probenvorbereitung	69
Anhang 4: Probenvorbereitungsprotokoll und Dokumentation des Aussonderns von Körnern > 50 mm bei der Probenahme oder bei der Probenvorbereitung (Beispiel)	73
Anhang 5: Parameterliste und Hinweise zur Analytik	74

Anhang 6:	Bewertung der Eluatqualität bei der risikobasierten Überprüfung der Anwendbarkeit der Regelvermutung.....	77
Anhang 7:	Methode zur Selektiven Extraktion der Stoffe der Stoffgruppen 2 und 3	78
Anhang 8:	Betrachtete Modellsubstanzen und deren stoffrechtliche Einstufung	80

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 einstufigsrelevanter 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 (<i>Atomic Absorption Spectrometry</i>)
AbfRRL	Abfallrahmenrichtlinie (2008/98/EG)
ATP	Anpassungen an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt (aus CLP)
CEWEP	the Confederation of European Waste-to-Energy Plants
CLP	Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung (<i>Classification, Labelling and Packaging</i>) (Verordnung (EG) Nr. 1272/2008)
CV-AFS	Kaltdampf-Atomfluoreszenzspektrometrie (<i>Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy</i>)
CV-AAS	Kaltdampf-Atomabsorptionsspektrometrie (<i>Cold Vapour Atomic Absorption Spectroscopy</i>)
ECHA	European Chemicals Agency /Europäische Chemikalien Agentur
ECN	Energy research Centre of the Netherlands (Petten, NL)
goL	“gediegen oder in Legierung” – ergänzende Kurzbezeichnung für Metalle, die elementar in reiner Form (gediegen) oder in Legierung mit anderen Metallen vorliegen.
HI	Gefahrenindex (<i>Hazard Index</i>)
HMV	Hausmüllverbrennung
HP	Gefahrenrelevante Eigenschaft (<i>Hazardous Property</i>)
HSC	Gefahrenhinweiscode (<i>Hazard Statement Code</i>)
ICP-MS	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>)
ICP-AES	Induktiv gekoppelte Plasma-Atomemissions-Spektroskopie (<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>)
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
LC ₅₀	Die letale Konzentration LC ₅₀ (lethal concentration) ist ein Standardmesswert zur Beschreibung 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 (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PCB	Polychlorierte Biphenyle (<i>polychlorinated biphenyls</i>)
PCDD/PCDF	Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane (<i>polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans</i>)
STOT	Spezifische Zielorgan-Toxizität (<i>Specific Target Organ Toxicity</i>)

TOC	Organischer Gesamtkohlenstoff (<i>Total Organic Carbon</i>)
XRF	Röntgenfluoreszenz (<i>X-Ray Fluorescence</i>)

Begriffsbestimmungen

Abfallerzeuger

bezeichnet entsprechend der Definition der Abfallrahmenrichtlinie (AbfRRL) bzw. des Kreislaufwirtschaftsgesetzes (KrWG) jede Person, durch deren Tätigkeit Abfälle anfallen (Abfallersterzeuger/Ersterzeuger) 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.

Massive Form

Im Abfallrecht und im Chemikalienrecht wird bei Metallen unterschieden zwischen „pulverförmigen Metallen“ und Metallen „in massiver Form“. Die Grenze ist im Abfallrecht nicht definiert, in der CLP-Verordnung wird sie beispielsweise für Blei auf 1 mm festgelegt. Diese Definition wird hier übernommen.

Metalle_goL

Gediegen (rein) oder in Legierung vorliegende Metalle, die sowohl in massiver Form als auch in nicht massiver Form („pulverförmig“) vorliegen können.

Metalle, chemisch gebunden

Chemisch gebundene Metalle sind Verbindungen der metallischen Elemente mit Nichtmetallen, also zum Beispiel Oxide oder Salze. Diese Verbindungen unterscheiden sich hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften und hinsichtlich ihrer Löslichkeit und Bioverfügbarkeit stark sowohl von einander als auch von den Metallen in elementarer Form (Metalle_goL).

Probenahme

Bei der Probenahme soll von dem zu beprobenden Material ein repräsentativer Anteil in eine oder mehrere Laborproben überführt werden. Dazu ist es erforderlich, den Zugriff auf das zu beprobende Material zu ermöglichen. Eine qualifizierte Probenahme setzt Kenntnis der einschlägigen Vorschriften, der Eigenschaften des zu beprobenden Materials und der örtlichen Gegebenheiten voraus. In der Regel wird die Probenahme nach einem Probenahmeplan durchgeführt, in dem diese Randbedingungen berücksichtigt sind. Wesentliche Teilschritte der Probenahme sind die Entnahme von Einzelproben, deren Zusammenstellen zu sogenannten Feldproben als Mischproben aus zu einander gehörigen Einzelproben und die Aufbereitung der Feldproben zu Laborproben.

Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung ist Bestandteil der Probenahme. Sie umfasst die Arbeitsschritte, die von der Feldprobe zur Laborprobe führen. Dies sind insbesondere das Vereinigen und Homogenisieren von Einzelproben, das Separieren, Charakterisieren und Quantifizieren von Probenbestandteilen, die nicht der Laborprobe zugeführt werden sollen, und das Verjüngen der Feldprobe.

Probenvorbereitung

Im Gegensatz zur Probenaufbereitung wird die Probenvorbereitung in der Regel im Labor durchgeführt. Bei der Probenvorbereitung wird die Laborprobe u. a. getrocknet und so weit zerkleinert und geteilt, dass kleine Teilproben zur Untersuchung bereitgestellt werden können.

Probenvorbehandlung

Die Probenvorbehandlung umfasst die Schritte, die erforderlich sind, um die zu quantifizierenden Stoffe aus der Matrix zu isolieren, also beispielsweise Aufschlüsse und Extraktionsschritte.

Vorwort

Die Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen ITAD e.V. (Düsseldorf) vertritt die Interessen der Betreiber und Eigentümer von thermischen Abfallbehandlungsanlagen (mehr als 90 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 IGAM Interessengemeinschaft der Aufbereiter und Verwerter von Müllverbrennungsschlacken (Berlin) vertritt die Interessen der deutschen Aufbereiter der aus den thermischen Abfallbehandlungsanlagen stammenden Rohschlacken. Die Mitglieder stellen in der Regel HMVA als einen gütegesicherten mineralischen Ersatzbaustoff (MEB) 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. Die in der Abfallrahmenrichtlinie zur Einstufung von Abfällen festgelegten Regeln beziehen sich auf die Einstufung nach CLP-Verordnung (Verordnung (EU) 1272/2008). Die fortlaufende Anpassung der CLP-Verordnung an den Fortschritt von Wissenschaft und Technik bedeutet, dass die Grundlagen dieses Leitfadens nicht statisch sind. Die vorliegende Fassung (V. 2.2) berücksichtigt die Anpassungen der CLP-Verordnung bis einschließlich der 21. Anpassung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt, die am 5. Januar 2024 veröffentlicht wurde.

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. Daraus 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.

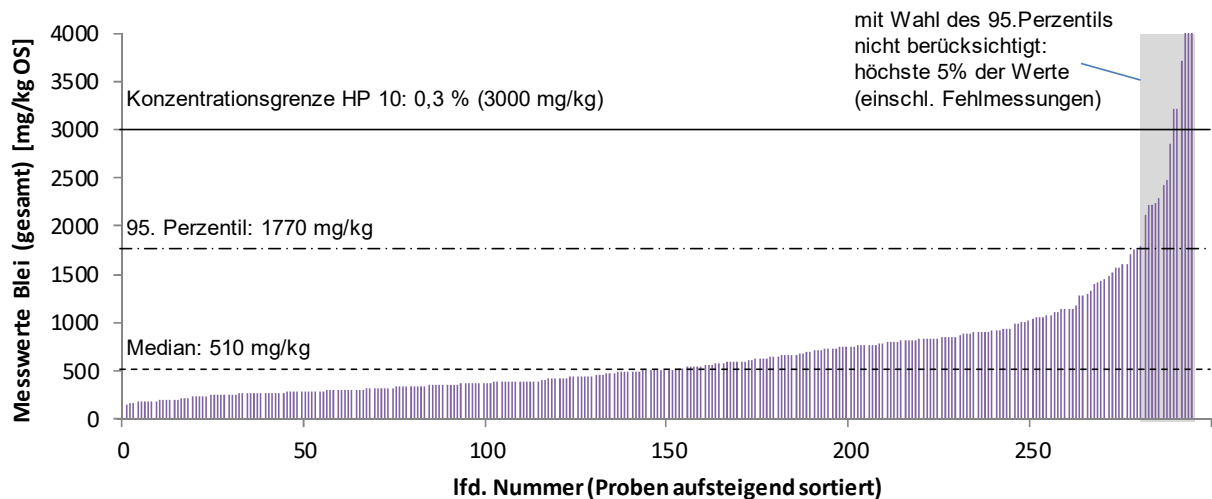


Abbildung 1: Beispiel zur Bedeutung der Auswahl von 95.-Perzentil-Werten zur Beschreibung des Regelfalls
 Hier gezeigt werden überwiegend aus Routinemessungen stammende und dem bifa Umweltinstitut von Anlagenbetreibern übermittelte Messwerte für Blei (gesamt). 95 % der Werte liegen unter 1770 mg/kg (0,17 %). Es ist daher in der Regel nicht zu erwarten, dass Blei die Konzentrationsgrenze von 0,3 % überschreitet und zur Einstufung als gefährlich wegen HP 10 (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 organische 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, Chlordacon, 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 Änderungen der Grundlagen seit Veröffentlichung der Version 2.1 (v. 24.04.2020)

1.3.1 Abfallrecht

Seit Veröffentlichung der Version 2.1 des vorliegenden Praxisleitfadens wurde die Abfallverzeichnisverordnung durch Artikel 1 der Verordnung vom 30. Juni 2020 (BGBl. I S. 1533) dahingehend geändert, dass zur Einstufung nach HP 9 (Infektiös) der Bezug auf das Infektionsschutzgesetz aktualisiert und die Aktualisierung der POP-Verordnung (Verordnung (EU) 2019/1021) berücksichtigt wurden. Beide Änderungen haben keine Auswirkung auf die Einstufung von HVM-Schlacken.

Weder die Abfallrahmenrichtlinie noch das Abfallverzeichnis der EU (Entscheidung 2000/532/EG) wurden nach 2018 geändert, so dass aktuell keine Änderungen des EU-Abfallrechts zu berücksichtigen sind.

1.3.2 Stoffrecht (CLP-Verordnung)

Bei Veröffentlichung der Version 2.1 des Praxisleitfadens war die 14. Anpassung der CLP-Verordnung an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt (14. ATP) in Kraft getreten. Es galten für die Einstufung einiger Stoffe (metallisches Cobalt, Titandioxid in einatembaren Partikeln), die für die Einstufung von HMV-Schlacken relevant sein könnten, noch Übergangsfristen bis September 2021. Diese Stoffe waren in der Version 2.1 deshalb noch nicht vollumfänglich berücksichtigt.

Seither wurden weitere Anpassungen an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt veröffentlicht. Die letzte hier berücksichtigte Anpassung ist die 21. ATP, die im Juli 2023 veröffentlicht wurde.

Weil bei gutem Ausbrand von HMV-Schlacken organische Einzelstoffe bei der abfallrechtlichen Einstufung keine Rolle spielen (s. u.), sind von den neuen Anpassungen an den technischen und wissenschaftlichen Fortschritt nur die Änderungen der harmonisierten Einstufung anorganischer Stoffe hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf die Einstufung von HMV-Schlacken zu betrachten. Diese sind im Einzelnen:

- 15. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2020/1182:
 - Blei (metallisch, nicht massiv): H410
 - Kupfer (metallisch, „granuliert“): H411
- 17. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2021/849:
 - Kupfer-Verbindungen: geänderte und zum Teil neu eingeführte M-Werte
 - Bor-Verbindungen: Wegfall spezifischer Konzentrationsgrenzen
- 18. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2022/692:
 - Ammoniumbromid (H360FD, H362, H336, H372, H319)
 - Bariumborat (H360FD, H332, H301)
 - Tellur (H360Df, H362)
 - Tellurdioxid (H360Df, H362)
 - Vanadiumpentoxid (Carc 1B, H350)
- 19. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2023/1434
 - Zur Bewertung der Reproduktionstoxizität kann eine Additivität von Stoffen gleichartiger Wirkung festgelegt werden
- 20. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2023/1435
 - Bor-Verbindungen: Einführen der Additivität der reproduktionstoxischen Wirkung
- 21. ATP; Delegierte Verordnung (EU) 2024/197
 - Blei (metallisch, massiv): H410; M = 10
 - Blei (metallisch, nicht massiv): H400: M = 10; H410 M = 100
 - Einstufung von Natrium und Kaliumchlorat (akut toxisch, Kat. 3 statt Kat. 4)

Die Auswirkungen der Änderungen auf die Einstufung von HMV-Schlacken werden bei den Gefahrenmerkmalen HP 7, HP 10 und HP 14 dargestellt.

1.4 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 15¹ 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 einstufigsrelevante Infektionsgefahr vorliegen kann.

¹ Anmerkung: Die Prüfung im Verdachtsfall betrifft bei HP 15 die für diese gefährliche Eigenschaft in der Abfallrahmenrichtlinie genannten Gefahrencodes. Hinsichtlich der Bewertung von HP 15 vgl. auch Abschnitt 1.4.3.

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 1.5 getroffen.

1.4.1 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 bei dieser Annahme die für Einzelstoffe bzw. für die (ggf. gewichtete) Summe von Stoffen geltenden Konzentrationsgrenzen unterschritten bleiben, können gefährliche Eigenschaften ausgeschlossen werden und es 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 Hjelm 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 den Untersuchungen von Knorr et al. (1999) auch die Polychlorbenzole (Cl_3 bis Cl_6) und Polychlorphenole (Cl_3 bis Cl_5) 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 einstufigsrelevanten 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. Hjelm, 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 aufbereiteten 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
B	198	401	0,040	191
Ba	1102	2207	0,22	288
Be	1,2	2,3	0,00023	162
Bi	2,1	7,4	0,00074	34
Br	44,7	80,6	0,0081	50
C	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
Co	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
Mo	30,1	80,6	0,0081	533
Na	21379	32121	3,2	234
Ni	185	531	0,053	1696
P	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
Tl	6,7	28,6	0,0029	137
V	41,2	76,3	0,0076	349
Zn	3241	6250	0,63	1697

*: berechnete Werte, nicht entsprechend der Zahl signifikanter Stellen gerundet

Tabelle 2: Gehalte organischer Spurenstoffe im HMV-Schlacken.

Stoff	Dimension	Datensammlung bifa Umweltinstitut			ABANDA (Abfallart 190112)		Literatur		
		Mittel [mg/kg]	95. Perzentil [mg/kg]	Anzahl Werte	80.- Perzentil [mg/kg]	Anzahl Werte	Bereich	(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)

*: 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.

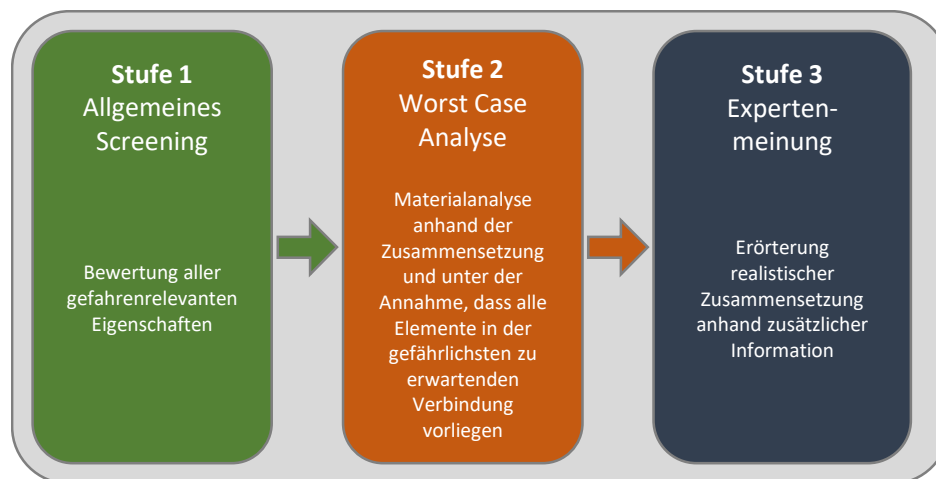


Abbildung 2: Schematische Übersicht des mehrstufigen Ansatzes zur Gefahreneinstufung von Abfällen

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 3 dargestellt.

Maximal mögliche Konzentration

Cu-Gehalt gesamt **0,60 %**

Annahme: gesamtes Cu ist als CuSO₄ gebunden

Maximaler CuSO₄-Gehalt ?

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

CuSO₄: 159,6 g/mol

CuSO₄-Gehalt (maximal):

$$0,60 \% \cdot \frac{159,6}{63,5} = 1,51 \%$$

stöchiometrischer Faktor: 2,51

Gefährlichste Verbindung

stöchiom. Faktor

Cu	63,5 g/mol	
CuO	79,5 g/mol	1,25
CuSO ₄	159,6 g/mol	2,51

Annahme Konzentrationsgrenzwert (KG): 0,1 %

bei 0,08 % Cu → CuO erreicht KG

bei 0,04 % Cu → CuSO₄ erreicht KG

CuSO₄ ist "gefährlicher" als CuO

Abbildung 3: Maximal mögliche Konzentration und „Gefährlichste“ Modellverbindung

Links: Beispiel zur Bestimmung der maximal möglichen CuSO₄-Konzentration (unter der Annahme, dass ausreichend Schwefel 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 CuSO₄ die Konzentrationsgrenze (hier auf 0,1 % gesetzt) bei geringeren Cu-Gehalten erreicht als beim Vorliegen von CuO. CuSO₄ 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.

1.4.2 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):

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

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

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

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

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.

$$[\sum c(H410) * 100 + \sum c(H411) * 10 + \sum c(H412) \geq 25 \%]$$

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.

$$[\sum c(H410) + \sum c(H411) + \sum c(H412) + \sum c(H413) \geq 25 \%]$$

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 Elementen 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 Metall-Legierungen vorliegen und geprüft wurde, dass diese keine Gefahr im Sinne von HP 14 darstellen, kann deren Anteil vom Gesamtgehalt abgezogen werden, weil Metall-Legierungen in massiver Form nicht zur Gefährlichkeit eines Abfalls beitragen (s. o.). Informationen zum Gehalt an Metallen (goL) sind aber nur über eine Probenaufbereitung zu erhalten, die ein gezieltes Abtrennen der Metallpartikel unter Differenzierung der Korngröße erlaubt. Derartige Daten lagen vor Erarbeiten der Version 2.1 dieses Praxisleitfadens nur vereinzelt vor (z.B. [Warncke 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 2021]) 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_3O_4) hat ebenfalls Spinellstruktur. Bei Substitution von Eisen(II)-Ionen des Magnetits durch Kupfer, Zink oder Nickel bilden sich Mischkristalle bzw. „feste Lösungen“, in denen die Fremdionen fest eingebunden sind.

Schwermetalle können durch Substitution auch in die silicatischen Minerale der Melilith- und der Pyroxengruppe aufgenommen werden. Auch in dieser Bindungsform sind sie wegen der Stabilität der Grundstruktur fest eingebunden. Die Einbindung von Schwermetallen in silicatische 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 2023]. 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 [aktuelle Version: UNECE 2021] 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 $L(E)C_{50}$ überschritten wird ([UNECE 2021], Nr. A9.7.5.3.3.2) 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 ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), Zinkoxid (ZnO), Nickelcarbonat (NiCO_3) und Bleicarbonat (PbCO_3), 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_3 , EC-Nr. 222-477-6) und Zinkcarbonat, basisch ($\text{Zn}(x/2+y)\cdot(\text{OH})_x\cdot(\text{CO}_3)_y$, EC-Nr. 257-467-0)) werden miterfasst. Dies ist bei der Bewertung der Ergebnisse gegebenenfalls zu berücksichtigen.

1.4.3 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 Explosioneigenschaften, 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.

1.5 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.

1.5.1 Aktualisierte 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, H₂S, PH₃) 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, HP 2, HP 3, HP 9 und HP 12 sicher ausgeschlossen werden.

Stufe 2: Worst-Case-Betrachtung

Bei den verbleibenden gefahrenrelevanten Eigenschaften lassen sich zwei Gruppen unterscheiden, 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 zusammengefasst². 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.

² Bei der Übernahme der Werte aus der ECN-Studie wurden die Einstufungen überprüft und redaktionelle Fehler bereinigt.

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.

Element	Gehalt [% Masse] (95. Perzentil)	Worst-Case-Stoff			Gefahren- merkmal	Konzen- trations- grenze [%]	Gefahren- index HI
		Formel	stöchiom.- Faktor	Gehalt [%]			
a) gefahrenrelevante Eigenschaften, die anhand der Gehalte von Einzelstoffen ermittelt werden							
HP 5 „zeigt spezifische Zielorgantoxizität“							
Cr	0,075	Na ₂ CrO ₄	3,115	0,234	H372	1	0,23
Ni	0,053	NiSO ₄	2,636	0,140	H372	1	0,14
Mn	0,2	MnSO ₄	2,748	0,550	H373	10	0,05
für HP 5 liegt der Gefahrenindex durchgehend unter dem Wert 1 → nicht einstufungsrelevant							
HP 7* „karzinogen“							
der Gefahrenindex überschreitet bei Blei (als Bleihydrogenarsenat), Nickel (als Nickelsulfat) und Titan (als Titandioxid) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich							
HP 10 „reproduktionstoxisch“							
der Gefahrenindex überschreitet bei Blei den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich							
HP 11 „mutagen“*							
Ni	0,053	NiSO ₄	2,636	0,140	H341	1	0,14
Cd	0,0014	CdSO ₄	1,855	0,003	H340	0,1	0,03
Co	0,0091	CoSO ₄	2,630	0,024	H341	1	0,02
für HP 11 liegt der Gefahrenindex durchgehend unter dem Wert 1 → nicht einstufungsrelevant							
HP 13 „sensibilisierend“							
Ni	0,053	NiSO ₄	2,636	0,140	H341	1	0,14
Co	0,0091	CoSO ₄	2,630	0,024	H341	1	0,02
Se	0,0013	Na ₂ SeO ₃	2,190	0,003	H317	10	0,0003
für HP 13 liegt der Gefahrenindex durchgehend unter dem Wert 1 → nicht einstufungsrelevant							
b) gefahrenrelevante Eigenschaften, die durch Summenbildung ermittelt werden							
HP 4 „reizend (Haut und Augen)“							
der Gefahrenindex überschreitet bei Schwefel (als H ₂ SO ₄) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich							
HP 6* akut toxisch							
der Gefahrenindex überschreitet bei Kupfer (als Cu(OH) ₂) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich							
HP 8 ätzend							
der Gefahrenindex überschreitet bei Natrium (als Na ₂ S) den Wert 1 → in Stufe 2 keine Einstufung möglich							

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

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 (1.5.3) 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 und 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 ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) 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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ als inhalativ akut toxisch, Kategorie 2 (H330) eingestuft Stoff überschritten werden könnte.

Kupfer(II)hydroxid ist in Wasser schwer löslich, hingegen gut löslich in schwachen Säuren. Nach dem in Abschnitt 1.4.2 dargestellte Ansatz zur Unterscheidung von Bindungsformen lässt es sich daher in die Stoffgruppe 2 einordnen. Die Ergebnisse des stoffgruppendifferenzierenden Ansatzes für Kupfer (vgl. Abschnitt 1.5.2) 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 Gesamtgehalt von in der Regel < 0,89 % Cu und einem Anteil von maximal 30 % des chemisch gebundenen Kupfers in der Stoffgruppe 2 (vgl. Abschnitt 1.5.2) 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 % ($0,27 \% \cdot 1,535$) 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 einatembare 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 (Mennige) 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 einatembare Partikel als H351 (Inhalation) eingestuft. Titandioxid wird als Weißpigment eingesetzt, dabei sind in den Produkten Massenanteile von wenigen Prozenten enthalten. Ein wichtiges Problem der Einstufung Titandioxid-haltiger Abfälle ist, dass nur der in einatembaren Partikeln (< 10 µm) enthaltene Titandioxid zur Einstufung beiträgt. Die Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall hat zur

Einstufung Titandioxidhaltiger Abfälle Hinweise gegeben [LAGA, 2003], denen hier sinngemäß gefolgt wird. 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 % OS geschätzt werden. Der weit überwiegende Anteil der Rostasche (>> 95 %) liegt in Korngrößen über 10 µm vor, so dass der Gehalt an Titandioxid in Form einatembare 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 einstufigsrelevanten 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_2S), Zinkchlorid und Kaliumhydrogenfluorid ergeben. Zinkchlorid würde in dem alkalischen Milieu spontan hydrolysieren und kann daher nicht in relevanter Menge vorkommen. Das Vorhandensein von Natriumsulfid in relevanten Mengen 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°C zersetzt. Daher ist B_2O_3 als die stabilste Borverbindung und somit als diejenige anzusehen, die am wahrscheinlichsten vorliegt. Die Bor-konzentrationen 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 Tabelle 3 des Anhangs VI der CLP-Verordnung als reproduktionstoxisch eingestuft. Insofern erübrigt sich hier eine Differenzierung nach Bindungsform mit Ausnahme der metallisch gediegen oder in Legierung vorliegenden Anteile. Auch metallisches Blei ist mit der harmonisierten Einstufung mit dem Gefahrenmerkmal H360 als reproduktionstoxisch eingestuft. Für Blei in massiver Form gilt das seit der 9. Anpassung der CLP-Verordnung an den technischen Fortschritt. Metallisches Blei wird praktisch nur in Legierungen (z.B. in Loten und zerspanbaren Legierungen) eingesetzt. Für diese gilt die Ausnahme der Nr 2.2.4 der AVV soweit sie in massiver Form vorliegen. Weil Blei praktisch nicht Reinform eingesetzt wird, kann zuverlässig ausgeschlossen werden, dass massive Partikel von Rein-Blei in HMV-Schlacken in einstufigsrelevantem Maß auftreten (mehr als ein geringer Bruchteil der Konzentrationsgrenze von 0,3 % bzw. 3 kg/Mg Schlacke).

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.

Neu bei HP 10 zu berücksichtigen sind Ammoniumbromid, Tellur und Tellurdioxid als H360 eingestufte anorganische Stoffe.

Bromide erreichen in HMV-Schlacken typischerweise Konzentrationen bis 0,008 %. Nach Umrechnung mit dem stöchiometrischen Faktor von 1,225 ergeben sich für Ammoniumbromid im Regelfall Konzentrationen bis zu 0,01 %, so dass dieser Stoff nicht zur Einstufung als reproduktionstoxisch führt, wenn nicht stark erhöhte Bromid-Konzentrationen auftreten.

Tellur ist ein selten vorkommendes Element, das in metallischer Form als Legierungsbestandteil (< 1 % Anteil) verwendet wird. Tellurdioxid wird zur Herstellung hochbrechender Gläser verwendet, die zum Beispiel in Lichtleitern eingesetzt werden. Beide Verwendungszwecke lassen nicht erwarten, dass Tellur(-Verbindungen) in Konzentrationen > 0,3 % in HMV-Schlacke auftreten könnten. Dem entsprechend erreichen die in HMV-Schlacken ermittelten Tellur-Konzentrationen im Regelfall Werte bis nur 0,002 % (vgl. Tabelle 1).

Um abzusichern, dass die beiden Elemente nicht zur Gefährlichkeit beitragen, werden Tellur und Bromid als zusätzliche Parameter in den Untersuchungsumfang der Grunduntersuchung aufgenommen.

Trotz der Änderungen der CLP-Verordnung sind HMV-Schlacken daher hinsichtlich HP 10 in der Regel weiterhin als nicht gefährlich anzusehen.

HP 14 (umweltgefährlich)

Zur Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 14 wurde der in Abschnitt 1.4.2 dargestellte Ansatz zur Differenzierung von Stoffgruppen hinsichtlich ihrer Bindungsformen und damit einhergehend hinsichtlich der aquatischen Toxizität entwickelt. Die Ergebnisse werden in Abschnitt 1.5.2 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. Das gilt auch, wenn metallisch gediegen oder in Legierung vorliegendes Blei und Kupfer in nicht-massiver Form (< 1 mm) bei der Bewertung berücksichtigt werden. Diese beiden Elemente gehören zum Untersuchungsumfang der Grunduntersuchung und den Wiederkehrend vorgesehenen Untersuchungen, so dass gut belegt ist, dass die Konzentrationen von metallisch vorliegendem Kupfer und Blei in nicht massiven Partikeln regelmäßig deutlich unter 0,1 % (1000 mg/kg OS) liegen.

Blei in massiver Form wurde mit der 21. Anpassung der CLP-Verordnung an den technischen Fortschritt harmonisiert als aquatisch chronisch toxisch, Kategorie 1 (H410) eingestuft. In Verbindung mit Nr. 2.2.4 des Anhangs der AVV muss in massiver Form vorliegendes metallisches Blei nur dann bei der Einstufung

berücksichtigt werden, wenn es unlegiert vorliegt. Wie beim Gefahrenmerkmal HP 10 ausgeführt, ist aber nicht damit zu rechnen, dass Rein-Blei in Konzentrationen auftritt, die zu einem Überschreiten der Berücksichtigungsgrenze führen könnte.

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 1.4.3 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 Eluatn nicht notwendig.

Bei aufbereiteten HMV-Schlacken wird die gefahrenrelevante Eigenschaft HP 15 als nicht zutreffend angesehen, 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 II-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.

1.5.2 Differenzierung von Stoffgruppen zur Einstufung hinsichtlich HP 6 und HP 14

Mit dem in Abschnitt 1.4.2 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 2 („potenziell H410“)	Stoffgruppe 3 („sicher H410“)
Kupfer	≥ 70 %	< 30 %	≤ 1 %
Zink	≥ 50 %	< 50 %	≤ 0,5 %
Nickel	≥ 60 %	< 40 %	≤ 1 %
Blei	≥ 40 %	< 60 %	≤ 2 %

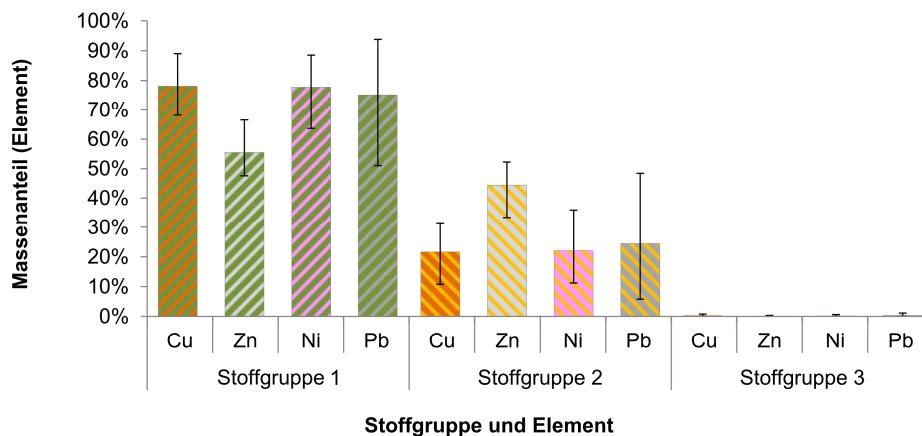


Abbildung 4: Differenzierender Ansatz: Unterteilung der Schwermetalle in Stoffgruppen nach selektiver Extraktion. Höhe der Säule: Mittelwert, Fehlerbalken: 10. Perzentil und 90. Perzentil der Messwerte.

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).

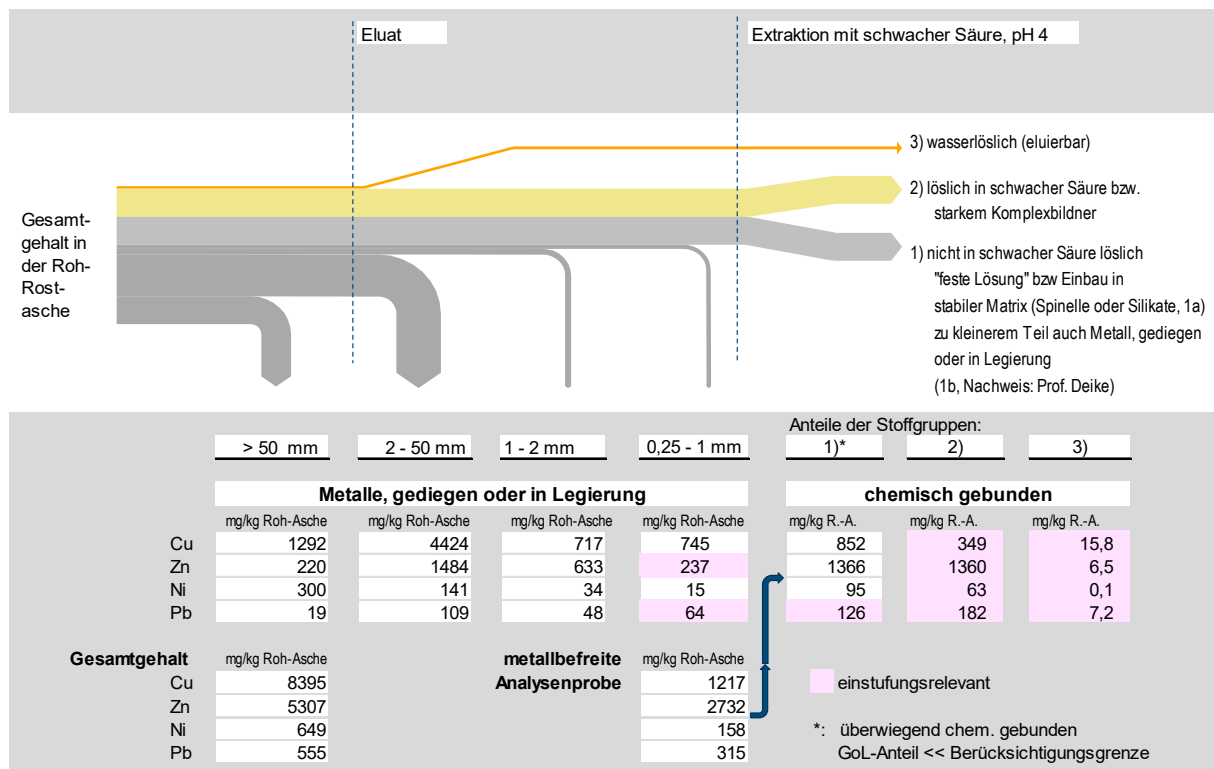


Abbildung 5: Ergebnis der systematischen Abtrennung von gediegen oder in Legierung vorliegenden Metallpartikeln und Differenzierung der Stoffgruppen von Kupfer, Zink, Nickel und Blei am Beispiel einer Probe aus einer Anlage

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

Anlage 3: Auswahl der Modellverbindungen für die Stoffgruppen 1 bis 3							
	Verbindungs- klasse	methodischer Ansatz	Element	Modellsubstanz	EG-Nummer	Einstufungsart	
Stoffgruppe 1:							
	Spinelle, Band- oder Kettensilikate	nicht löslich in schwacher Säure oder starkem Komplexbildner	Cu	(Cu, Fe)Fe ₂ O ₄	266-968-3	CL Reg. Notifiziert	-
			Zn	(Zn, Fe)Fe ₂ O ₄	269-103-8	CL Reg. notifiziert	-
			Ni	(Ni, Fe)Fe ₂ O ₄	273-729-7	CL Reg. notifiziert	-
			Pb	Ca(Pb)FeSi ₂ O ₆ *	-	harmonisiert (Pb)	H410
Stoffgruppe 2:							
	Oxide, Carbonate	nicht / kaum wasserlöslich, löslich in schwacher Säure (pH4)	Cu	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	235-113-6	harmonisiert	H410
			Zn	ZnO**	215-222-5	harmonisiert	H410
			Ni	NiCO ₃	222-068-2	CL Reg. notifiziert	H410
			Pb	PbCO ₃ *	209-943-4	harmonisiert (Pb)	H410
Stoffgruppe 3:							
	lösliche Salze	wässriges Eluat	Cu	CuSO ₄	231-847-6	harmonisiert	H410
			Zn	ZnSO ₄	231-793-3	harmonisiert	H410
			Ni	NiSO ₄	232-104-9	harmonisiert	H410
			Pb	PbCl ₂ *	7758-95-4	harmonisiert (Pb)	H410

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

** : in gealterten Schlacken kommt wegen der Carbonatisierung bei der Alterung Zinkcarbonat als Modellverbindung für Zink der Stoffgruppe 2 in Betracht

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 HVM-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.

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

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

** : berechnet nach $\beta_{\text{Stoffgr.2}} = \beta_{\text{gesamt}} - \beta_{\text{Stoffgr.1}} - \beta_{\text{Stoffgr.3}}$

***: berechnet nach $\beta_{\text{Stoffgr.3}} = \beta_{\text{Eluat}} \cdot \text{Einwaage_Probe} / \text{Volumen_Extraktionsmittel}$

1.5.3 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:

- 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 betrachteten Proben für die Zusammensetzung (N≈1750). Die für die Bewertung von HP 14 relevanten Elemente sind in den vorliegenden Eluatdaten aber vertreten.
- 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 Freisetzungverhalten 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.

1.5.4 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, Chlordacon, 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.

1.6 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 eingegangenen Vorschläge zur harmonisierten Einstufung von Stoffen ausgewertet.

Die vorliegende Version des Praxisleitfadens berücksichtigt die bislang veröffentlichten Anpassungen an den technischen Fortschritt bis einschließlich ATP 20.

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 Einstufungen von Blei bzw. dessen Legierungen in massiver Form und die von Kupfer in granulierter Form. Hier ist eine Übernahme ins Abfallrecht nicht erfolgt.

1.7 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. Die nach Aktualisierung der CLP-Verordnung neu zu berücksichtigenden Elemente Brom (als Ammoniumbromid) und Tellur (elementar und Tellurdioxid) führen nicht zu einer Änderung der Regelvermutung als nicht reproduktionstoxisch.
- 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. Er führt im Regelfall auch bei der durch Aktualisierung der CLP-Verordnung erforderlichen Berücksichtigung von metallischem Blei sowie von metallischem Kupfer (soweit dieses nach CLP-Verordnung als gefährlich eingestuft ist) zu einer Einstufung als nicht gefährlich.
- Bei der Bewertung der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP 6 war schon in der Version 2.1. durch Anpassung der CLP-Verordnung eine Veränderung gegenüber dem Ansatz von ECN erforderlich geworden: Mit ATP 10 wurde Ende 2018 eine harmonisierte Einstufung von Kupfer(II)hydroxid als akut toxische Verbindung der Kategorie 2 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.

Stufe 1	HP 1	Explosiv	ungef.	Allgemeines Screening
	HP 2	Brandfördernd	ungef.	
	HP 3	Entzündbar	ungef.	
	HP 9	Infektiös	ungef.	
	HP 12	Freisetzung eines akut tox. Gases	ungef.	
Stufe 2	HP 5	Zielorgantox./Aspirationsgefahr	ungef.	Worst Case Analyse
	HP 11	Mutagen	ungef.	
	HP 13	Sensibilisierend	ungef.	
Stufe 3	HP 4 Σ	Reizend	ungef.	Detail-untersuchung
	HP 6 Σ	Akute Toxizität	ungef.**	
	HP 7	Karzinogen	ungef.	
	HP 8 Σ	Ätzend	ungef.	
	HP 10	Reproduktionstoxisch	ungef.*	
	HP 14 Σ	Ökotoxisch	ungef.**	
	HP 15	einen anderen Stoff ergebend	ungef.***	

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

ungef. = ungefährlich; das Symbol Σ bezeichnet kumulative Gefahreneigenschaften.

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

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

**** 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*

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.

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. Hjelm, 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: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02000D0532-20150601&qid=1536662588942&from=EN>

EU (2018): Technischer Leitfaden der Kommission zur Einstufung von Abfällen, Bekanntmachung 2018/C 124/01. Online verfügbar: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409\(01\)&qid=1536663071292&from=EN](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018XC0409(01)&qid=1536663071292&from=EN)

EU (2023): 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 vom 07/2023. Online verfügbar: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:02008R1272-20230731>

Hjelm, 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: http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de/cms/WaBoAb_prod/WaBoAb/Vorhaben/LAGA/L_1.13/140701_Abschlussbericht_LFP_1_13_Ketelhut.pdf

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: https://www.laga-online.de/documents/m32_laga-pn-98_1530018041.pdf

LAGA (2021): Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg.): Hinweise zur Einstufung titandioxidhaltiger Abfälle. Online verfügbar: <https://www.laga-online.de/documents/einstufungtio2-haltigeabfaelle-stand-2023-07-07-final-1689671239.pdf>

Nordsieck, H., Wambach, K., Rommel, W. (2018): Hazardous Property HP 14 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 HP 14 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 förbränningsrester som farligt eller icke farligt 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 (2021): Globally harmonized system of classification and labelling of chemicals (GHS), 9th revision. Annex 9: Guidance on hazards to the aquatic environment und Annex 10: Guidance on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media. United Nations, New York und Genf.
Online verfügbar: https://unece.org/sites/default/files/2021-09/GHS_Rev9E_0.pdf
- 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: https://gks-schweinfurt.de/images/pdf2017/197-VDI-WF-FuK-17-Gefaehrliche_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: https://zar.ch/fileadmin/user_upload/Contentdokumente/Oeffentliche_Dokumente/Methodenband_DE.pdf

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 einstufigsrelevanten 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, die den Anforderungen der 17. BImSchV (§5 Absatz 1, Nr 2.) entsprechen müssen. 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 zusammen mit dem Gehalt von nicht legiertem Blei in massiven Partikeln die Konzentrationsgrenze von 0,3 % 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 Prüfmethode-Verordnung (EG) Nr. 440/2008 bzw. anhand anderer international anerkannter Prüfmethode 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 BImSchG 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.**
- **sichergestellt ist, dass organische Stoffe nicht in Konzentrationen auftreten, die zu einer Einstufung als gefährlich führen können. Das ist gegeben, wenn der Ausbrand der Schlacke den Anforderungen der 17. BImSchV entspricht .**

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.

³ 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.

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 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] genügt. 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 enthält 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 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.

Metall-Legierungen in massiver Form tragen nicht zur Gefährlichkeit von Abfällen bei (vgl. Anlage zur AVV Nr. 2.2.4 und [EU 2018a], S. 18). Außer Kupfer und Aluminium finden reine, also nicht legierte Metalle technisch praktisch keine Anwendung, 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 HVM-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), Feld- und Laborproben (mindestens 5) sollte der Probenahmeplan die Mindestvolumina in Abhängigkeit von der Größe des Größtkorns festlegen und eine Vorgabe zum Homogenisieren der Feldproben 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 $5 \cdot 4 = 20$) und die der Feld- 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.

Probenahme von Rohschlacke und Probenahme aufbereiteter Schlacke

Für die zur Abfallcharakterisierung durchzuführende 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 Feldprobe. 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 kann zum Beispiel für eine Probe beim Beladen eines Fahrzeugs so vorgegangen werden, dass 1 bis 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. Bei Anlagen, deren Schlackebunker als Tiefbunker ausgeführt ist, ist das Ausbreiten von Probenteppichen in der Regel mit hohem Aufwand verbunden. Hier hat sich bewährt, die Schlacke bei wenig gefülltem Laderaum von der Ladefläche des LKW zu beproben oder für die Probenahme die Schlacke mit dem Schlackekran in einem Abrollcontainer auszubreiten. Wenn der Schlackekran mit einem Zweischalengreifer ausgestattet ist, ist ein Zugriff zur Beprobung der Schlacke in vielen Fällen auch am Greifer des Schlackekrans gut möglich. Dabei müssen für jede Mischprobe 4 x definierte Bereiche (z.B. 30 x 30 cm) von beiden Querseiten des Greifers zunächst von Schrottstücken > 120 mm befreit und dann je eine Einzelprobe bis in 30 cm Tiefe entnommen werden. Dazu muss nach Entnahme eines Schaufelinhalts das umgebende Material abgeräumt werden, damit es nicht nachrutschen kann.

Die Probenahme muss fotografisch dokumentiert werden

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 werden Körner > 50 mm abgetrennt (Sieb oder Rechen), in die Fraktionen Fe-Schrott, NE-Metalle, Unverbranntes, Inertes und Schlacke sortiert und die Gewichte der Sortierfraktionen protokolliert. Schlackebrocken > 50 mm enthalten meist einen Kern aus Eisenschrott. Sie werden zerschlagen (< 1-2 cm, Verluste vermeiden!) und vor dem Teilen der Fraktion < 50 mm zugemischt. Die grob entschrottete Feldprobe wird durch Aufkegeln und Vierteln oder durch

fraktionierendes Schaufeln geteilt. Das Volumen der Laborproben muss je mindestens 10 l betragen. Wenn das Abtrennen der Körner > 50 mm nicht vor Ort möglich ist, muss das im Probenahmeprotokoll vermerkt und das Volumen der Laborprobe auf 20 l erhöht werden.

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

Zur abfallrechtlichen Einstufung ist es nicht erforderlich, den oben genannten Probenumfang zu überschreiten.

Wenn eine Bestimmung des Gehaltes an Eisenschrott und an NE-Metallen mit Korngrößen größer als etwa 5 mm 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 nur dann 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 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 der Feinfraktion der Schlacke zugemischt. Zum Teilen wird die Fraktion < 50 mm mit einem Teilungskreuz oder durch fraktionierendes Schaufeln halbiert (Volumen der Laborprobe: 20 l).

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.

Wenn es nicht möglich war, Körner > 50 mm bei der Probenahme abzutrennen und zu charakterisieren, muss dieser Schritt an der auf 20 l vergrößerten Laborprobe nachgeholt werden, bevor die Probe weiter in Rückstellprobe und Teilproben zur Aufbereitung und zum Herstellen des Eluats geteilt wird.

Die Rückstellproben (ca. 5 l) müssen durch Trocknen stabilisiert werden.

Bei der Probenaufbereitung wird die Zerkleinerung 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 in der Praxis nicht zur Gefährlichkeit bei. Metallpartikel, die unkontrolliert in die Analysenprobe gelangen und Abrieb von Metallpartikeln 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 $1\text{mm} > x > 0,25$ 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 Materialien separat für jede Teilungsstufe charakterisiert und gewogen werden,
- Partikel von Metallen_{goL} in der Korngrößenklasse $1\text{ mm} > x > 0,25\text{ mm}$ zur Analyse bereitgestellt werden,
- kein mineralisches Überkorn $> 0,25\text{ mm}$ 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 $> 1\text{ mm}$ (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 einstufigsrelevanten 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 HP 14: 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 0).

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 einstufigsrelevanten Elemente
in Spalte 8 fett gesetzte Werte beziehen sich auf Konzentrationsgrenzen, die übrigen auf Berücksichtigungsgrenzen

Element	kritische gefährliche Eigenschaft	sonstige gefährliche Eigenschaften	Berücksichtigungsgrenze [% OS]	Konzentrationsgrenze [% OS]	kritische Modellverbindung	stöchiometrischer Faktor (Masse Verbindung / Masse Element)	Höchstwert des Elements (in der genannten Bindungsform) [% OS]	95. Perzentil der Analyseergebnisse europäischer HMVA (nicht differenziert) [%]
Ag	HP 14	HP 8	0,1		AgNO ₃	1,575	0,064	0,0047
As	HP 7	HP 5, HP 6, HP 10	0,1 (bei HP 6)	0,1	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	6,002	0,017	0,0038
B	HP 10			0,3	B ₂ O ₃	3,220	0,093	0,04
Ba	HP 6		1	22,5	BaCl ₂	1,516	0,660	0,22
Be	HP 7			0,1	BeO	2,776	0,036	0,00023
Br	HP 10			0,3	NH ₄ Br	1,225	0,245	0,0081
Ca	HP 4		1		Ca(OH) ₂	1,848	-*	19
Cd	HP 7	HP 6, HP 11	0,1	0,1	CdSO ₄	1,855	0,054	0,0014
Co	HP 7	HP 10		0,1	Co(NO ₃) ₂	3,104	0,032	0,0091
Cr(VI)	HP 7	HP 10		0,1	PbCrO ₄	6,216	0,016	0,00008
	HP 6		0,1		Na ₂ CrO ₄	3,115	0,032	0,00008
Cu	HP 14		0,1		CuSO ₄ (Stoffgruppe 3)	2,512	0,040	**
	HP 14		0,1		Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃ (Stoffgruppe 2)	1,740	0,057	
	HP 6		0,1		Cu(OH) ₂ (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.	1	0,1	0,00073
	HP 11	HP 4	1	1	HgCl ₂	1,398	0,715	0,00073
K	HP 4		1		KOH	1,435	-*	1,2
Mn	HP 6		1		MnO ₂	1,582	0,632	0,2
	HP 14	HP 5	1		MnSO ₄	2,748	0,364	0,2
Mo	HP 7			1	MoO ₃	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 ₄ (Stoffgruppe 3)	2,636	0,038	**
	HP 7	HP 14, HP 10	0,1	0,1	NiCO ₃ (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 einstufigsrelevanten Elemente (Fortsetzung)

Element	kritische gefährliche Eigenschaft	sonstige gefährliche Eigenschaften	Konzentrationsgrenze [% OS]	Berücksichtigungsgrenze [% OS]	kritische Modellverbindung	stöchiometrischer Faktor (Masse Verbindung / Masse Element)	Höchstwert des Elements (in der genannten Bindungsform) [% OS]	95. Perzentil der Analyseergebnisse europäischer HMVA (nicht differenziert) [%]
Sb	HP 6			0,1	SbF ₃	1,468	0,068	0,016
	HP 7		1		Sb ₂ O ₃	1,197	0,84	0,016
Se	HP 7		0,1		NiSeO ₄	2,554	0,039	0,0013
	HP 6			0,1	Na ₂ SeO ₃	2,190	0,046	
Te	HP 10				Te	1	0,3	0,0022
Ti	HP 7		1	0,1	TiO ₂ (einatembar)	1,668	0,600	*****
Tl	HP 6			0,1	Tl ₂ SO ₄	1,235	0,081	0,0029
V	HP 5	HP 11	1		V ₂ O ₅	1,785	0,560	0,0076
Zn	HP 14	HP 6		0,1	ZnSO ₄ (Stoffgruppe 3)	2,479	0,040	**
	HP 14			0,1	ZnO (Stoffgruppe 2)	1,245	0,080	

*: Bewertung erfolgt nicht nach Konzentration des Elements, sondern nach Betrachtung der Stufe 3 (s. Teil 1, Abschnitt 0)

**: Die Sammlung von Analyseergebnissen 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.

***: 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.

****: 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.

*****: der 95.Perzentilwert für Titan übersteigt mit 0,66 % den Höchstwert des Elements. Der Höchstwert gilt nur für den Fall, in dem das gesamte Titan als Titandioxid in einatembarer Form (< 10 µm) vorliegt. Der weit überwiegende Anteil der Rostasche (> 95 %) liegt in Korngrößen über 10 µm vor, so dass der Gehalt an Titandioxid in Form einatembarer Partikel auch bei Überschreitung des Höchstwerts des Elements zuverlässig unter der Konzentrationsgrenze von 1 % liegt,

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 Originalsubstanz			
Trockenrückstand	85,7 % OS	85,7 %	85,7 %
Feuchte	14,3 % OS	14,3 %	14,3 %
Aussortiert > 50 mm (vor Trocknen)	3,1 % OS	3,1 %	3,1 %
Bezug auf den jeweiligen Stand der Aufbereitung			
Aussortiert 50 > x > 2 mm	10,5 % TS	8,6 %	8,6 %
Aussortiert 2 > x > 0,25 mm	1,33 % TS	0,98 %	0,98 %
Konzentrationen (überwiegend) chemisch gebundener Elemente (= Elementkonzentration in der weitestgehend von Metallen (goL) befreiten Probe)			
Bezug auf TS der aufbereiteten Analysenprobe [mg/kg TS (AP)]		[mg/kg TS (OS)]	
Ag	< 40	< 30	< 0,003 %
As	< 40	< 30	< 0,003 %
B	278	203	0,020 %
Ba	1330	970	0,097 %
Be	40	29	0,003 %
Br	110	81	0,008 %
Ca	53900	39316	3,932 %
Cd	< 40	< 30	< 0,003 %
Co	90	66	0,007 %
Cr(VI)	< 3	< 2	< 0,0002 %
Cu	1400	1021	0,102 %
F	< 100	< 80	< 0,008 %
Fe	41500	30271	3,027 %
Hg	< 40	< 30	< 0,003 %
Mn	1440	1050	0,105 %
Mo	< 40	< 30	< 0,003 %
Ni	228	166	0,017 %
Pb	390	284	0,028 %
Sb	< 40	< 30	< 0,003 %
Se	< 40	< 30	< 0,003 %
Sn	74	54	0,005 %
Te	< 40	< 30	< 0,003 %
Ti	3394	2476	0,248 %
Tl	< 40	< 30	< 0,003 %
V	< 40	< 30	< 0,003 %
Zn	4330	3158	0,316 %
Eluat (Bezug: Wasserphase)			
	[mg/l Eluat]	wasserlöslicher Anteil	
Cu	1,585	15,9	0,0016 %
Zn	0,637	6,4	0,0006 %
Ni	< 0,01	< 0,10	< 0,00001 %
Pb	0,713	7,1	0,0007 %
Metalle_goL < 1 mm (Bezug: getrocknete und gebrochene Probe)			
Cu_goL < 1 mm	333	243	0,024 %
Zn_goL < 1 mm	726	530	0,053 %
Ni_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 (Massenanteil des Elements in der Originalsubstanz)				
		Probe 1	Probe2	Probe3	Probe4	Probe5
Cu (Mindestanteil der Stoffgruppe 1: 70 %)						
<i>Cu_gesamt (metallbefreite Probe)</i>		0,102 %	0,135 %	0,125 %	0,114 %	0,105 %
Cu Stoffgruppe 1	(Cu,Fe) ₂ Fe ₃ O ₄	0,071 %	0,094 %	0,088 %	0,079 %	0,073 %
Cu Stoffgruppe 2	Cu(OH) ₂ CO ₃	0,029 %	0,039 %	0,036 %	0,032 %	0,030 %
Cu Stoffgruppe 3	CuSO ₄	0,0016 %	0,0014 %	0,0014 %	0,0016 %	0,0019 %
Zn (Mindestanteil der Stoffgruppe 1: 50 %)						
<i>Zn_gesamt (metallbefreite Probe)</i>		0,316 %	0,306 %	0,312 %	0,277 %	0,274 %
Zn Stoffgruppe 1	(Zn,Fe) ₂ Fe ₃ O ₄	0,158 %	0,153 %	0,156 %	0,139 %	0,137 %
Zn Stoffgruppe 2	ZnO	0,158 %	0,153 %	0,156 %	0,138 %	0,137 %
Zn Stoffgruppe 3	ZnSO ₄	0,0006 %	0,0007 %	0,0006 %	0,0006 %	0,0006 %
Ni (Mindestanteil der Stoffgruppe 1: 60 %)						
<i>Ni_gesamt (metallbefreite Probe)</i>		0,017 %	0,011 %	0,038 %	0,010 %	0,011 %
Ni Stoffgruppe 1	(Ni, Fe) ₂ Fe ₃ O ₄	0,010 %	0,006 %	0,023 %	0,006 %	0,006 %
Ni Stoffgruppe 2	NiCO ₃	0,007 %	0,004 %	0,015 %	0,004 %	0,004 %
Ni Stoffgruppe 3	NiSO ₄	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %	< 0,00001 %
Pb (Mindestanteil der Stoffgruppe 1: 40 %)						
<i>Pb_gesamt (metallbefreite Probe)</i>		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 ₃)	0,016 %	0,028 %	0,017 %	0,016 %	0,015 %
Pb Stoffgruppe 3	(PbCl ₂)	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 (vgl. Teil 1, Abschnitt 1.4.2). Im Zuge der Weiterentwicklung des Praxisleitfadens wird die zugrunde liegende Datenbasis ausgeweitet.

Tabelle 10: Beispielrechnungen zur Einstufung

Element	gefahren- relevante Eigen- schaft	Modell- ver- bindung	Code	Berücks.- grenze (Stoff)	Konz.- grenze (Stoff)	Stöchio- metr. Faktor	Berücks.- grenze Element (in der genannten Modell- verbindung)	Konzen- trations- grenze Element (in der genannten Modell- verbindung)	Konzentration des Elements [% OS El.]					Gefahrenindex (HI) HP-Kriterium ist nicht erfüllt, wenn HI < 1				
				[% OS]	[% OS]		[% OS El.]	[% OS El.]	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
HP 5, spezifische Zielorgan-Toxizität (STOT)/Aspirationsgefahr																		
Ni*	HP 5	NiSO ₄	H372	-	1 %	2,636	-	0,379 %	0,017%	0,011%	0,030%	0,010%	0,011%	0,044	0,029	0,079	0,026	0,029
Mn	HP 5	MnSO ₄	H373	-	10 %	2,748	-	3,639 %	0,105%	0,105%	0,104%	0,102%	0,102%	0,029	0,029	0,029	0,028	0,028
V	HP 5	V ₂ O ₅	H372	-	1 %	1,785	-	0,560 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
HP 6, akute Toxizität																		
Ba	HP 6	BaCl ₂	H301	0,1 %	5 %	1,516	0,066 %	3,298 %	0,097%	0,111%	0,111%	0,123%	0,123%	0,029	0,034	0,034	0,037	0,037
Cr(VI)	HP 6	Na ₂ CrO ₄	H330 (Kat. 2)	0,1 %	0,5 %	3,115	0,032 %	0,161 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Cu Stoffgr. 2	HP 6	Cu(OH) ₂	H330 (Kat. 2)	0,1 %	0,5 %	1,535	0,065 %	0,326 %	0,029%	0,039%	0,036%	0,032%	0,030%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
F	HP 6	KF	H301	0,1 %	5 %	3,058	0,033 %	1,635 %	<0,008%	<0,008%	<0,008%	<0,008%	<0,008%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Hg	HP 6	-	H310 (Kat. 1)	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Mn	HP 6	MnO ₂	H332	1 %	22,5 %	1,582	0,632 %	14,22 %	0,105%	0,105%	0,104%	0,102%	0,102%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Se	HP 6	Na ₂ SeO ₃	H300 (Kat 2)	0,1 %	0,25 %	2,190	0,046 %	0,114 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Tl	HP 6	-	H300 (Kat 2)	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 6	ZnSO ₄	H302	1,0 %	25 %	2,470	0,405 %	10,12 %	0,316%	0,306%	0,312%	0,277%	0,274%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Summe (=Gefahrenindex zur Bewertung von HP 6, vereinfacht, weil Wirkungsgruppen nicht unterschieden werden)																		
HI (HP 6), vereinfacht														0,029	0,034	0,034	0,037	0,037

„< Bgr.“: Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen

*: Gesamtgehalt von Nickel als NiSO₄ berücksichtigt

Tabelle 10: Beispielrechnungen zur Einstufung (Fortsetzung)

Element	gefahren- relevante Eigen- schaft	Modell- ver- bindung	Code	Berücks.- grenze (Stoff)	Konz.- grenze (Stoff)	Stöchio- metr. Faktor	Berücks.- grenze Element (in der genannten Modell- verbindung)	Konz.- grenze Element (in der genannten Modell- verbindung)	Konzentration des Elements [% OS El.]					Gefahrenindex (HI) HP-Kriterium ist nicht erfüllt, wenn HI < 1				
				[% OS]	[% OS]		[% OS El.]	[% OS El.]	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
HP 7 karzinogen																		
As	HP 7	PbHAsO ₄	H350	-	0,1 %	6,002	-	0,017 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,180	0,180	0,180	0,180	0,180
Be	HP 7	-	H350i	-	0,1 %	1	-	0,1 %	0,003%	0,002%	0,002%	0,002%	0,002%	0,030	0,020	0,020	0,020	0,020
Cd	HP 7	CdSO ₄	H350	-	0,1 %	1,855	-	0,054 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,056	0,056	0,056	0,056	0,056
Co	HP 7	Co(NO ₃) ₂	H350	-	0,1 %	3,104	-	0,032 %	0,007%	0,008%	0,003%	0,003%	0,003%	0,205	0,248	0,093	0,093	0,093
Cr(VI)	HP 7	-	H350i	-	0,1 %	1	-	0,1 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Mo	HP 7	MoO ₃	H351	-	1 %	1,500	-	0,667 %	0,003%	0,003%	0,003%	0,003%	0,003%	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Ni*	HP 7	NiSO ₄	H350i	-	0,1 %	2,636	-	0,038 %	0,017%	0,011%	0,030%	0,010%	0,011%	0,438	0,290	0,791	0,264	0,290
Sb	HP 7	Sb ₂ O ₃	H351	-	1 %	1,197	-	0,835 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004
Se	HP 7	NiSeO ₃	H350i	-	0,1 %	2,351	-	0,043 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,077	0,077	0,077	0,077	0,077
Ti**	HP 7	TiO ₂	H351i	-	1 %	1,668	-	0,600 %	0,246%	0,263%	0,267%	0,277%	0,289%	<<0,41	<<0,44	<<0,45	<<0,46	<<0,48
HP 10 reproduktionstoxisch																		
As	HP 10	PbHAsO ₄	H360	-	0,3 %	6,002	-	0,050 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
B	HP 10	B ₂ O ₃	H360	-	0,3 %	3,220	-	0,093 %	0,020%	0,021%	0,023%	0,023%	0,024%	0,218	0,225	0,247	0,247	0,258
Br	HP 10	NH ₄ Br	H360	-	0,3 %	1,225	-	0,245 %	0,008%	0,005%	0,007%	0,006%	0,005%	0,033	0,020	0,027	0,026	0,020
Pb***	HP 10	-	H360	-	0,3 %	1	-	0,3 %	0,028%	0,048%	0,029%	0,028%	0,026%	0,095	0,160	0,097	0,093	0,087
Te	HP 10	TeO ₂	H360	-	0,3 %	1,251	-	0,240 %	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	<0,003%	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013

„< Bgr.“: Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen

*: Bei Nickel wurde hier der Gesamtgehalt als NiSO₄ berücksichtigt. Bei hohen Nickel-Gehalten müssen Stoffgruppen unterschieden werden.

**: einzige karzinogen eingestufte Titan-Verbindung ist Titandioxid in einatembare Form, d.h. < 10 µm). Die hier zur Information dargestellten Werte beziehen sich auf den Gesamtgehalt an Titan, sie berücksichtigen nicht den Gehalt in einatembare Form, der anhand der Korngrößenverteilung von HMV-Schlacken auf unter 1% des Gesamtgehalts geschätzt werden kann.

***: Modellverbindungen für Blei nur als Beispiel, weil Bleiverbindungen aufgrund einer allgemeinen harmonisierten Einstufung mit H410 eingestuft sind

Tabelle 10: Beispielrechnungen zur Einstufung (Fortsetzung)

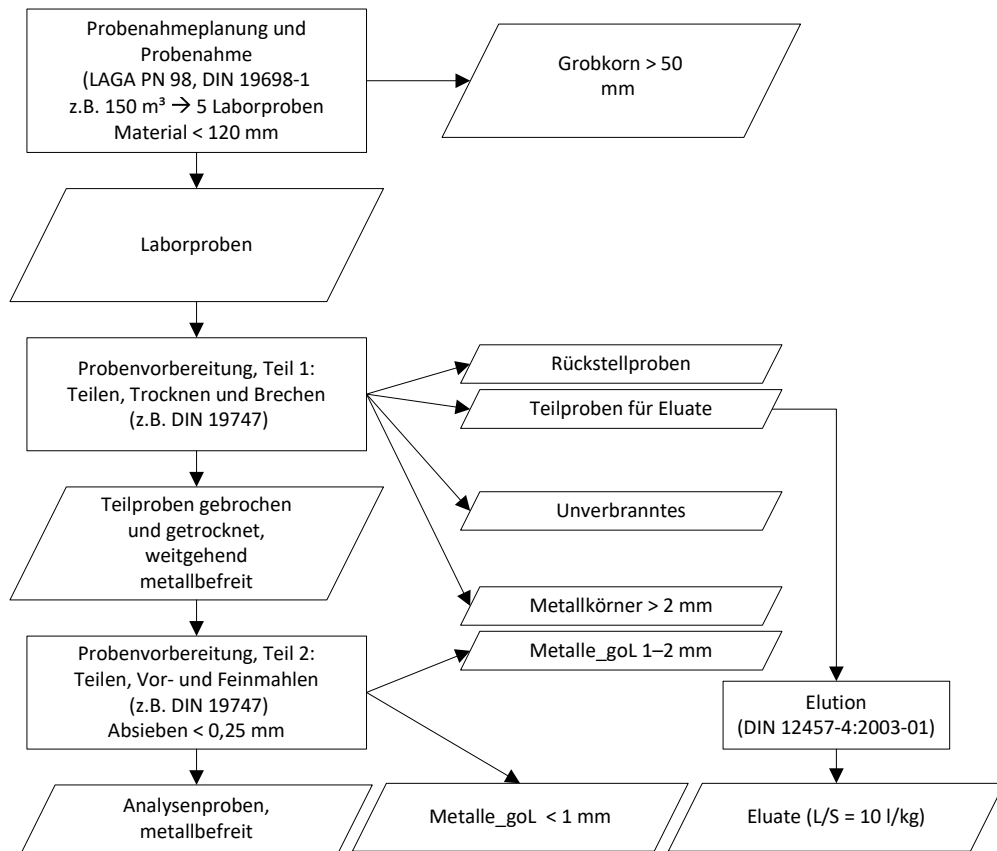
Element	gefahren- relevante Eigen- schaft	Modell- verbindg.	Ge- fahren code	Berücks.- grenze	Konz.- grenze	Stöchio- metr. Faktor	Berücks.- grenze Element (in der genannten Modellver- bindung)	Konz.- grenze Element (in der genannten Modell- verbindung)	Konzentration des Elements [% OS El.]					Gefahrenindex (HI) HP-Kriterium ist nicht erfüllt, wenn HI < 1				
				[% OS]	[% OS]		[% OS El.]	[% OS El.]	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
HP 14 ökotoxisch																		
Stoffgruppe 0 (Metalle gediegen oder in Legierung, nicht massiver Anteil, d. h. < 1 mm)																		
Cu	HP 14	-	H411	1 %	2,5 %	1	1 %	2,5 %	0,024%	0,029%	0,022%	0,051%	0,026%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Pb	HP 14	-	H410	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	0,003%	0,009%	0,008%	0,006%	0,007%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 14	-	H410	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	0,053%	0,067%	0,059%	0,057%	0,058%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgruppe 1 (chemisch fest gebunden, „nicht H410“ außer Blei wg. harmonisierter Einstufung)																		
Pb***	HP 14	-	H410	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	0,011 %	0,019 %	0,012 %	0,011 %	0,010 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgruppe 2 („potenziell H410“, in schwacher Säure lösl. wie Carbonate, Oxide etc.)																		
Cu	HP 14	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	H410	0,1 %	0,25 %	1,740	0,057 %	0,144 %	0,029 %	0,039 %	0,036 %	0,033 %	0,030 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 14	ZnO	H410	0,1 %	0,25 %	1,245	0,080 %	0,201 %	0,158 %	0,153 %	0,156 %	0,138 %	0,137 %	0,787	0,762	0,777	0,687	0,682
Ni	HP 14	NiCO ₃	H410	0,1 %	0,25 %	2,022	0,049 %	0,124 %	0,007 %	0,004 %	0,012 %	0,004 %	0,004 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Pb***	HP 14	-	H410	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	0,016 %	0,028 %	0,017 %	0,016 %	0,015 %	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Stoffgruppe 3 (wasserlösliche Verbindungen, H410)																		
Cu	HP 14	CuSO ₄	H410	0,1 %	0,25 %	2,512	0,040 %	0,100 %	0,0016%	0,0014%	0,0014%	0,0016%	0,0019%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Zn	HP 14	ZnSO ₄	H410	0,1 %	0,25 %	2,470	0,040 %	0,101 %	0,0006%	0,0007%	0,0006%	0,0006%	0,0006%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Ni	HP 14	NiSO ₄	H410	0,1 %	0,25 %	2,636	0,038 %	0,095 %	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	<0,001%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Pb***	HP 14	-	H410	0,1 %	0,25 %	1	0,1 %	0,25 %	0,0007%	0,0007%	0,0008%	0,0007%	0,0007%	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.	< Bgr.
Summe (=Gefahrenindex zur Bewertung von HP 14)																		
HI (HP 14)														0,787	0,762	0,777	0,687	0,682

„< Bgr.“: Wert unter der Berücksichtigungsgrenze, wird bei der Summenbildung nicht einbezogen

***: Modellverbindungen für Blei nur als Beispiel, weil Bleiverbindungen aufgrund einer allgemeinen harmonisierten Einstufung mit H410 eingestuft sind

Anhang 1: Ablaufschemata

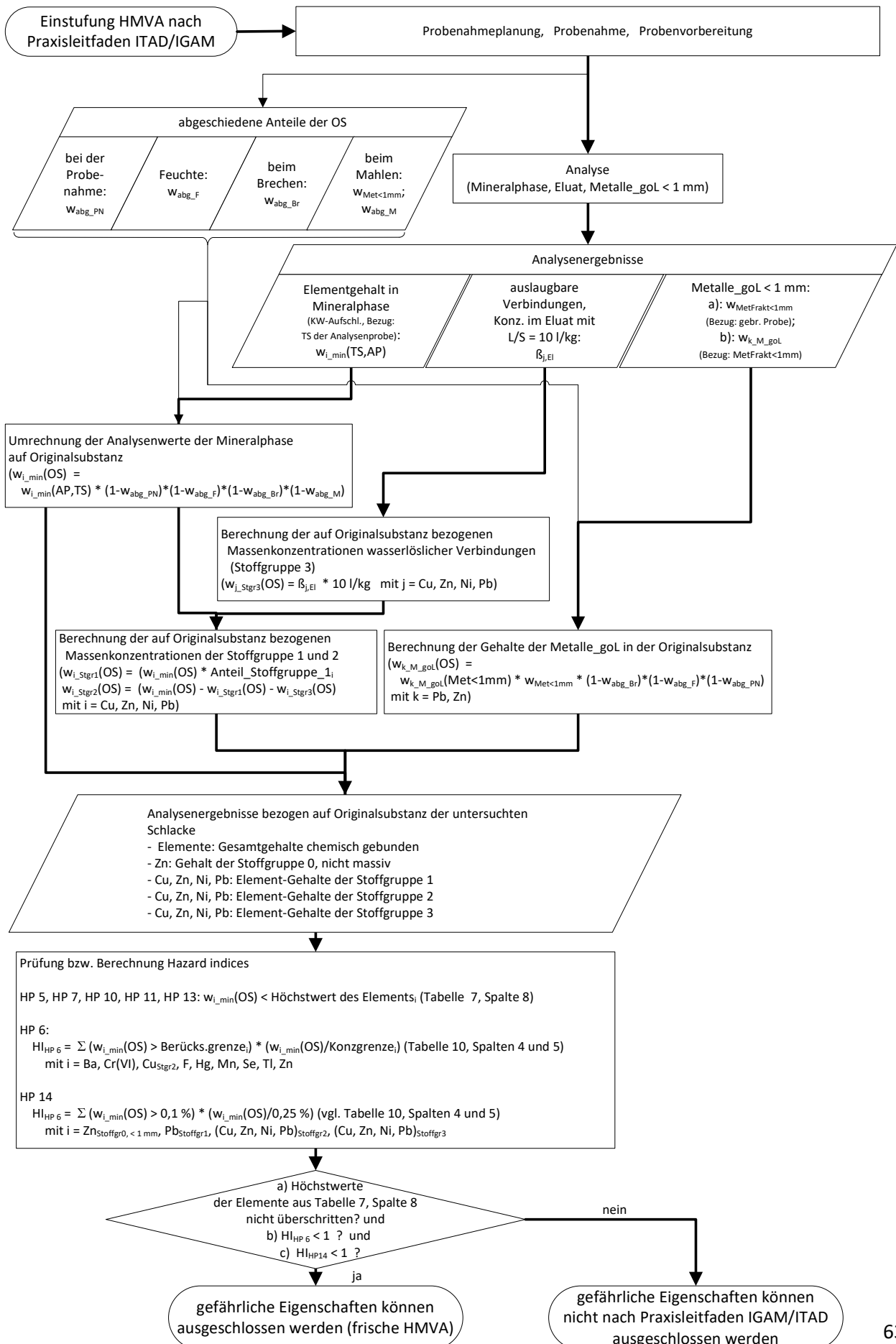
Ablaufschema Probenahme und Probenvorbereitung



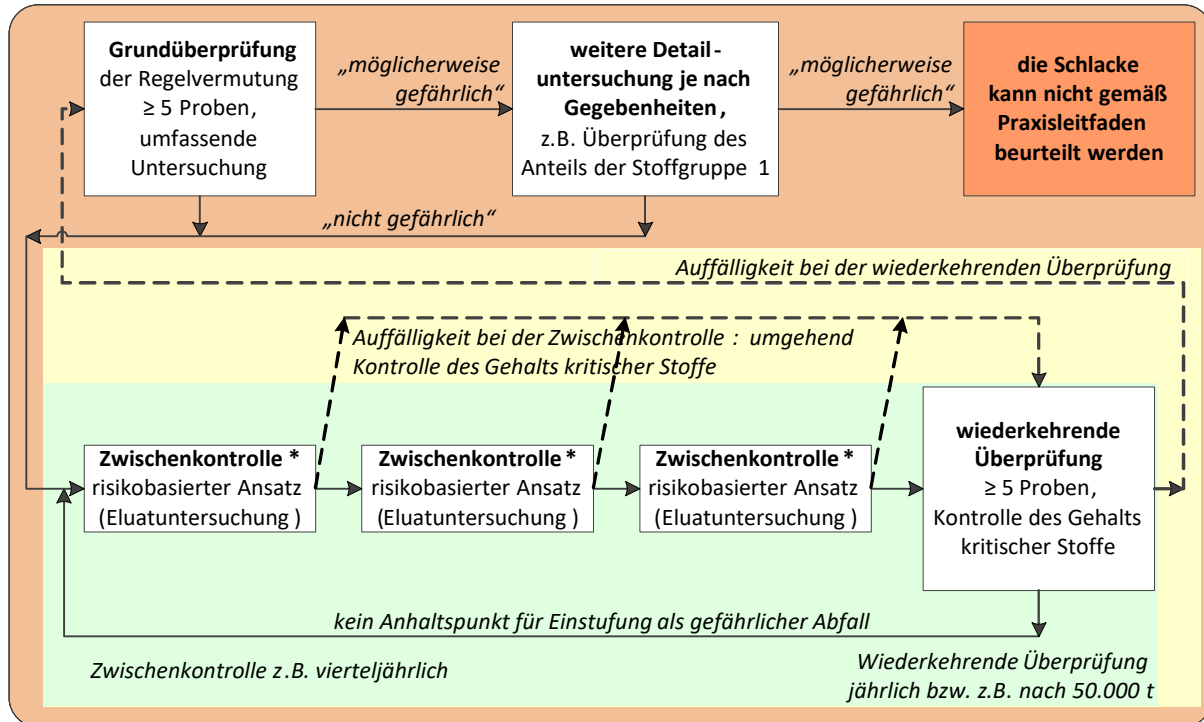
Legende:



Ablaufschema Analyse und Auswertung



Vorschlag zur Überprüfung der Regelvermutung als nicht gefährlicher Abfall



* Alternativ zum risikobasierten Ansatz: Kontrolle des Gehalts chemisch gebundener Schwermetalle

Vorschlag für Untersuchungsumfänge:

	Grund- überprüfung (umfassende Untersuchung)	Zwischenkontrolle		wiederkehrende Untersuchung (Gehalt kritischer Stoffe)
		risikobasierter Ansatz	Gehalt chem. gebundener Schwermetalle*	
qualifizierte Probenahme (< 120 mm)	X	X	X	X
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, Ni, Pb, Zn	X	-	X	X
Untersuchung der metallbefreiten Probe auf As, Ag, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Co, Cr (VI), F, Fe, Hg, Mn, Mo, Na, K, Sb, Se, Sn, Te, Ti, Tl, V	X	-	-	-
Metalle_goL < 1 mm: Bestimmung von Cu, Ni, Pb, Zn	X	-	-	X
Eluat der frischen Gesamtprobe: Bestimmung von Cu, Ni, Pb, Zn, (Na, K)**	X	X	-	X
Bewertung: Ansatz von Minimalanteilen der Stoffgruppe 1	X	-	-	X
Bewertung anhand von Höchstwerten	-	X	X	-

*: alternativ zum risikobasierten Ansatz

**.: Bestimmung von Na und K im Eluat zum Prüfen HP 4 bei hohen pH-Werten

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

A) Allgemeine 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 / Probenbezeichnung:
- 4 Datum / Uhrzeit (Beginn / Ende)
- 5 Probenehmer / Firma:
- 6 Anwesende Personen:
- 7 Herkunft des Abfalls (sofern von 1 abweichend):
- 8 Vermutete Schadstoffe / Gefährdungen: Schwermetalle
- 9 Untersuchungsstelle / Labor:

B) Gegebenheiten vor Ort

- 10 Abfallart: HMV-Schlacke ☐ frisch (< 1 Woche alt)
☐ gealtert
- 11 Form der Lagerung / Gesamtvolumen: ☐ Produktstrom ☐ Haufwerk, Form:
 bei Haufwerken: Höhe / Breite / Länge: Volumen:
- 12 Alterungs- bzw. Lagerungsdauer:
- 13 Einflüsse auf den Abfall (z.B. Witterung, Niederschläge):
- Art des Probenahmeorts: ☐ Lagerplatz ☐ Halle .. ☐
- Untergrund: ☐ nicht versiegelt ☐ Asphalt/Beton ☐

- 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:
- 20 Vor-Ort Untersuchungen?
- 21 Beobachtungen bei der Probenahme, Abweichung vom PN-Plan:
.....
.....
- 22 Topografische Karte als Anhang? ☐ Ja ☐ Nein
- 23 Lageskizze:

Ggf. bitte Fotodokumentation anfügen!

- 24 Ort: Unterschrift Probenehmer:
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 kg, Größtkorn 50 mm) werden gewogen und durch fraktionierendes Schaukeln 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 der lufttrockenen Probe werden aufgelockert und die gesamte Probe (portionsweise) mit einem Siebturm aus Handsieben 8 mm, 4 mm und 2 mm Maschenweite kurz vorgesiebt. Bei jeder der folgenden Siebungen des Brechguts anfallendes Grobkorn ($8\text{ mm} > x > 4\text{ mm}$), Mittelkorn ($4\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$) und Feinkorn ($< 2\text{ mm}$) werden mit den entsprechenden Siebschnitten des Vorseibens vereinigt

Überkorn > 8 mm (Brechen, grob):

Zunächst wird Eisenschrott mit einem Handmagneten ausgesondert. Das mit dem Handmagneten abgetrennte Material soll keine Schlacke enthalten und wird deshalb ggf. durch Brechen in metallisches Eisen (gediegen oder in Legierung) und anhaftende Schlacke getrennt. Die Schlackebestandteile werden wieder der Probe zugeführt. 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 Nicht-eisen-Metallkörner > 8 mm werden vereinigt und gewogen.

Brechen des Grobkorns $8\text{ mm} > x > 4\text{ mm}$ (Brechen mittel)

Aus den vereinigten Siebschnitten $> 4\text{ mm}$ werden Eisenschrott-Partikel mittels Magneten separiert. Von den magnetischen Fraktionen werden mineralische Bestandteile abgetrennt (Brecher!) und zusammen mit dem Korn $8\text{ mm} > x > 4\text{ mm}$ 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. $6,3\text{ mm}$, 4 mm , 2 mm , kurzes Sieben von Hand).

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

Feinbrechen des Mittelkorns $4\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$

Aus den vereinigten Siebschnitten $> 4\text{ mm}$ werden Eisenschrott-Partikel mittels Magneten separiert. Von den magnetischen Fraktionen werden mineralische Bestandteile abgetrennt und zusammen mit dem Korn $4\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$ 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 , $3,15\text{ mm}$ und 2 mm) und die Metallpartikel $> 4\text{ mm}$ abgetrennt. Der mineralische Anteil des Überkorns $> 4\text{ mm}$ wird zusammen mit dem Korn $3,15\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$ mit sehr kleinem Spalt (ca. $0,5\text{ mm}$) fein gebrochen. Zur Nach nochmaligem Absieben und Abtrennen der Metallkörner werden die abgeschiedenen Metallpartikel vereinigt, gewogen und zurückgestellt (NE $4\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$). Falls das Überkorn $> 2\text{ mm}$ viel mineralische Körner enthalten sollte, wird es nochmals gebrochen und wiederum abgesiebt.

Das gesamte Feingut $< 2\text{ mm}$ wird vereinigt und vor dem Teilen durchmischt.

3. Zweiter Teilungsschritt:

Das Feingut $< 2\text{ mm}$ wird in einem Rotationsprobenteiler, einem Drehkegelteiler oder mehrfach mit Riffelteilern so geteilt, dass eine Teilprobe von 200 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 , $0,5\text{ mm}$ und $0,25\text{ mm}$) gesiebt. Siebkugeln auf dem $0,25\text{ mm}$ -Sieb sind hilfreich, um Agglomerationen zu vermeiden. Die Fraktionen $1\text{ mm} > x > 0,25\text{ mm}$ und $< 0,25\text{ mm}$ (Teil der Analysenprobe) werden zurückgestellt.

Mahlen des Materials $> 1\text{ mm}$

Das Korn $> 1\text{ mm}$ wird in einer (Planeten-)Kugelmühle oder einer Scheibenschwingmühle kurz⁴ gemahlen und dann wieder gesiebt. Aus dem Überkorn $> 2\text{ mm}$ werden die Metallpartikel und ggf. noch vorhandenes Unverbranntes ausgelesen. Im nächsten Mahlschritt werden die mineralische Fraktion des Überkorns $> 2\text{ mm}$ und die Korngrößenfraktion $> 1\text{ mm}$ nochmals gemahlen.

Nach Sieben (Fraktionen wie oben, auch in den nächsten Siebschritten) werden aus den Siebfraktionen $> 1\text{ mm}$ Metallpartikel und ggf. noch vorhandenes Unverbranntes abgetrennt und die Mineralik

⁴ 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

> 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

Zum Feinmahlen wird das Korn $1\text{ mm} > x > 0,25\text{ mm}$ und das beim Mahlen des 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 Körnern 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 einen zusätzlichen Mahlschritt von hartem Mineralkörnern befreit werden.

Das Feinkorn $< 0,25\text{ mm}$ 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 werden getrennt nach Korngröße zusammen mit einem Maßstab fotografiert und sie müssen für eine ggf. erforderliche weitere Untersuchung aufbewahrt werden. Routinemäßig werden nur das mineralische Feinkorn umfassend untersucht und das metallische Überkorn $0,25\text{ mm} < x < 1\text{ mm}$ hinsichtlich des Gehaltes einiger Metalle.

Schemata zur Probenvorbereitung

Brechen der Schlackeproben

Arbeitsschritte							Fractionen für Folgeschritte	Produkte			
Schritt		Material	Spaltweite [mm]	Siebe				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	> 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
3		> 6,3	4	8*	6,3*	4	> 4; > 2	NE > 8	Fe > 8	Unverbr.	< 2 mm
4	Brechen	> 4**	3		6,3*	4	> 2	NE 8 > x > 4	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
5	mittel	> 3,15	2		4*	3,15*	> 2	NE 8 > x > 4	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
6	Brechen	> 2**	1		4*	3,15*		NE 4 > x > 2	Fe < 8	Unverbr.	< 2 mm
7	fein	> 2	0,5		4*	3,15*		NE 4 > x > 2		Unverbr.	< 2 mm
8		> 2	0,2			3,15*		NE 4 > x > 2			< 2 mm

*: 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

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

Arbeitsschritte							Fractionen für Folgeschritte	Produkte		
Schritt		Material	Siebe					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, roh	1		0,5	0,25		NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm
7	mahlen"	ggf. NE > 0,25, roh	1		0,5	0,25		NE 1 > x > 0,25	Fe > 0,25	< 0,25 mm

Hinweis:

magnetische Eisenoxide (Magnetit) sind Teil der Mineralphase, sie können wegen ihrer Härte aber das Feinmahlen in einer Kugelmühle behindern. Es kann sinnvoll sein, Magnetit von der übrigen Mineralik abzutrennen und getrennt fein zu mahlen. Um ein Verkleben in der Mühle zu verhindern, sollte dabei etwas Feinkorn < 0,25 mm beigemischt werden. Danach müssen die gemahlenen Eisenoxide der Analysenprobe < 0,25 mm wieder beigemischt werden.

Die Fractionen NE-Partikel 1 > x > 0,25 mm und > 1 mm dürfen nicht mehr als etwa 30 % mineralische Partikel (Glas, Keramik) enthalten. Ggf. müssen magnetische Partikel separiert werden und getrennt feingemahlen werden sowie die NE-Partikel weiter ausgemahlen werden.

Anhang 4: Probenvorbereitungsprotokoll und Dokumentation des Aussonderns von Körnern > 50 mm bei der Probenahme oder bei der Probenvorbereitung (Beispiel)

Protokolle der Probenvorbehandlung und -aufbereitung

Untersuchungsstelle

Datum

Vorbereitung der Feldproben / vergrößerten Laborproben

nach PN-Protokoll

Masse der Feldproben	270	kg	ausgesonderte	Fe-Schrott	2,270	kg
(vergrößerte Laborproben	200	l	Anteile > 50 mm	NE-Metalle	0,605	kg
				Inertstoffe	0,315	kg
				Unverbranntes	0,000	kg

Protokoll der Probenaufbereitung von HMV-Schlacke

Untersuchungsstelle, Datum

Eingang Laborprobe

Probenbezeichnung:	xxxxyyyyyyzz	Masse (netto):	18,717	[kg, FM]
Probennummer:	aa1233445xy			

Teilen 1 fraktionierendes Schaufeln

Teilproben

Masse [g, FM]

Verlust Teilen 1:

1,13%

TP A (roh)	7841
------------	------

TP B (roh)	10225
------------	-------

TP 3 (roh)	221
------------	-----

TP 4 (roh)	219
------------	-----

für Eluat

für Eluat

Trocknen 40°C, Trockenschrank

Masse [kg, TS]

Wasser [kg]

TP A (tr.)	7005
	836

TP B (tr.)	9070
	1156

Entschrotten, Brechen

FE fein [g, TS]

NE > 4 mm [g, TS]

NE 4 > x > 2 mm [g, TS]

unverbrannt [g, TS]

Brechgut [g, TS weit entsch.

TP A (gb)	74,3
	86,2
	3,7
	23,0
	6803

Teilen 2 Drehrohrprobenteiler

Teilproben

Masse [g, TS, weit entsch.

Verlust Brechen u. Teilen 2

0,21%

TP A1 (gb)	181,8
------------	-------

TP A2 (gb)	6621
------------	------

Mahlen Kugelmühle, Absieben auf < 0,25 mm

Analysenprobe [g TS, entschrottet]

Metallpartikel > 1 mm

Metallpartikel (Überkorn) > 0,25 mm

Verlust Mahlen:

0,33%

TP A1	179,5
	0,74
	0,95

Anhang 5: Parameterliste und Hinweise zur Analytik

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 $1\text{ mm} > x > 0,25\text{ mm}$ (bei Bestimmung des Gesamtgehalts an Metallen_{goL} auch die Metallpartikel $4\text{ mm} > x > 2\text{ mm}$ und $2\text{ mm} > x > 1\text{ mm}$) werden ebenfalls mit Königswasser unter Rückfluss aufgeschlossen. Dabei ist es zweckmäßig, HCl und HNO₃ nacheinander und stufenweise zuzugeben. Zum Aufschluss soll möglichst die gesamte Fraktion eingesetzt werden. Falls so große Anteile des gebrochenen Materials gemahlen wurden, dass mehr als 2 g Metallpartikel $< 1\text{ mm}$ isoliert wurden, kann die Fraktion der Metallpartikel $< 1\text{ mm}$ geteilt werden. Mikrowellenaufschlüsse haben sich als wenig 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. Falls Mikrowellenaufschlüsse angewandt werden sollen, muss die Einwaage ggf. auf mehrere Aufschlussgefäße verteilt werden.

Als Näherung für den Aufschlussrückstand soll bei allen Aufschlüssen der Masseanteil des Rückstands durch Trocknen (105°C), Veraschen des Filters (550°C) und Wägen abgeschätzt werden. Auffälligkeiten am Rückstand der Aufschlüsse (Metallpartikel, Reste von Magnetit o.ä.) sind im Prüfprotokoll zu vermerken.

Tabelle 11: Parameterliste für die Grundüberprüfung

Parameter	Laborprobe	Feinkorn < 0,25 mm	Eluat 1:10, Wasser	Ausgesiebte NE-Partikel < 1 mm und > 0,25 mm	Ausgesiebte Partikel 4 > x > 2 mm und 2 > x > 1 mm
	Bezug: Frischmasse (wie angeliefert)	Bezug: TS der Analysen- probe (AP)	Bezug: Flüssigphase des Eluats	Bezug: Masse des Über- korns > 0,25 mm	Bezug: Masse der Fraktion
Allgemeine Parameter					
Trockenrückstand (40°C)	X				
pH-Wert			X		
Zur Absicherung der Ergebnisse der Betrachtungen der Stufe 2:					
Arsen		X			
Barium		X			
Beryllium		X			
Bromid		X			
Cobalt		X			
Chrom VI		X			
Fluor		X			
Mangan		X			
Molybdän		X			
Quecksilber		X			
Selen		X			
Tellur		X			
Thallium		X			
Vanadium		X			
Zinn		X			
Zur Absicherung der Ergebnisse der Betrachtung in Stufe 3 (z.T. auch Stufe 2):					
Bor		X			
Blei		X	X	X	(X)
Calcium		X	X		
Cadmium		X			
Eisen		X	X		
Kalium			X		
Kupfer		X	X	X	(X)
Natrium		X	X		
Nickel		X	X	X	(X)
Schwefel		X			
Silber		X			
Titan		X			
Zink		X	X	X	(X)
Zur Prüfung der Anwendbarkeit des Ansatzes und zur Plausibilitätsprüfung					
Gebundene Feuchte (Trocknung der AP bei 105°C)		X*			
Glühverlust der nachgetrockneten AP		X*			
TOC		X*			
Aluminium		X			
Magnesium		X			
Aufschlussrückstand (Näherungswert)		X		X	(X)

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 HVM-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, $\beta = 14 \text{ g/l}$, und Na-Acetat, $\beta = 10 \text{ g/l}$

Lösungen zum Einstellen des pH-Werts

HNO_3 -Lösung, $\beta = \text{ca. } 100 \text{ g/l}$

NaOH -Lösung, $\beta = \text{ca. } 40 \text{ g/l}$

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 l Extraktionsmittel.

Für jede Versuchsreihe werden 3 Ansätze des Referenzmaterials mitgezogen.

Für jede Probe werden mindestens zwei Ansätze untersucht. Für jeden Ansatz wird $1,5 \pm 0,1 \text{ g}$ Analysenprobe (metallbefreit, $< 0,25 \text{ mm}$) 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 µm 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 ($\text{pH} < 2$) 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 1.4.2 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 Elementgehalte der Stoffgruppe sind daher gleich der auf die eingesetzte Frischmasse bezogenen Ergebnisse des Elutionstests.

Anhang 8: Betrachtete Modellsubstanzen und deren stoffrechtliche Einstufung

Element	gefahren-relevante Eigen-schaften	EU-Nr.	CAS-Nr	betrachteter Worst-Case-Stoff bzw. Modellverbindung		Gefahren-merk-male	Berück-sichtigungs-grenze [% OS]	Konzentra-tionsgrenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Ag	HP 14	231-853-9	7761-88-8	Silbernitrat	AgNO ₃	H410	0,1	0,25	047-001-00-2
	HP 8	231-853-9	7761-88-8	Silbernitrat	AgNO ₃	H314 skin Corr. 1B	1	5	047-001-00-2
As	HP 5	236-771-7	13477-70-8	Trinickel-bis(arsenat)	Ni ₃ (AsO ₄) ₂	H372	-	1%	028-038-00-3
	HP 6	215-481-4	1327-53-3	Arsen(III)oxid	As ₂ O ₃	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	033-003-00-0
	HP 7	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO ₄	H350	-	0,1%	082-011-00-0
	HP 10	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO ₄	H360Df	-	0,3%	082-011-00-0
B	HP 10	215-540-4	1330-43-4	Borsäure	B ₂ O ₃	H360FD	-	0,3%	005-011-00-4
Ba	HP 6	233-788-1	10361-37-2	Bariumchlorid	BaCl ₂	H301	0,1%	5%	056-004-00-8
Be	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
Br	HP 10	235-183-8	12124-97-9	Ammoniumbromid	NH ₄ Br	H360FD	-	0,3 %	035-005-00-7
Ca	HP 4	215-137-3	1305-62-0	Calciumhydroxid	Ca(OH) ₂	H318, H315	1%	10%	ECHA CL Reg.
	HP 4	233-140-8	10043-52-4	Calciumchlorid	CaCl ₂	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 ₄	H350i	-	0,1%	048-009-00-9
Co	HP 6	244-166-4	21041-93-0	Cobalt(II)-hydroxid	Co(OH) ₂	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 ₃	H350i	-	0,1%	027-010-00-8
	HP 10	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO ₃	H360F	-	0,3%	027-010-00-8
	HP 11	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO ₃	H341	-	1%	027-010-00-8
	HP 11	233-334-2	10124-43-3	Cobalt(II)sulfat	CoSO ₄	H341	-	1%	027-005-00-0
	HP 13	208-169-4	513-79-1	Cobalt(II)-carbonat	CoCO ₃	H317, H334	-	10%	027-010-00-8
	HP 13	233-334-2	10124-43-3	Cobalt(II)sulfat	CoSO ₄	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-merkmale	Berück-sichtigungs-grenze [% OS]	Konzen-trations-grenze [% OS]	Quelle bzw. Index-Nr. bei harmonis. Einstufung
Cr(VI)	HP 5	231-889-5	7775-11-3	Natriumchromat	Na ₂ CrO ₄	H372	-	1%	024-018-00-3
	HP 6	231-889-5	7775-11-3	Natriumchromat	Na ₂ CrO ₄	akute Tox. Kat. 2; H330	0,1%	0,5%	024-018-00-3
	HP 7		7758-97-6	Blei(II)-chromat	PbCrO ₄	H350	-	0,1%	024-002-00-6
	HP 10		7758-97-6	Blei(II)-chromat	PbCrO ₄	H360Df	-	0,3%	082-004-00-2
	HP 11	239-646-5	15586-38-6	Nickeldichromat	NiCr ₂ O ₇	H341	-	1%	028-047-00-2
	HP 13	239-646-5	15586-38-6	Nickeldichromat	NiCr ₂ O ₇	H317, H334	-	10%	028-047-00-2
Cu	HP 6	243-815-9	20427-59-2	Kupfer(II)-hydroxid	Cu(OH) ₂	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 ₂ (OH) ₂ CO ₃	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 ₂ O ₄	Stoffgr. 1, "nicht H410"	-	-	ECHA CL Reg.
	HP 14	235-113-6	12069-69-1	Kupfercarbonat, basisch	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	029-020-00-8
	HP 14	231-847-6	7758-98-7	Kupfersulfat	CuSO ₄	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	029-004-00-0
F	HP 6	232-151-5	7789-23-3	Kaliumfluorid	KF	H301	0,1%	5%	009-005-00-2
	HP 8	232-156-2	7789-29-9	Kaliumhydrogenfluorid	KHF ₂	H314 skin Corr 1B	1%	5%	009-008-00-9
Hg	HP 8	231-299-8	7487-94-7	Quecksilber(II)chlorid	HgCl ₂	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
	HP 14								
K	HP 4	215-181-3	1310-58-3	Kaliumhydroxid	KOH	H314 skin Corr 1A	1%	1%	019-002-00-8
Mn	HP 5	232-089-9	7785-87-7	Mangan(II)sulfat	MnSO ₄	H373	-	10%	025-003-00-3
	HP 6	215-202-6	1313-13-9	Mangan(II)oxid	MnO ₂	H302, H332; H411	1%	22,5%	025-003-00-4
	HP 14	232-089-9	7785-87-7	Mangan(II)sulfat	MnSO ₄	H411	1%	2,5%	025-003-00-4
Mo	HP 7	215-204-7	1313-27-5	Molybdäntrioxid	MoO ₃	H351, H335, H319	-	1%	042-001-00-9
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 ₂ 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 ₄	H372	-	1%	028-009-00-5
	HP 5	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO ₃	H372	-	1%	028-036-00-2
	HP 6	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)hydroxid	Ni(OH) ₂	akute Tox. Kat. 4: H332, H302	1%	22,5%	028-008-00-X
	HP 7	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO ₃	Stoffgr. 2, H350i	-	0,1%	028-036-00-2
	HP 7	232-104-9	7786-81-4	Nickel(II)sulfat	NiSO ₄	Stoffgr. 3, H350 i	-	0,1%	028-009-00-5
	HP 10	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH) ₂	Stoffgr. 2, H360D	-	0,3%	028-008-00-X
	HP 10	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO ₄	Stoffgr. 3, H360D	-	0,3%	028-009-00-5
	HP 11	235-008-5	12054-48-7	Nickel(II)-hydroxid	Ni(OH) ₂	Stoffgr. 2, H341	-	1%	028-008-00-X
	HP 11	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO ₄	Stoffgr. 3, H341	-	1%	028-009-00-5
	HP 13	244-578-4	21784-78-1	Nickel(II)silicat	NiSiO ₃	StGr.2, H317	-	10%	028-036-00-2
	HP 13	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO ₄	StGr. 3,H317, H334	-	10%	028-009-00-5
	HP 14	273-729-7	69012-29-9	Nickel-Eisen-Spinell	(Ni, Fe)Fe ₂ O ₄	Stoffgr. 1, "nicht H410"	-	-	ECHA Reach Reg.
	HP 14	222-068-2	3333-67-3	Nickelcarbonat	NiCO ₃	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	028-010-00-0
Pb	HP 14	232-104-9	7786-81-4	Nickelsulfat	NiSO ₄	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	028-009-00-5
	HP 5	--	--	Bleiverbindungen, allg.	Pb	H373	-	10%	082-001-00-6
	HP 6	232-064-2	7784-40-9	Bleihydrogenarsenat	PbHAsO ₄	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 ₄	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 ₂ O ₆	Stoffgr. 1, H410	0,1%	0,25%	082-001-00-6
	HP 14	231-205-5	7446-27-7	Bleicarbonat	PbCO ₃	Stoffgr. 2, H410	0,1%	0,25%	082-001-00-6
	HP 14	232-064-2	7784-40-9	Bleichlorid	PbCl ₂	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-trations-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 ₂ O ₃	H351	-	1%	051-005-00-X
Se	HP 5	--	--	Selenverbindungen, allg.	Se	H373	-	10%	034-002-00-8
	HP 6	233-267-9	10102-18-8	Natriumselenit	Na ₂ SeO ₃	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	034-003-00-3
	HP 13	233-267-9	10102-18-8	Natriumselenit	Na ₂ SeO ₃	H317	-	10%	034-003-00-3
Te	HP 10	231-193-1	7446-07-3	Tellurdioxid	TeO ₂	H360Df	-	0,3 %	052-002-00-6
Ti	HP 7	236-675-5	13463-67-7	Titandioxid (nur < 10 µm)	TiO ₂	H351i	-	1%	022-006-002
Tl	HP 5	231-201-3	7446-18-6	Thalliumsulfat	Tl ₂ SO ₄	H372	-	1%	081-003-00-4
	HP 5	--	--	Thalliumverbindungen, allg.	Tl	H373	-	10%	081-002-00-9
	HP 6	231-201-3	7446-18-6	Thallium(I)-sulfat	Tl ₂ SO ₄	akute Tox. Kat. 2, H300	0,1%	0,25%	081-003-00-4
V	HP 5	215-239-8	1314-62-1	Vanadium(V)oxid	V ₂ O ₅	H372	-	1%	023-001-00-8
	HP 6	215-239-8	1314-62-1	Vanadium(V)oxid	V ₂ O ₅	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 ₂ O ₅	H361D	-	3%	023-001-00-8
Zn	HP 8	231-592-0	7646-85-7	Zinkchlorid	ZnCl ₂	H314	1%	5%	030-003-00-2
	HP 14	269-103-8	68187-51-9	Eisen-Zink-Spinell	(Zn, Fe)Fe ₂ O ₄	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 ₄	Stoffgr. 3, H410	0,1%	0,25%	030-006-00-9