

TEXTE

69/2026

Abschlussbericht

Erfassung und Bewertung von Analysedaten zu Aschen und Schlacken aus Abfallverbrennungs- anlagen

TEXTE 69/2026

Ressortforschungsplan des Bundesministerium für
Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit

Forschungskennzahl 3720 33 305 0

Erfassung und Bewertung von Analysedaten zu Aschen und Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen

Abschlussbericht

von

Franz-Georg Simon, Philipp Scholz
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin,
Ort

Olaf Holm
Thomé-Kozmiensky Verlag GmbH, Nietwerder

Im Auftrag des Umweltbundesamtes

Impressum

Herausgeber

Umweltbundesamt
Wörlitzer Platz 1
06844 Dessau-Roßlau
Tel: +49 340-2103-0
Fax: +49 340-2103-2285
buergerservice@uba.de
Internet: www.umweltbundesamt.de

Durchführung der Studie:

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Abschlussdatum:

Juni 2024

Redaktion:

Fachgebiet III 2.4 Abfalltechnik, Abfalltransfer
Markus Gleis

DOI:

<https://doi.org/10.60810/openumwelt-7994>

ISSN 1862-4804

Dessau-Roßlau, Mai 2026

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Kurzbeschreibung: Erfassung und Bewertung von Analysedaten zu Aschen und Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen

Für die stoffliche Verwertung der Verbrennungsaschen und -schlacken aus der thermischen Behandlung von Abfällen (HMVA) ist aufgrund europarechtlicher Vorgaben eine Einstufung als gefährlicher oder nicht gefährlicher Abfall erforderlich. Im Vorfeld war bereits bekannt, dass von den dabei zu betrachtenden Gefährlichkeitskriterien (hazard properties, HP) für HMVA lediglich HP14 (Ökotoxizität) relevant ist. Dieses Kriterium kann entweder über Biotests beurteilt werden, für die es keine einheitlichen Vorgaben gibt, oder über die Kenntnis der stofflichen Zusammensetzung von HMVA berechnet werden, die vor allem mit Blick auf ökotoxikologisch relevante Substanzen mit herkömmlichen Verfahren nicht ausreichend genau bestimmt werden kann. Im Rahmen des Vorhabens kamen unterschiedliche Methoden und Verfahren zum Einsatz, um eine genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung zu ermitteln oder die für ökotoxikologische Wirkung relevanten H410-Substanzen gezielt zu erfassen. Ziel war es ein praxisgerechtes Verfahren für die Einstufung vorzuschlagen bzw. die im sogenannten Praxisleitfaden der Verbände ITAD und IGAM beschriebene Verfahrensweise zu validieren. Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass mit einem Stoffgruppen-bezogenem Ansatz die für eine Einstufung nach HP14 notwendigen Informationen gewonnen werden können. Dafür reicht nach zielgerichteter Probenaufbereitung eine einstufige Extraktion aus. Im Regelfall können HMVA (danach) als nicht gefährlicher Abfall eingestuft werden.

Collection and evaluation of analysis data on incineration bottom ashes and slags from waste incineration plants

For the recycling of incineration bottom ash and slag from the thermal treatment of waste (IBA), classification as hazardous or non-hazardous waste is required due to European legal requirements. It was already known in advance that of the hazard properties (HP) to be considered, only HP14 (ecotoxicity) is relevant for IBA. This criterion can either be assessed using biotests, for which there are no standardized specifications, or calculated using knowledge of the material composition of IBA, which cannot be determined with sufficient accuracy using conventional methods, particularly with regard to ecotoxicologically relevant substances. As part of the project, various methods and procedures were used to obtain precise knowledge of the chemical composition or to specifically record the H410 substances relevant to ecotoxicological effects. The aim was to propose a practical procedure for classification and to validate the procedure described in the ITAD and IGAM practical guidelines. As a result, it can be stated that the information required for classification in accordance with HP14 can be obtained using a substance group-related approach. After targeted sample preparation, a one-step extraction is sufficient for this. As a rule, IBA can (subsequently) be classified as non-hazardous waste.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	8
Tabellenverzeichnis.....	9
Abkürzungsverzeichnis.....	11
Zusammenfassung.....	12
Summary.....	15
1 Einleitung.....	17
1.1 Ausgangssituation.....	17
1.2 Rechtliche Rahmenbedingungen für Rostaschen.....	17
1.3 Gefährliche Eigenschaft HP14 (ökotoxisch).....	19
1.4 Einstufung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung.....	24
1.5 Kenntnisstand zu Untersuchungsmethoden.....	25
2 Material und Methoden.....	30
2.1 Probenbeschaffung.....	30
2.2 Probenaufbereitung.....	30
2.3 Charakterisierung der Proben.....	31
2.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse.....	31
2.3.2 Saure Aufschlüsse.....	32
2.3.3 Eluatherstellung und -untersuchung.....	33
2.3.4 Speziierungsanalyse mit der XANES-Spektroskopie.....	34
2.3.5 Selektive Extraktion.....	35
2.3.6 Sequenzielle Extraktion.....	35
3 Ergebnisse.....	37
3.1 Feststoffanalysen.....	37
3.2 Eluatanalysen.....	38
3.3 Methodenentwicklung zur selektiven Extraktion mittels organischer Säuren.....	45
3.4 Methodenanpassung zur sequenziellen Extraktion.....	54
3.4.1 Berechnung des Synthesis Toxicity Index (STI).....	58
3.5 Selektive Extraktion mit Maleinsäure.....	59
3.6 Ergebnisse der XANES Untersuchungen.....	60
3.6.1 Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektroskopie von HMVA.....	60
3.6.2 Zink-K-Kanten-XANES-Spektroskopie von HMVA.....	61
3.6.3 XANES-Spektroskopie nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure.....	63
3.6.4 HP14-Bewertung anhand der XANES-Ergebnisse.....	63

3.6.5	Schlussfolgerungen aus den XANES-Messungen	65
4	Handlungsempfehlungen für die Einstufung von Aschen und Schlacken nach HP14.....	66
5	Quellenverzeichnis	68
A	Anhang	74
A.1	Ergebnistabellen	74

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Ablaufschema der Probenvorbereitung am Beispiel der Probe IBA2.	31
Abbildung 2:	Probenvorbereitung für Königwasseraufschluss und Innenaufbau eines Mikrowellen-Messgeräts mit eingebautem Rotor und Temperaturfühler.	33
Abbildung 3:	Elementare Metalle aus HMVA.	37
Abbildung 4:	Anteile von Al, Cu, Fe, Zn und Pb an den abgetrennten Metallpartikeln vor den Eluatuntersuchungen.	38
Abbildung 5:	pH-Werte, gemessen am Ende des mit den Proben A und B durchgeführten Batchtests.	40
Abbildung 6:	Gemessene Freisetzung von Kupfer als Funktion gelöster organischer Substanz.	41
Abbildung 7:	Freigesetzte Menge in mg/kg in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Elemente Cu, Zn, Pb und Sb.	42
Abbildung 8:	Freigesetzte Sb-Menge als Funktion der Ca-Konzentration in Batchtests mit W/F=10 L/kg.	43
Abbildung 9:	Löslichkeit von Cu, Zn, Pb und Ni bei verschiedenen pH-Werten zwischen 4,0 und 5,5 und verschiedenen W/F-Verhältnissen zwischen 20 und 40 L/kg.	49
Abbildung 10:	Vergleich der gelösten Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in Müllverbrennungsaschen aus vier Anlagen nach Königwasser-Aufschluss und selektiver Extraktion.	52
Abbildung 11:	Auftragung der Konzentrationen von 25 chemischen Elementen nach Königwasseraufschluss und selektiver Extraktion mit Maleinsäure.	53
Abbildung 12:	Vergleich der gelösten Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in IBA 2 nach Königwasser-Aufschluss und selektiver Extraktion in Abhängigkeit der Korngrößenfraktionen.	54
Abbildung 13:	Kumulierte Löslichkeit der Elemente Cu, Zn, Pb, Ni, Cd und Cr und deren Verbindungen in den Einzelfractionen 1 bis 4 nach sequenzieller Extraktion.	56
Abbildung 14:	Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektren verschiedener Kupferverbindungen sowie von IBA1 bis IBA4 und FA.	61
Abbildung 15:	Zink-K-Kanten-XANES-Spektren verschiedener Zinkverbindungen sowie von IBA1 bis IBA4 und FA.	62
Abbildung 16:	Kupfer- und Zink-K-Kanten-XANES-Spektren von IBA2 und IBA3 vor und nach der selektiven Extraktion.	64

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anforderungen an Rostasche zur Verwertung (HMVA-1 und 2) und zur Deponierung (DK0, I und II).	18
Tabelle 2:	Elementare Zusammensetzung von Rostaschen.....	20
Tabelle 3:	Kupfer- und Zinkverbindungen, die in Rostaschen vorkommen könnten mit den entsprechenden stöchiometrischen Faktoren.	21
Tabelle 4:	Ökotoxikologische Referenzwerte für verschiedene Metallkationen.	23
Tabelle 5:	Toxikologische Effekte von ZnO Suspensionen (bulk) mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen auf die Überlebensrate von Zebrafisch-Embryonen und -Larven 96 h nach Befruchtung.	24
Tabelle 6:	Gemessene Kupfer-Konzentrationen im OECD-Test nach 7 und 28 Tagen bezogen auf die Einwaagen von CuO von 1, 10 und 100 mg/L.....	24
Tabelle 7:	Kupfer- und Zinkverbindungen in den künstlich hergestellten Referenzproben für die Speziierungsanalyse mit der XANES-Spektrometrie.....	34
Tabelle 8:	Ergebnisse der Auslaugversuche mit IBA2 aus der Trockenentaschung.	43
Tabelle 9:	Einwaagen und Cu-, Ni-, Pb-, Zn-Konzentrationen in drei verschiedenen synthetischen Aschen A, B und C.....	45
Tabelle 10:	Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit organischen Säuren.	46
Tabelle 11:	Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit Äpfelsäure und EDTA mit den W/F-Verhältnissen 20 und 40 L/kg.	47
Tabelle 12:	Löslichkeit verschiedener Cu-, Zn-, Pb- und Ni-Verbindungen in 0,1 M Äpfelsäure, berechnet aus der Schwermetalleinwaage im Verhältnis zu den gemessenen Konzentrationen.....	48
Tabelle 13:	Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit Maleinsäure.	50
Tabelle 14:	Konzentration gelöster Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in Müllverbrennungsaschen aus vier Anlagen nach Königswasser-Aufschluss (KW) und selektiver Extraktion (SE).	51
Tabelle 15:	Modellparameter für die Berechnung des Synthese-Toxizitätsindex STI	59
Tabelle 16:	Ergebnisse der Berechnung des Synthese-Toxizitätsindex STI für die sieben getesteten-Materialien.....	59

Tabelle 17:	Extrahierte Mengen der Elemente Cu und Zn nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4 und Umrechnung in die jeweiligen "worst-case"-Stoffe, die für die Berechnung der HP14-Summe verwendet wurden (Berechnungsregel 2).....	60
Tabelle 18:	Gesamtes und selektiv extrahierbares Kupfer (SE) in IBA1 bis IBA4 und die daraus errechneten Werte für HP14 aus selektiver Extraktion (SE-Cu) und Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektroskopie (LCF-Cu).....	63
Tabelle 19:	Gesamtes und selektiv extrahierbares (SE) Zink in IBA1 bis IBA4 und die daraus errechneten Werte für HP14 aus selektiver Extraktion (SE-Zn) und Zink-K-Kanten-XANES-Spektroskopie (LCF-Zn).....	63

Abkürzungsverzeichnis

HMVA	Hausmüllverbrennungsasche
HP	hazard property
HSC	hazard statement code
W/F	Wasser-Feststoffverhältnis
EBS	Ersatzbrennstoff
DK	Deponieklasse
STI	synthesis toxicity index
CLP	classification, labelling, packaging
ERV	ecotoxicological reference value
XANES	X-ray absorption near-edge structure

Zusammenfassung

Die Weiterentwicklung der Kreislaufwirtschaft durch Nutzung von Wertstoffen in entsorgten Abfällen ist ein erklärtes Ziel der Bundesregierung und war Inhalt des vorliegenden Forschungsvorhabens. Die stoffliche Verwertung der Verbrennungsaschen und -schlacken aus der thermischen Behandlung von Abfällen (HMVA) kann ein Beitrag zum Ressourcenschutz sein insbesondere dann, wenn neben den verwertbaren Anteilen an Metallen auch der mineralische Anteil verwertet werden kann. Dies setzt eine genaue Kenntnis der Stoffeigenschaften und des Umweltverhaltens der Aschen und Schlacken voraus und steht auch im engen Zusammenhang mit der formal richtigen Zuordnung zu dem entsprechenden Abfallschlüssel auf Grundlage der Gefährlichkeitskriterien. Hierzu liegt bereits ein Branchenleitfaden zur Einstufung von Hausmüllverbrennungsschlacken und -aschen vor, der mit Bund und Ländervertretern intensiv diskutiert und abgestimmt wurde und der die Einstufungssystematik anhand der europarechtlichen Vorgaben beinhaltet. Um die Gefährlichkeitskriterien (*hazard properties, HP*) von Aschen und Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen sachgerecht beurteilen zu können, ist eine systematische Betrachtung und Auswertung der verfügbaren Daten notwendig. Diese Daten beziehen sich meistens jedoch nur auf die elementare Zusammensetzung und auf die in standardisierten Auslaugtests mit Wasser freisetzbaren Anteile. Die exakte chemische Zusammensetzung ist zu einem großen Teil nicht bekannt. Die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung ist jedoch für die Beurteilung des Gefährlichkeitskriterien HP14 (Ökotoxizität) notwendig und erfordert für die Prüfung praxistaugliche Verfahren. Dieses Vorhaben leistet einen Beitrag zur Ausweitung der vorhandenen Datenbasis und somit zur Absicherung der Randbedingungen für eine Regeleinstufung.

Im Rahmen des Vorhabens wurden verfügbare Branchendaten über Aschen und Schlacken aus Abfallverbrennungsanlagen überprüft und mit eigenen Analysedaten von vier beprobten Anlagen in Deutschland erweitert. Die vier Anlagen decken sowohl regional (Norden, Osten, Süden) als auch vom Abfallinput (Siedlungsabfall, Ersatzbrennstoffe) einen breiten Betrachtungshorizont ab.

Mit zwei der Proben wurde das Langzeitauslaugverhalten der Aschen unter verschiedenen Lagerungsbedingungen untersucht. Damit konnte sehr genau der Anteil an chemischen Verbindungen ermittelt werden, die sicher als H410-Substanzen eingestuft sind. Der bereits erwähnte Branchenleitfaden zur Einstufung von HMVA schlägt eine Methode zur Bestimmung der weiteren einstufigsrelevanten H410-Substanzen vor basierend auf einer Extraktion mit einer organischen Säure bei leicht saurem pH-Wert (pH=4). Die Praxistauglichkeit des vorgeschlagenen Verfahrens wurde mit den vier Großproben intensiv untersucht. Die Einstufung erfolgt dann mit Hilfe einer Rechenregel, bei der die Gehalte an H410-Substanzen mit 100 multipliziert werden.

Das Vorhaben war in drei Arbeitspaket (AP) gegliedert:

- ▶ AP1 Identifizierung der Stoffströme und der einstufigsrelevanten Inhaltsstoffe mit dem Schwerpunkt auf Metallen und Metallverbindungen,
- ▶ AP2 Untersuchung der zur Beurteilung verfügbaren Analysemethoden und Vergleich der eigenen Datensätze mit der aktuellen Literatur und
- ▶ AP3 qualitative Auswertung der Arbeitsergebnisse und Präsentation einer daraus abgeleiteten Methode zur Gefährdungsbeurteilung von Verbrennungsaschen und -schlacken.

Mit AP1 erfolgte die Identifizierung der relevanten Stoffströme und der einstufigsrelevanten Inhaltsstoffe mit dem Schwerpunkt auf Metallen und Metallverbindungen. Im Ergebnis wurde festgestellt, dass für die Einstufung nach HP14 nur die Verbindungen von Kupfer und Zink mit dem Gefahrenhinweis H410 relevant sind. Falls nicht bekannt ist, um welche Verbindungen es sich im Speziellen handelt, muss die Verbindung mit dem höchsten stöchiometrischen Faktor zur Berechnung verwendet werden (worst-case-Ansatz). Für Kupfer und Zink sind dies basischen Kupfercarbonat und Zinkoxid.

Die abgeleiteten Wertigkeiten der einzelnen Substanzen und Substanzgruppen dienen als Grundlage für die im Rahmen von AP2 durchgeführten experimentellen Untersuchungen und Analysen.

Im AP2 wurden die in AP1 gewonnenen Erkenntnisse mittels konkreter Untersuchungen validiert. Die Tauglichkeit des Praxisleitfadens der Verbände IGAM und ITAD wurde zuerst mit Hilfe synthetischer Aschen untersucht. Die relevanten H410-Substanzen von Zink und Kupfer (erweitert um die Verbindungen der Elemente Nickel und Blei) wurden mit atypischen Matrixsubstanzen (Quarz, Kalk, Kalkstein, Aluminiumoxid) gemischt und bei pH 4 mit verschiedenen organischen Säuren extrahiert. Bei dieser Untersuchung stellte sich Maleinsäure als am besten geeignet heraus. Bei der Verwendung von Maleinsäure werden die relevanten Verbindungen nahezu komplett in Lösung gebracht. Somit ist diese Methode zur Ermittlung des Anteils an H410-Substanzen gut geeignet.

Die in AP1 identifizierten Quellen wurden beprobt und qualitativ und quantitativ auf die enthaltenen Metalle und Metallverbindungen hin untersucht. Dabei wurden die aus den Literatursauswertungen (AP1) abzuleitenden Wertigkeiten der einzelnen Substanzen und Substanzgruppen entsprechend ihrem Einfluss auf die gefahrenrelevanten Eigenschaften von Abfallverbrennungsaschen und -schlacken in die experimentellen Untersuchungen und Analysen einbezogen.

Anschließend wurden die vier Ascheproben nach diesem Verfahren analysiert. Der Untersuchungsumfang wurde mit der Methode der sequenziellen Extraktion erweitert. Nach der Extraktion mit einer organischen Säure bei pH 4 folgten in drei weitere Extraktionsschritte. So wurden Substanzen, die an Eisen- und Manganoxid-Oberflächen (reduzierbarer Anteil) und an organischer Matrix (oxidierbarer Anteil) sorbiert waren, quantifiziert. Der letzte Extraktionsschritt erfolgte mit Königswasser und erfasste auch den schwerlöslichen Rückstand. Mit diesem Vorgehen wurden die einstufigsrelevanten H410-Substanzen erfasst, aber auch die weiteren, stabil gebundenen Substanzen. Dazu gehören u. a. die Spinelle. Es konnte festgestellt werden, dass die konsequente Abtrennung gediegener Metalle und Legierungen (die nicht einstufigsrelevant sind) von hoher Bedeutung ist. Eine nicht vollständige Abtrennung kann zu einer Überschätzung des Anteils einstufigsrelevanter Zink- und Kupferverbindungen führen. Damit gewinnt die Abtrennung von NE-Metallen aus HMVA auch aus feiner Kornfraktion eine über den wirtschaftlichen Aspekt hinaus gehende Bedeutung.

Im Rahmen des Projekts wurden mit den Aschenproben und einer Reihe von Referenzsubstanzen Untersuchungen mit der XANES-Spektroskopie an der Synchrotron-Lichtquelle BESSY II in Berlin-Adlershof durchgeführt. Mit Linearkombination-Fits der erhaltenen Spektren ist so eine Spezifizierungsanalyse der Aschen möglich. Hier konnten einzelne chemische Verbindungen von Kupfer und Zink identifiziert und somit die stoffliche Zusammensetzung der Ascheproben dahingehend bestimmt werden. Ebenfalls untersucht wurden die Rückstände der Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4. Dass hier Kupfer und Zink lediglich in stabil gebundenen Substanzen gefunden wurden, kann als weiterer Beleg für die Praxistauglichkeit des untersuchten Verfahrens angesehen werden.

In AP3 wurden die Ergebnisse aus AP1 und AP2 zusammengeführt qualitativ ausgewertet. Die Laboruntersuchungen zeigten, dass gut wasserlösliche Verbindungen von Kupfer und Zink enthalten sind, aber weit unterhalb der vorgesehenen Berücksichtigungsgrenze für H410-Substanzen von 0,1%. Bei der Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4 liegen die gemessenen Konzentrationen (umgerechnet auf die Verbindungen mit dem höchsten stöchiometrischen Faktor) oftmals darüber. Durch die Multiplikation mit 100 werden bei der Berechnung im Minimum bereits 10% erreicht – bei einem Grenzwert von 25%. Im Regelfall wird jedoch der Grenzwert nicht überschritten. Damit gilt eine Regeleinstufung von HMVA als nicht gefährlicher Abfall.

Dies wurde beim abschließenden Fachgespräch im April 2024 von den Teilnehmern bestätigt. Im Freistaat Bayern wurde der genannte Praxisleitfaden für einen längeren Zeitraum von den Betreibern der bayerischen Anlagen angewendet, ohne dass Überschreitungen registriert wurden.

Summary

The further development of the circular economy using recyclable materials in disposed waste is a declared goal of the Federal Government and was the subject of this research project. The recycling of incineration bottom ash and slag from the thermal treatment of waste (IBA) can contribute to the protection of resources, especially if the mineral content can be recycled in addition to the recyclable metal content. This requires precise knowledge of the material properties and environmental behavior of the ashes and slags and is also closely linked to the formally correct assignment to the corresponding waste code based on the hazard criteria. An industry guideline for the classification of incinerator bottom ash and ash from domestic waste is already available for this purpose, which has been intensively discussed and agreed with federal and state representatives and which contains the classification system based on the European legal requirements. In order to be able to properly assess the hazard properties (HP) of ashes and slags from waste incineration plants, a systematic examination and evaluation of the available data is necessary. However, this data usually only refers to the elemental composition and the proportions that can be released in standardized leaching tests with water. The exact chemical composition is largely unknown. However, knowledge of the chemical composition is necessary for the assessment of the HP14 hazard criterion (ecotoxicity) and requires practical methods for testing. This project contributes to the expansion of the existing database and thus to the validation of the boundary conditions for a standard classification.

As part of the project, available industry data on ashes and slags from waste incineration plants were reviewed and expanded with our own analysis data from four sampled plants in Germany. The four plants cover a broad observation horizon both regionally (north, east, south) and in terms of waste input (municipal waste, substitute fuels).

Two of the samples were used to investigate the long-term leaching behavior of the ashes under different storage conditions. This made it possible to determine very precisely the proportion of chemical compounds that are safely classified as H410 substances. The aforementioned industry guideline for the classification of HMVA proposes a method for determining the other H410 substances relevant for classification based on an extraction with an organic acid at a slightly acidic pH value (pH=4). The practicability of the proposed method was intensively tested with the four bulk samples. Classification is then carried out using a calculation rule in which the H410 substance content is multiplied by 100.

The project was divided into three work packages (WP):

- ▶ WP1 identification of material flows and classification-relevant composition with a focus on metals and metal compounds,
- ▶ WP2 investigation of the analytical methods available for assessment and comparison of our own data sets with the current literature and
- ▶ WP3 qualitative evaluation of the work results and presentation of a derived method for assessing the risk of incineration ash and slag.

WP1 identified the relevant material flows and the substances relevant to classification with a focus on metals and metal compounds. As a result, it was determined that only the compounds of copper and zinc with the hazard statement H410 are relevant for the classification according to HP14. If it is not known which specific compounds are involved, the compound with the highest stoichiometric factor must be used for the calculation (worst-case approach). For copper and zinc, these are basic copper carbonate and zinc oxide.

The derived valencies of the individual substances and substance groups served as the basis for the experimental investigations and analyses carried out as part of WP2.

In WP2, the knowledge gained in WP1 was validated by means of specific investigations. The suitability of the practical guidelines of the IGAM and ITAD associations was first investigated using synthetic ashes. The relevant H410 substances of zinc and copper (extended by the compounds of the elements nickel and lead) were mixed with typical ash matrix substances (quartz, lime, limestone, aluminum oxide) and extracted at pH 4 with various organic acids. Maleic acid proved to be the most suitable in this investigation. When maleic acid is used, the relevant compounds are almost completely dissolved. This method is therefore well suited for determining the proportion of H410 substances.

The sources identified in WP1 were sampled and analyzed qualitatively and quantitatively for the metals and metal compounds they contain. The values of the individual substances and substance groups derived from the literature evaluations (WP1) were included in the experimental investigations and analyses according to their influence on the hazard-relevant properties of waste incineration ashes and slags.

The four ash samples were then analyzed using this method. The scope of the investigation was extended with the sequential extraction method. Extraction with an organic acid at pH 4 was followed by three further extraction steps. Substances sorbed on iron and manganese oxide surfaces (reducible fraction) and on organic matrix (oxidizable fraction) were quantified. The last extraction step was carried out with aqua regia and captured the poorly soluble residue. This procedure was used to detect the H410 substances relevant for classification, but also the other stably bound substances. These include spinels. It was found that the consistent separation of elemental metals and alloys (which are not relevant for classification) is of great importance. Incomplete separation can lead to an overestimation of the proportion of classification-relevant zinc and copper compounds. This means that the separation of non-ferrous metals from IBA from fine grain fractions is becoming more important than just the economic aspect.

As part of the project, the ash samples and a range of reference substances were analyzed using XANES spectroscopy at the BESSY II synchrotron light source in Berlin-Adlershof. With linear combination fits of the spectra obtained, a speciation analysis of the ashes was possible. Individual chemical compounds of copper and zinc could be identified, and the material composition of the ash samples determined. The residues from extraction with maleic acid at pH 4 were also investigated. The fact that copper and zinc were only found here in stably bound substances can be seen as further proof of the practical suitability of the investigated process.

In WP3, the results from WP1 and WP2 were combined and qualitatively evaluated. The laboratory tests showed that well water-soluble compounds of copper and zinc are contained, but far below the intended consideration limit for H410 substances of 0.1%. When extracted with maleic acid at pH 4, the measured concentrations (converted to the compounds with the highest stoichiometric factor) are often higher. By multiplying by 100, a minimum of 10% is already reached in the calculation - with a limit value of 25%. Commonly, however, the limit value is not exceeded. This means that IBA can be generally classified as non-hazardous waste.

This was confirmed by the participants at the final expert meeting in April 2024. In the Free State of Bavaria, the aforementioned practical guidelines have been applied by the operators of the Bavarian plants for a longer period without exceeding of the limit value being registered.

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation

Die energetische Verwertung von Abfällen wird entsprechend der europäischen Abfallrahmenrichtlinie in die vierte von fünf Stufen der Abfallhierarchie, nach der Vermeidung, der Vorbereitung zur Wiederverwendung und dem Recycling, eingeordnet. Dennoch wird eine große Menge an Abfällen, die für eine stoffliche Nutzung nicht mehr geeignet sind, der energetischen Verwertung zugeführt. Dadurch haben Abfälle inzwischen einen nicht zu vernachlässigbaren Anteil an der Strom-, Wärme- und Prozessenergieversorgung in Deutschland und liefern je nach angewandten Verbrennungsverfahren auch noch prozessbedingte Reststoffe für eine weitere stoffliche Verwertung.

Die folgende Anzahl von Verbrennungsanlagen spiegelt im Wesentlichen den Status Quo der Anlagen wider, die Abfälle oder abfallähnliche Einsatzstoffe verbrennen:

Siedlungsabfallverbrennungsanlagen (MVA)	66
Ersatzbrennstoffkraftwerke (EBS-KW)	32
Sonderabfallverbrennungsanlagen (SAV)	30
Altholzverbrennungsanlagen/Biomassekraftwerke (BMKW)	56
Klärschlammverbrennungsanlagen (KVA)	30

Im Fokus der Betrachtung der prozessbedingten Reststoffe (Abfälle) stehen als mengenmäßig interessanter Teil die Siedlungsabfallverbrennungsanlagen und die sogenannten Ersatzbrennstoffkraftwerke.

Die Abgrenzung zwischen Siedlungsabfallverbrennungsanlage (MVA) und Ersatzbrennstoffkraftwerk (EBS-KW) ist nicht immer eindeutig. Ursprünglich wurden die MVA in erster Linie zur Reduzierung des im Restabfall vorhandenen Schadstoffpotenzials sowie zur Aufkonzentration in einem erheblich verringerten Massenanteil (Verbrennungsrückstände) erbaut. Mittlerweile haben sie eine Funktion zur Wärme- und Stromversorgung übernommen. Die EBS-KW hingegen sind in erster Linie bereits zum Zwecke der Wärme- und Stromversorgung in der unmittelbaren Nähe zu den Energieabnehmern errichtet worden. Die eingesetzte Verbrennungstechnik ist häufig identisch. Heute werden auch in EBS_KW in der Regel Rostsysteme verwendet, weniger als ein Drittel der Anlagen verfügt über eine Wirbelschichtfeuerung. In beiden Anlagentypen werden unaufbereitete und aufbereitete Siedlungsabfälle verbrannt, wobei in den MVA schwerpunktmäßig unaufbereiteter Siedlungsabfall eingesetzt wird. Für die weiteren Betrachtungen sind Anlagen mit Rostfeuerung mit einer jährliche Verbrennungskapazität von rund 25 Mio. Mg von Relevanz (Flamme et al. 2018). Bei dieser Feuerungsart fällt als wesentlicher Verbrennungsrückstand die sogenannte Rostasche an.

1.2 Rechtliche Rahmenbedingungen für Rostaschen

In Deutschland fallen in der thermischen Abfallbehandlung pro Jahr rund 6 Millionen Tonnen Rostasche an (ITAD 2021). Der überwiegende Anteil davon wird in technischen Bauwerken oder auf Deponien verwertet, weniger als 20% werden beseitigt. Die Anforderungen an die Rostasche zur Deponierung wurden bereits in der TA Siedlungsabfall von 1993 vorgegeben (Bundesregierung 1993) und schließlich in der Deponieverordnung (DepVO) verbindlich festgelegt (Bundesregierung 2009). Darin werden vor allem Grenzwerte für das Eluat festgelegt. Obergrenzen für Feststoffgehalte gibt es nur für extrahierbare lipophile Stoffe und den Ausbrand (gemessen als Glühverlust oder Gesamtkohlenstoff (TOC)). Als Auslaugverfahren kommt das

einstufige Schüttelverfahren nach DIN EN 12457-4 mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis (W/F) von 10 L/kg zum Einsatz. Die Rostasche hält stets die Kriterien für die Deponieklasse I gemäß DepVO ein. Seit 2021 gibt es in Deutschland eine Ersatzbaustoffverordnung (EBV), die die Anforderungen an mineralische Abfälle bei der Verwertung regelt. Für die beiden für Rostasche vorgesehenen Qualitätsstufen HMVA-1 und HMVA-2 sind ausschließlich Anforderungen an das Eluat vorgesehen. Als Verfahren zur Herstellung der Eluate kommt wahlweise das Schüttelverfahren nach DIN 19528 oder das Säulenschnellverfahren nach DIN 19529 mit Wasser-/Feststoffverhältnissen von jeweils 2 L/kg zum Einsatz. Sowohl in DepVO als auch in der EBV werden die Grenzwerte als Eluatkonzentrationen in mg/L angegeben. Zum Vergleich der Grenzwerte in den beiden Vorschriften muss daher auf freigesetzte Menge E_i in mg/kg umgerechnet werden. Dies erfolgt durch Multiplikation mit dem W/F.

Tabelle 1: Anforderungen an Rostasche zur Verwertung (HMVA-1 und 2) und zur Deponierung (DK0, I und II).

Die Tabellenwerte wurden wegen unterschiedlicher Testverfahren auf Freisetzen in mg/kg bzw. µg/kg umgerechnet.

Element / Parameter	Einheit	HMVA-1	HMVA-2	DK 0	DK I	DK II
pH Wert	-	7 - 13	7 - 13	5,5 - 13	5,5 - 13	5,5 - 14
Elektrische Leitfähigkeit	µS/cm	2.000	12.500			
DOC (Eluat)	mg/kg			500	800	1.000
Cl	mg/kg	320	10.000	800	15.000	25.000
SO ₄	mg/kg	1.640	6.000	1.000	20.000	20.000
Sb	µg/kg	20	120	60	300	700
Cr (total)	µg/kg	300	920	500	3.000	10.000
Cu	µg/kg	220	2.000	2.000	10.000	50.000
Mo	µg/kg	110	800	500	3.000	10.000
V	µg/kg	110	300			
As	µg/kg			500	2.000	2.000
Pb	µg/kg			500	2.000	10.000
Cd	µg/kg			40	500	1.000
Ni	µg/kg			400	2.000	10.000
Hg	µg/kg			10	50	200
Zn	µg/kg			4.000	20.000	50.000
Wasserlöslicher Anteil	mg/kg			4.000	30.000	60.000
TOC (Feststoff)	%			1	1	3

Darüber hinaus gibt es Regelungen auf europäischer Ebene. Die Abfallrahmerichtlinie 2008/98/EG definiert eine Abfallhierarchie mit einer Prioritätenfolge von Vermeidung bis hin zur Beseitigung (Artikel 4), ebenso Nebenprodukte und das Erreichen des Endes der Abfalleigenschaft (Artikel 5 und 6). Die Kommission wird befugt ein Abfallverzeichnis zu erstellen und an den aktuellen Stand der Wissenschaft anzupassen (Artikel 7). Im Abfallverzeichnis existieren

zwei Einträge für Rostasche: 19 01 11* (Rost- und Kesselaschen sowie Schlacken, die gefährliche Stoffe enthalten) und 19 01 12 (Rost- und Kesselaschen sowie Schlacken mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 01 11 fallen). Als gefährliche Abfälle gelten Abfälle, die ein oder mehrere gefahrenrelevante Eigenschaften aufweisen. 15 Eigenschaften (hazard properties, HP) werden in der EU-Verordnung (EU) Nr. 1357/2014 definiert. Beispiele sind HP1 explosiv, HP2 brandfördernd, HP6 akut toxisch oder HP11 mutagen. Die Definitionen sind an die Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (Verordnung über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, CLP-Verordnung (CLP = Classification, Labelling, Packaging)) angeglichen. Damit ist das Abfallrecht mit dem Chemikalienrecht verknüpft. Die Systematik des Einstufungs- und Kennzeichnungssystems wird an anderer Stelle detailliert erklärt (Stark et al. 2013). Bezüglich der Gefährlichkeit von Rostasche konnte gezeigt werden, dass von den 15 gefahrenrelevanten Eigenschaften bei Rostasche nur die Eigenschaft HP14 „ökotoxisch“ zutreffend sein könnte (Nordsieck et al. 2018; Hennebert 2019; Nordsieck et al. 2019).

1.3 Gefährliche Eigenschaft HP14 (ökotoxisch)

Der Eintrag HP14 „ökotoxisch“ in der Verordnung (EU) Nr. 2017/997 lautet wie folgt: „Abfall, der unmittelbare oder mittelbare Gefahren für einen oder mehrere Umweltbereiche darstellt oder darstellen kann.“ In den weiteren Ausführungen in der Verordnung werden die Stoffe gelistet, die zu dieser Einstufung führen. Danach handelt es sich um die Stoffe, denen die Gefahrenhinweise (hazard statement code, HSC) H400, H410, H411, H412 und H413 zugeordnet sind. Diese Stoffe gelten als akut wassergefährdend (H400) bzw. chronisch wassergefährdend Kategorie 1 (H410), Kategorie 2 (H411), Kategorie 3 (H412) oder Kategorie 4 (H413). Es gelten Berücksichtigungsgrenzwerte (englisch *cut-off values*) von 1% (H400, H411, H412, H413) bzw. 0,1% (H410). Ist die Konzentration geringer als der Berücksichtigungsgrenzwert, wird der Stoff nicht gezählt. Ein Abfall wird nach HP14 als gefährlich eingestuft, wenn eine von drei Summen einen Wert größer oder gleich 25% ergibt:

- 1.) $\Sigma c(\text{H400})$,
- 2.) $100 \times \Sigma c(\text{H410}) + 10 \times \Sigma c(\text{H411}) + \Sigma c(\text{H412})$ oder
- 3.) $\Sigma c(\text{H410}) + \Sigma c(\text{H411}) + \Sigma c(\text{H412})$.

Eine vollständige Liste der gefährlichen Stoffe findet sich im Anhang VI der CLP-Verordnung (EG) Nr. 1272/2008. Die Liste umfasst in der aktuellen Fassung (18th Adaption to Technical Progress, ATP18) 4372 Einträge von Index Nummer 001-001-00-9 Wasserstoff bis Index Nummer 650-058-00-1 Margosa, extrahiert aus Kernen von *Azadirachta indica*. Davon haben zahlreiche Stoffe die Gefahrenhinweise H400 und H410-413, jedoch sind die allermeisten Einträge für die Einstufung von Rostasche natürlich ohne Bedeutung. Die Einstufungsregeln (1 bis 3, s.o) zeigen überdies an, dass besonders der Gefahrenhinweis H410 für einen Stoff einstuferrelevant ist. Nach Rechenregel 1 müssten mehr als 25% H400 Substanzen in Rostasche vorhanden sein. Die 5 Elemente in Es ist wichtig zu beachten, dass für die Summenberechnungen für die HP14-Eigenschaft nicht die Elementkonzentration zählt, sondern dass immer auf die betreffende Verbindung umgerechnet werden muss. Eine Ausnahme bildet hier Blei und seine Verbindungen. Als sogenannte „Anmerkung 1“-Substanz (englisch: Note 1) sind hier die Konzentrationen als Gewichtsprozent des Metalls bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zu verstehen. Für alle Bleiverbindungen gilt der Gefahrenhinweis H410. Beinhaltet ein Stoff 0,25% Blei (2500 mg/kg) wäre der Grenzwert von 25% bereits erreicht, siehe Rechenregel 2 oben. In der Arbeit von Hjelm et al. wird als Mittelwert für Blei in Rostaschen 1.309 mg/kg angegeben. Der Medianwert dort liegt mit 1.058 mg/kg nur wenig oberhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1%.

Tabelle 2 mit den höchsten Konzentrationen (Ca, Si, Al, Fe und Na) haben als ihre Verbindungen CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ und NaCl bereits einen Massenanteil von fast 60%.

Es ist wichtig zu beachten, dass für die Summenberechnungen für die HP14-Eigenschaft nicht die Elementkonzentration zählt, sondern dass immer auf die betreffende Verbindung umgerechnet werden muss. Eine Ausnahme bildet hier Blei und seine Verbindungen. Als sogenannte „Anmerkung 1“-Substanz (englisch: Note 1) sind hier die Konzentrationen als Gewichtsprozent des Metalls bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zu verstehen. Für alle Bleiverbindungen gilt der Gefahrenhinweis H410. Beinhaltet ein Stoff 0,25% Blei (2500 mg/kg) wäre der Grenzwert von 25% bereits erreicht, siehe Rechenregel 2 oben. In der Arbeit von Hjelmar et al. wird als Mittelwert für Blei in Rostaschen 1.309 mg/kg angegeben. Der Medianwert dort liegt mit 1.058 mg/kg nur wenig oberhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1%.

Tabelle 2: Elementare Zusammensetzung von Rostaschen.

Aufschluss mit Königswasser und Vergleich mit Daten aus der Literatur (Hjelmar et al. 2013).
Alle Daten in mg/kg, wenn nicht anders angegeben.

Element / Parameter	Probe IBA1	Probe IBA3	Literatur-Daten Mittelwert (min-max)
Ca	67.793	76.417	130.833 (50.825-198.289)
Si ¹	224.100	161.800	82.713 (6.106-96.078)
Fe	38.530	52.932	58.714 (34.216-11.8220)
Al	15.098	16.490	47.232 (30.527-75.089)
Na	10.916	9.599	21.379 (12.308-34.791)
Mg	4.781	4.655	12.429 (6.377-34.372)
K	3.663	2.504	7.748 (4.854-12.722)
P	3.247	4.378	5.633 (2.531-12.556)
Ti	2.687	2.661	4.244 (2.873-7.479)
S	2.853	3.785	3.862 (131-16.808)
Cu	1.216	2.883	3.275 (738-17.620)
Zn	1.671	2.504	3.241 (1.142-9.370)
Pb	475	418	1.309 (197-6.441)
Mn	546	929	1.173 (644-2.248)
Ba	774	1.483	1.102 (760-297)
Cr	28	180	353 (115-852)
Sr	132	213	271 (267-369)
B	89,5	26,1	198 (30-532)
Ni	85,0	100,8	185 (38-850)
Sn ¹	134,7	213,0	181 (52-737)

Element / Parameter	Probe IBA1	Probe IBA3	Literatur-Daten Mittelwert (min-max)
Sb	54,1	88,4	73 (18-250)
V	16,5	15,3	41,2 (19-248)
Co	35,7	32,9	31,8 (11-103)
Mo	4,4	8,2	30,1 (5-84)
As	7,8	34,2	17,3 (4,4-73,2)
Cd	1,9	1,1	4,8 (1,1-117)
Carbonat [%] ²	5,4	5,0	1,2 (0,5-2,1)
LOI [%] ³	1,93	1,8	1 (0,01-4,3)
Chlorid ⁴	2.318	4.485	9.211 (3.644-37.633)
Sulfat ⁴	7.337	16.544	11.586 (393-50.424)

¹ analysiert mit Röntgenfluoreszenz Analyse (RFA)

² als CaCO₃, analysiert mit Gasvolumetrie

³ gravimetrisch analysiert nach thermischer Behandlung bei 500 °C

⁴ analysiert mit Ionenchromatographie

Analog werden die in der Rostasche vorliegenden elementaren Metalle mit dem stöchiometrischen Faktor 1 berücksichtigt. Es existiert ein Eintrag im Anhang VI für elementares Kupfer (granuliertes Cu mit einer Partikellänge von 0,9-6 mm und einer Partikelbreite von 0,494-0,949 mm, H411) und elementares Zink (<1 mm, Zink-Pulver, H400 und H410).

Tabelle 3: Kupfer- und Zinkverbindungen, die in Rostaschen vorkommen könnten mit den entsprechenden stöchiometrischen Faktoren.

Substanz	EC Nummer	HSC	Stöchiometr. Faktor	Konzentrationsgrenzwert ¹
Schlacke aus Cu-Schmelzen	266-968-3	-		
CuFe2O4	601-678-6	-	3,76	
CuSO4	231-847-6	H400, H410	2,51	398,4
CuCl2	231-210-2	H400, H411	2,11	4.739,3
CuO	215-269-1	H400, H410	1,44	694,4
CuCl	231-842-9	H400, H410	1,56	641,0
Cu2O	215-270-7	H400, H410	1,13	885,0
CuCO3xCu(OH)2	235-113-6	H400, H410	1,74	288,2
Cu(OH)2	243-815-9	H400, H410	1,54	649,4
CuCO3	214-671-4	H400, H410	1,94	515,5
Cu2(OH)(PO4)	235-285-2	H400, H411	1,88	5.319,1

Substanz	EC Nummer	HSC	Stöchiometr. Faktor	Konzentrationsgrenzwert ¹
CuS	215-271-2	-	1,50	
Cu ₂ S	244-842-9	-	1,25	
Cu (pulverförmig)	231-159-6	H400, H411	1,00	10.000,0
ZnFe ₂ O ₄	269-103-8	-	3,69	
ZnSO ₄	231-793-3	H400, H410	2,47	404,9
ZnCl ₂	231-592-0	H400, H410	2,08	480,8
ZnO	215-222-5	H400, H410	1,24	806,5
ZnCO ₃	222-477-6	H400, H411	1,92	5.208,3
Zn(OH) ₂	243-814-3	H400, H411	1,52	657,9
Zn ₃ (PO ₄) ₂	231-944-3	H400, H410	1,97	507,6
ZnS	215-251-3	-	1,49	
Zn ₂ SiO ₄	237-057-8	H410	1,76	568,2
Zn (pulverförmig)	231-175-3	H400, H410	1,00	1.000,0
Messing	603-111-8	-		

¹ bezogen auf das Element

Es ist somit klar, dass für die Einstufung als gefährlicher Abfall im Wesentlichen die Schwermetallverbindungen mit dem Gefahrenhinweis H410 von Bedeutung sind. Die Konzentrationen dieser Verbindungen werden nach Rechenregel 2 mit 100 multipliziert, wenn ihr Anteil oberhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1% liegt. Da mit Ausnahme von Pb nicht die Elementkonzentration zählt, sondern die Konzentration der jeweiligen Verbindungen, führen je nach Molmasse der betreffenden Verbindung bereits deutlich geringere Elementkonzentration als 1.000 mg/kg zur Berücksichtigung bei der Summenbildung und somit zusammen mit weiteren Verbindungen möglicherweise zu einer Überschreitung des Grenzwerts von 25%. Die Berücksichtigungsgrenze für H411-Verbindungen liegt bei 1%, die entsprechenden Konzentrationen werden mit 10 multipliziert. In Tabelle 2 werden Verbindungen von Kupfer und Zink gelistet, die in Rostasche vorhanden sein könnten. In der letzten Spalte ist die Elementkonzentration von Cu bzw. Zn angegeben, die überschritten sein muss, damit die Verbindung berücksichtigt werden muss. Eine Konzentration von 0,1% CuSO₄ bedeutet einen Cu-Gehalt von 398,4 mg/kg.

Die Gefahrenhinweise für die akute bzw. chronische Wassergefährdung werden folgendermaßen ermittelt. Das europäische Chemikalienrecht REACH sieht vor, dass alle mit einer Menge von mehr als 1 Tonne pro Jahr auf den Markt gebrachten Substanzen registriert sein müssen. Im Rahmen des Registrierungsverfahrens werden auch mögliche Gefahreneigenschaften (HP1-HP15, s.o.) erfasst. Die Registrierungs dossiers sind auf der Internetseite der Europäischen Chemikalienagentur ECHA öffentlich einsehbar

(<https://echa.europa.eu/de/regulations/reach/substance-registration/the-registration-dossier>). Die Gefahreneinstufung einer registrierten Substanz sind im Abschnitt Classification & Labelling & PBT assessment zusammengestellt. Die Untersuchungen zu einer möglichen Wassergefährdung müssen vom Inverkehrbringer bereitgestellt werden und werden mit standardisierten Verfahren (*T/D protocol*) durchgeführt. Details zum Verfahren finden sich an

anderer Stelle (OECD 2001). Kurzgefasst wird ermittelt, ob eine aquatische Toxizität (LC_{50} – letale Konzentration 50% bzw. EC_{50} – Effekt-Konzentration 50%) bereits bei Mengen kleiner 1 mg/L (H400, H410), 10 mg/L (H411) oder 100 mg/L (H412) vorliegt. Die Prüfdauer für die akute Toxizität liegt bei 7 Tagen, für die chronische Toxizität bei 28 Tagen. Der Gefahrenhinweis H413 wird erteilt, wenn es Hinweise zur Besorgnis gibt (Sicherheitsnetz). Bei den Prüfungen geht die Toxizität von den entsprechenden Schwermetallkationen (Cu^{2+} , Zn^{2+} etc.) aus und es ist daher eigentlich unerheblich, welches Anion (Chlorid, Sulfat etc.) vorliegt. Aus den Untersuchungen kann abgeleitet werden, ab welcher (Kationen-)Konzentration eine akute oder eine chronische Wassergefährdung eintritt. Dies sind die sogenannten ökotoxikologischen Referenzwerte (ecotoxicological reference values, ERV). Für die Ableitung der akuten ERVs werden LC_{50} Werte genutzt, für die chronischen ERVs LC_{10} bzw. EC_{10} (oder NOEC, no observed effect concentration). Die gelisteten ERVs in Tabelle 4 wurden den Registrierungsdossiers der ECHA entnommen.

Tabelle 4: Ökotoxikologische Referenzwerte für verschiedene Metallkationen.

Alle Werte in $\mu\text{g/L}$.

Element/ Parameter	ERV (akute Tox.)		ERV (chron. Tox.)		Gefahren- hinweis	Quelle*
pH	6	8	6	8		
Ag	0,22		0,1		H410	231-131-3
Ni	120	68	2,4		H410	231-111-4
Cu	25	29,8	20	11,4	H410	235-113-6
Pb	73,6	20,5	17,8	6,1	H410	231-100-4
Zn	154	41,4	99	11	H410	231-175-3
Cd	18		0,21		H410	215-146-2
Sb	12.100		1.130		H412	215-474-6
Co 1	52		7,6		H412	215-157-2
V 2	693		203		H411	248-652-7
As	1.500		234		H410	231-148-6

1 Co_3O_4 , 2 V_2O_5

* angegeben ist die EC-Nummer zum Auffinden in der ECHA Datenbank

Zur Ableitung der ERVs wurden zahlreiche Messungen aus der Literatur herangezogen. In Tabelle 5 sind beispielhaft die Ergebnisse einer Studie zu den toxikologischen Effekten von ZnO aufgeführt, die zusammen mit anderen Studien in die Festsetzung eingeflossen sind. Messparameter war hier die Überlebensrate von Zebrafisch-Embryonen und -Larven 96 Stunden nach Befruchtung. Die 50%ige Überlebensrate liegt danach bei 1,55 mg/L (Zhu et al. 2008). ZnO ist mit H400 und H410 eingestuft.

Tabelle 5: Toxikologische Effekte von ZnO Suspensionen (bulk) mit unterschiedlichen Partikelkonzentrationen auf die Überlebensrate von Zebrafisch-Embryonen und -Larven 96 h nach Befruchtung.

Partikel-Konzentration (mg/L)	Überlebensrate nach 96 h (%)
0	96,667
0,1	96,667
0,5	85,996
1	68,667
5	15,37
10	8,77
50	0

Quelle: (Zhu et al. 2008)

Die Verbindung CuO hat die Gefahrenhinweise H400 und H410, weil der ERV von 25 µg/L (bei pH 6, s. Tabelle 4) in den entsprechenden Messreihen bereits bei Einwaagen von 1 mg/L überschritten wurde, s. Tabelle 6 (Delbeke 2008).

Tabelle 6: Gemessene Kupfer-Konzentrationen im OECD-Test nach 7 und 28 Tagen bezogen auf die Einwaagen von CuO von 1, 10 und 100 mg/L.

Einwaage CuO (mg/L)	Zeit (Tage)	Gemessene Kupferkonzentrationen (µg/L)		
		6	7	8
pH				
1	7	49	5	0
10	7	221	22	3
100	7	980	64	10
1	28	210	9	1

Quelle: (Delbeke 2008)

1.4 Einstufung von Rostaschen aus der thermischen Abfallbehandlung

Die Grundprinzipien zur Einstufung von gefährlichen Abfällen wurden in den vorherigen Kapiteln erläutert. Da die exakte stoffliche Zusammensetzung von Rostaschen nicht bekannt ist,

sondern meist nur die elementare (s. Tabelle 2), muss in einer geeigneten Verfahrensweise nach einem worst-case-Ansatz vorgegangen werden. Falls es also von einem Element H410-Substanzen gibt und diese zumindest theoretisch in der Rostasche vorhanden sein könnten (oberhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1%), muss angenommen werden, dass diese auch so in der Asche vorliegen. Auf Grund der Konzentrationen (s. Tabelle 2) Es ist wichtig zu beachten, dass für die Summenberechnungen für die HP14-Eigenschaft nicht die Elementkonzentration zählt, sondern dass immer auf die betreffende Verbindung umgerechnet werden muss. Eine Ausnahme bildet hier Blei und seine Verbindungen. Als sogenannte „Anmerkung 1“-Substanz (englisch: Note 1) sind hier die Konzentrationen als Gewichtsprozent des Metalls bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemisches zu verstehen. Für alle Bleiverbindungen gilt der Gefahrenhinweis H410. Beinhaltet ein Stoff 0,25% Blei (2500 mg/kg) wäre der Grenzwert von 25% bereits erreicht, siehe Rechenregel 2 oben. In der Arbeit von Hjelm et al. wird als Mittelwert für Blei in Rostaschen 1.309 mg/kg angegeben. Der Medianwert dort liegt mit 1.058 mg/kg nur wenig oberhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1%.

Tabelle 2 sind dies Cu-, Zn- und Pb-Verbindungen. Verbindungen von Cr, Ni, As, Cd usw. fallen wegen ihrer niedrigen Elementkonzentration aus der Betrachtung heraus. Für Blei und seine Verbindungen wird die elementare Konzentration herangezogen, die in unseren eigenen Messungen (s. Tabelle 2) regelmäßig unter 0,1% und damit unterhalb der Berücksichtigungsgrenze liegt. Als einstufigsrelevant verbleiben somit die Verbindungen von Zink und Kupfer, wie $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, ZnO , $CuSO_4$, CuO , Cu_2O , $CuCl$ und Cu -Carbonat (basisch).

1.5 Kenntnisstand zu Untersuchungsmethoden

Wie bereits ausgeführt, genügt die Kenntnis der elementaren Zusammensetzung nicht, sondern es muss ebenso die Bindungsform bestimmt werden. Als methodischer Ansatz wurde dafür der Praxisleitfaden von den Verbänden ITAD und IGAM entwickelt (IGAM et al. 2020). Dieser beruht auf einer **selektiven Extraktion mit einer organischen Säure bei pH 4**. Zuvor werden aus der Rostascheprobe die elementaren Metalle und Legierungen wie Messing (Cu-Zn) abgetrennt. Dabei können grobe metallische Partikel auf einfache Weise manuell abgetrennt werden. Die Probe muss dann für das weitere Verfahren aufgemahlen werden, was die Abtrennung feiner Metallpartikel ermöglicht, da sie duktil sind und daher beim Absieben auf 0,25 mm im Siebrückstand verbleiben. Die Extraktion mit einer organischen Säure ähnelt in Teilen der BCR-Methode (Community Bureau of Reference) zur Untersuchung der Mobilität von Schwermetallen in Böden und Sedimenten (Quevauviller et al. 1997). Auch hier wird in einem ersten Extraktionsschritt eine organische Säure (in der BCR-Methode Essigsäure) eingesetzt, um oxidisch und carbonatisch gebundene Metalle in Lösung zu bringen. Bei der Ausarbeitung des Praxisleitfadens hat sich Maleinsäure als am besten geeignete organische Säure für die Extraktion potenzieller H410-Substanzen aus Rostasche herausgestellt. Zusammen mit der Information über wasserlösliche Schwermetallverbindungen wie Kupfer- oder Zinksulfat aus den standardisierten Auslaugtests mit Wasser-/Feststoffverhältnissen von 2 oder 10 L/kg können so im Praxisleitfaden vier Stoffgruppen unterschieden werden:

Stoffgruppe 1: Metalle (elementar oder als Legierung),

Stoffgruppe 2: wasserlösliche Verbindungen,

Stoffgruppe 3: oxidische und carbonatische Verbindungen und

Stoffgruppe 4: in schwachen Säuren unlösliche Verbindungen.

Bei Stoffgruppe 2 wird davon ausgegangen, dass es sich um H410-Substanzen handelt. Die gemessenen Konzentrationen werden mit den stöchiometrischen Faktoren für $CuSO_4$ (2,51) und

ZnSO₄ (2,42) auf die entsprechenden Substanzen umgerechnet. Bei Stoffgruppe 3 handelt es sich im Regelfall um H410-Substanzen. ZnCO₃ als carbonatische Verbindung (EC-Nummer 222-477-6) ist allerdings nur als H411-Substanz eingestuft. Es kommt jeweils der höchste stöchiometrische Faktor zur Anwendung (1,74 für CuCO₃xCu(OH)₂, 1,24 für ZnO). Verbindungen in Stoffgruppe 4 sind keine H410-Substanzen. Zu dieser Stoffgruppe gehören z.B. Silikate und Spinelle (Mischoxide mit der Summenformel Me(II)Me(III)₂O₄). Die Bildung des Spinells CuFe₂O₄ (Kupferferrat) und verschiedener Silikate (CuO)_x(SiO₂)_y ist in thermischen Prozessen aus den entsprechenden Oxiden möglich, da die Rahmenbedingungen eine Möglichkeit zur Synthese dieser Verbindungen darstellt (Gmelin-Institut 1961; Gmelin-Institut 1965) bieten.

Der Praxisleitfaden wird bereits routinemäßig von Betreibern unterschiedlicher Rostasche-Aufbereitungsanlagen zur Qualitätskontrolle eingesetzt. Dabei sind die Freisetzen von Schwermetallen in Form wasserlöslicher Verbindungen so gering, dass sie stets unterhalb der Berücksichtigungsgrenze liegen. Bei der Gruppe der Oxide und Carbonate wurde regelmäßig Zn gefunden, was umgerechnet auf ZnO (stöchiometrischer Faktor 1,25) oberhalb der Berücksichtigungsgrenze liegt. Alle anderen Schwermetallverbindungen blieben darunter. Die Summenwerte nach Rechenregel 2.) erreichen Werte zwischen 11,7 und 15,5%, also deutlich unter 25%.

Eine experimentell sehr aufwändige Methode zur Ermittlung möglicher H410-Substanzen in Rostasche ist die **Speziierungsanalyse mit Hilfe der XANES-Spektroskopie** (Calvin et al. 2013). Die XANES-Spektren der einzelnen Verbindungen unterscheiden sich, so dass sich aus den Spektren von Rostascheproben durch Linearkombinationsfits die Gehalte einzelner Verbindungen bestimmen lassen. Solche Untersuchungen wurden mit Ascheproben aus schwedischen Abfallverbrennungsanlagen durchgeführt (Rissler et al. 2020). Danach lagen mit Ausnahme von zwei Werten für ZnCl₂ (1.164 und 1.031 mg/kg) die Ergebnisse für alle identifizierten Substanzen unterhalb der Berücksichtigungsgrenze von 1.000 mg/kg. Damit ergeben sich Summenwerte von 11,6 und 10,3%, ebenfalls deutlich unter 25%.

Ein **Verfahrensansatz basierend auf Bioverfügbarkeit** wird von Hjelmar und Hyks vorgeschlagen (Hjelmar et al. 2021). Dabei werden die Schwermetallfreisetzen bei einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 10 L/kg im pH-Bereich von 6-12 bestimmt. Die höchsten Freisetzen, in der Regel bei einem pH-Wert von 6, werden im Sinne eines worst-case-Ansatzes mit dem höchsten stöchiometrischen Faktor multipliziert und es werden die Werte eingeschlossen, die eigentlich unterhalb der Berücksichtigungsgrenze liegen. In einer Untersuchung mit 23 Rostascheproben aus dänischen und weiteren europäischen Abfallverbrennungsanlagen wurde als mittlerer Summenwert 17,9% ermittelt, also <25%. Die Robustheit der Methode wurde in einer Vergleichsmessung mit Flugasche aus der Abfallverbrennung gezeigt. Flugasche weist deutlich höhere Schwermetallgehalte auf. Folglich lag der ermittelte Summenwert bei 103% (>>25 %). Die Flugasche ist somit ein gefährlicher Abfall.

Weiterhin werden **Biotests zur Einstufung von Abfällen** eingesetzt. Die Verordnung (EU) 2017/997 enthält die bereits vorgestellten (s. Kap. 1.3) Vorgaben zu Konzentrationsgrenzwerten und Berechnungsmethoden für die HP14-Einstufung, jedoch keine Vorgaben zur Bewertung anhand von biologischen Prüfungen (Biotests). Auch der technische Leitfaden zur Abfalleinstufung (2018/C 124/01) gibt lediglich Hinweise zur Einstufung mittels Berechnungsmethode sowie zur Probenahme, Elution und zur chemischen Analytik. Von Seiten der Europäischen Kommission liegen somit keine spezifischen Empfehlungen für eine HP14-Einstufung mit Biotests vor. Infolgedessen müssen die Mitgliedstaaten über die Akzeptanz und Ausgestaltung von Biotests zur Einstufung von Abfällen autark befinden. Dabei sollten jedoch laut Leitfaden (2018/C 124/01, Anhang 3.14) zumindest möglichst die Bioverfügbarkeit (bioavailability) und Biozugänglichkeit (bioaccessibility) berücksichtigt werden.

Für Deutschland liegt keine bundeseinheitliche gesetzliche Regelung zur Einstufung von Abfällen anhand von Biotests vor. Auf Bundesebene existiert eine Handlungsempfehlung vom UBA zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Abfällen aus dem Jahre 2013 (Umweltbundesamt 2013). Für diese Handlungsempfehlung wurde zuletzt ein Evaluations- und Überarbeitungsprozess angestoßen. Die in diesem Kontext vom UBA in Auftrag gegebene Studie „*Einstufung von Spiegeleinträgen im Abfallverzeichnis nach HP 14 – Erarbeitung von Vorschlägen für eine Weiterentwicklung der Handlungsempfehlung zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Abfällen*“ (Forschungskennzahl 3721 34 3050) steht derzeit kurz vor der Veröffentlichung.

In dieser Studie wird eine ausführliche Betrachtung der unterschiedlichen Strategien zur HP14-Einstufung von Abfällen in verschiedenen europäischen Staaten vorgenommen. Demnach wird in den meisten Ländern, zu denen eine Datengrundlage im Rahmen der Studie auswertbar war, die Berechnungsmethode zugelassen. Lediglich in der Slowakei sind ausschließlich Biotests maßgeblich. In allen anderen Ländern ist die Berechnungsmethode mindestens gleichwertig einsetzbar und in einigen Fällen sogar die Methode der Wahl. Biotests sind in diesen Fällen nur dann einzusetzen, wenn die Datengrundlage für die Berechnungsmethode nicht ausreicht. Bezüglich der Vorgaben zur Probenahme und Probenvorbereitung auf der einen Seite wie auch zu den Biotests selbst auf der anderen besteht eine hohe Heterogenität. Überwiegend werden aquatische Biotests eingesetzt und die akute Toxizität adressiert. Chronische Biotests mit aquatischen Organismen werden nur in zwei Staaten (Frankreich und Spanien) eingesetzt und auch terrestrische Biotests sind wesentlich seltener und mitunter auch nur dann durchzuführen, wenn alle aquatischen Tests negativ sind. In einigen Ländern werden zudem Pflanzentests durchgeführt.

Zudem unterscheiden sich die eingesetzten Biotests in ihrem Testdesign und ihren Grenzkonzentrationen zur Bewertung zum Teil erheblich. Vielfach werden vollständige Konzentrations-Wirkungskurven mit mindestens fünf Verdünnungsstufen – so auch laut UBA-Handlungsempfehlung – des Abfalls bzw. Eluats erstellt. Aus diesen wird entweder die EC_x (effective concentration: akute Tests - EC₅₀, chronische Tests - EC₂₀) oder die niedrigste, nicht wirksame Verdünnungsstufe (lowest ineffective dilution, LID) ermittelt. In Tschechien und Österreich werden Limit-Tests mit einer festgelegten Testkonzentration durchgeführt, wobei in Österreich zudem eine vergleichsweise niedrige Limit-Konzentration von 100 mg/L eingesetzt wird. Dazu wird das mit einem W/F-Verhältnis von 10 L/kg hergestellte Eluat um den Faktor 1.000 verdünnt. Diese Testkonzentration orientiert sich demnach an der CLP-Verordnung (Kraus 2019), was aber laut o.g. Studie als nicht schlüssig angesehen wird, weil hernach Abfälle nicht als Stoffe, Gemische oder Erzeugnisse im Sinne von REACH (Verordnung (EG) 1907/2006, EG 2022, Artikel 2) und der CLP-Verordnung (Verordnung (EG) 1272/2008, EG 2021, Artikel 1) zu betrachten sind. Ferner gilt in Österreich, dass selbst wenn ein Abfall mit der Berechnungsmethode als gefährlich eingestuft wurde, Biotests durchgeführt werden können, um die fehlende Bioverfügbarkeit der Schadstoffe zu belegen und den Abfall als nicht gewässergefährdend einzustufen. Dieser Ansatz steht im Einklang mit den europäischen Vorgaben und berücksichtigt zudem die Forderung aus dem technischen Leitfaden zur Abfalleinstufung (2018/C 124/01), dass die Bioverfügbarkeit möglichst mit betrachtet werden sollte. Andersherum gilt, dass wenn ein Abfall mit der Berechnungsmethode als nicht gewässergefährdend eingestuft wurde, keine Biotests mehr nötig sind und in bestimmten Fällen das Nichtvorliegen der gefahrenrelevanten Eigenschaft HP14 gewässergefährdend sogar durch schlüssige Argumentation (z.B. aufgrund relevanter Produktinformationen oder Sicherheitsdatenblätter bei als Abfällen anfallenden Produktresten) dargelegt werden kann (Kraus 2019). Anhand dieses Beispiels wird deutlich, dass in den verschiedenen EU-Mitgliedsstaaten stark abweichende Bewertungskriterien gelten, die folgerichtig auch zu unterschiedlichen Einstufungen desselben Abfalls führen. Laut Studie sollten diese Rahmenbedingungen möglichst harmonisiert werden sollten.

Für Deutschland gilt nach dem aktuell gültigen Stand der Handlungsempfehlung (Umweltbundesamt 2013), dass eine Durchführung von Biotests erforderlich ist, wenn die vorliegenden Daten zur Abfallzusammensetzung und zur Ökotoxizität der einzelnen Bestandteile des betreffenden Abfalls (Spiegeleintrag) nicht ausreichen, um den Abfall einzustufen. Ein Abfall gilt danach als ökotoxisch (HP14), wenn in mindestens einem von sechs durchgeführten Biotests eine EC_{50} von $\leq 10\%$ Abfall- bzw. Eluatanteil ermittelt wird, wobei zunächst die aquatischen Tests durchgeführt werden sollen und die terrestrischen nur dann, wenn die aquatischen alle negativ sind. In den aquatischen Biotests soll der pH-Wert der Eluate bzw. Eluatverdünnungen nicht eingestellt werden. Falls toxische Effekte in Verdünnungen auftreten, deren pH-Wert außerhalb des für den Testorganismus geeigneten Bereichs liegt, können die Tests mit pH-Einstellung wiederholt werden. Ergebnisse der Tests mit pH-Einstellung sind jedoch für die HP14-Einstufung nicht relevant.

Die in der UBA-Handlungsempfehlung vorgeschlagenen sechs Biotests sind der Leuchtbakterienhemmtest nach DIN EN ISO 11348-2 (2009), der Algenwachstumshemmtest nach DIN EN ISO 8692 (2012) und der akute Daphnientest nach DIN EN ISO 6341 (2013) als aquatische Tests sowie der Feststoffkontakttest mit *Arthrobacter globiformis* nach ISO 18187 (2016), der Wachstumshemmtest mit *Brassica rapa* nach ISO 11269-2 (2012) und der Vermeidungstest mit Regenwürmern nach ISO 17512-1 (2008) als terrestrische Tests. Diese Zusammenstellung wurde in der Studie auf ihre Aktualität hin überprüft und es wird keine nennenswerte Anpassung gefordert, da es sich um standardisierte und langjährig eingesetzte Verfahren handelt. Alternativ zu den o.g. Biotests können laut Handlungsempfehlung allerdings auch andere standardisierte Testverfahren eingesetzt werden, für die entsprechende Erfahrungen mit der Testung von Abfalleluaten bzw. Abfällen vorliegen. Über geeignete Zusammenstellungen von Biotests (Testbatterien) zur ökotoxikologischen Bewertung von Abfällen wird derzeit in der wissenschaftlichen Gemeinschaft durchaus noch diskutiert (Pivato et al. 2019; Bandarra et al. 2020). Und auch wenn nicht alle Biotests gleichermaßen für alle Abfallarten geeignet zu sein scheinen (Bandarra et al. 2020), wird die Auswahl und der Umfang der Biotests laut Studie selbst als passend angesehen. Auf der anderen Seite werden aber diverse Vorschläge zur Weiterentwicklung der Durchführungsbedingungen gemacht, u. a. zur Probenahme, Probenvorbehandlung zum Transport, zur Probenaufbereitung und zur Elution, die maßgeblichen Einfluss auf die abschließende Bewertung haben.

Zusammenfassend muss festgestellt werden, dass aufgrund der fehlenden einheitlichen Vorgaben bzw. Harmonisierung auf europäischer Ebene eine Vielzahl unterschiedlicher Rahmenbedingungen und Biotests selbst eingesetzt werden, die in einem erheblichen Ausmaß zu abweichenden Ergebnissen in der Bewertung ein und desselben Abfalls führen können. Rostasche dürfte aufgrund seiner spezifischen Eigenschaften (anfänglich instabil, heterogen, hoher pH-Wert) unter den gegebenen Umständen eine Abfallart darstellen, die folgerichtig sehr heterogene Ergebnisse produziert.

Rostaschen in Biotests

Eine Analyse der Eluate im Rahmen o.g. Studie zeigte, dass die pH-Werte in Eluaten vor allem bei Aschen teilweise außerhalb des biologischen Toleranzbereichs ($>8,5$) liegen. In der Folge wurde untersucht, in wie vielen Fällen eine Einstellung des pH-Werts in einer Änderung der Toxizität mündete. Demnach führte eine pH-Wert-Anpassung bei der Durchführung der Biotests bei Rost- und Kesselaschen aus Müllverbrennungsanlagen mindestens zur Abnahme der Toxizität (Ferrari et al. 1999) bis hin zur Einstufung als nicht ökotoxischer Abfall (Lapa et al. 2002), was den starken Einfluss einer pH-Wert-Einstellung für diese Abfallart dokumentiert.

Generell sind eine Reihe von Untersuchungen publiziert in denen Rostaschen anhand von Biotests als nicht ökotoxisch bewertet werden. In Österreich wurden im Auftrag der Plattform Thermik mehr als 30 Verbrennungsrückstände aus verschiedenen Abfallverbrennungsanlagen sowie aus Biomasseheiz(kraft)werken untersucht (Kraus 2019). Es wurden keine ökotoxikologischen Effekte festgestellt und auch hinsichtlich der Alterung (frische Proben, zwei Monate oder sechs Monate alte Proben) oder anderer probenspezifischer Unterschiede konnten keine signifikanten Effekte ermittelt werden. Bei Bandarra wurde in einer Testbatterie von insgesamt 7 Biotests mit gealterter Asche keine Überschreitung der EC_{50} -Werte ermittelt (Bandarra et al. 2023). Moser & Römbke testeten 3 Proben aus 3 verschiedenen Abfallarten in einem internationalen Ringtest unter Beteiligung von 60 Laboratorien aus 15 Ländern. Die Rostasche war in keinem Test ökotoxisch (Moser et al. 2009).

Andere Untersuchungen offenbaren jedoch, dass Rostaschen in Biotests mitunter ökotoxikologische Effekte zeigen können und damit zurecht als Spiegelstricheintrag geführt werden. Römbke & Moser wiesen beispielsweise nach, dass Rostaschen teilweise in der gesamten aquatischen Testbatterie (Leuchtbakterie, Daphnie, Alge) nicht ökotoxisch waren, im Feststoffkontakttest dann aber ökotoxikologische Wirkung zeigten (Römbke et al. 2007).

Dieses Ergebnis zeigt, dass bei der Durchführung von Biotests mit Rostaschen die Bioverfügbarkeit nicht auf die auslaugbare Fraktion reduziert werden kann. In der Studie wird beispielsweise angemerkt, dass Abfälle, die aufgrund ihres Gehalts an Zinkoxid mit der Berechnungsmethode als chronisch gewässergefährdend (H410) eingestuft wurden, mit Biotests entlastet werden können, da das schwerlösliche Zinkoxid mit dem o.g. Schüttelverfahren nicht erfasst wird. Zwar bezieht sich dieser Aspekt nicht explizit auf Rostaschen, aber da Zinkoxid durchaus in Aschen nachzuweisen ist, ist dieser Zusammenhang nicht außer Acht zu lassen. Eine Methode zur Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit ist der Einsatz einer Reihe von unterschiedlichen Biotests (Hennebert 2019). Unter Berücksichtigung des pH-Wert-Einflusses bei Rostaschen, lässt sich ableiten, dass eine Nachweisführung zur ökotoxikologischen Bewertung von Rostaschen sehr aufwändig werden kann. Im Extremfall zeigen die aquatischen Biotests keine Wirkung, die nachgestellten terrestrischen dann aber schon. Eine etwaige Wiederholung der Messungen nach pH-Wert-Einstellung dürfte dann wieder bis zu terrestrischen Biotests führen. Mit Limit-Tests könnte der Aufwand für diese Testreihen deutlich verringert werden, was laut Studie zumindest auch generell eine Option für die HP14-Einstufung sein könnte.

2 Material und Methoden

2.1 Probenbeschaffung

Insgesamt wurden vier thermische Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland beprobt. Darunter befinden sich drei Siedlungsabfallverbrennungsanlagen und ein Ersatzbrennstoff-Kraftwerk (EBS-KW). Alle Anlagen waren Rostfeuerungen. Die Auswahl erfolgte, um einerseits verschiedene Hausmüllverbrennungsaschen (HMVA) auf deren elementare Zusammensetzung zu untersuchen und untereinander zu vergleichen, andererseits um HMVA mit EBS-Aschen zu vergleichen.

Für die Probenbeschaffung wurden Stahldeckelfässer mit einem Volumen von je 217 L verwendet. Zur Vermeidung von Kontaminationen durch den Kontakt der Probe mit dem Fass wurden vor der Befüllung zusätzlich transparente LDPE-Foliensäcke in die Fässer eingehängt. Die Probenahme und Befüllung der Fässer erfolgte vor Ort bei den MVAs durch Mitarbeiter der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Dabei wurden bei drei von vier Probenahmen nass ausgetragene Aschen mit Schaufeln in die Fässer überführt, wobei bei jeder Probenahme vier Fässer mit je etwa 100 kg Asche befüllt wurden. Bei einer Probenahme wurde hingegen trocken ausgetragene Asche (Trockenentschlackung) genommen – in Anlehnung an ein in einem früheren Refoplan-Vorhaben angewendetes Verfahren (Quicker et al. 2018). Da bei der Trockenentäschung das Material keinen Kontakt zu Wasser hat, findet keine (exotherme) Hydratation von CaO zu Ca(OH)_2 statt (Gupta et al. 2021). Ebenso bleiben hydraulische Reaktionen aus, die zur Verfestigung mineralischer Anteile und Anhaftung an Metallen führen können.

Die Probenahmen erfolgten am 15.06.2021 (IBA1), 08.06.2021 (IBA2, Trockenentäschung), 22.03.2023 (IBA3) und 28.11.2022 (IBA4, EBS-KW). Der Transport der Fässer zur BAM erfolgte entweder durch Mitarbeiter der BAM oder durch eine Spedition. Am Zielort wurden die Fässer bis zur Probenaufbereitung trocken bei Raumtemperatur gelagert.

2.2 Probenaufbereitung

Der Probenaufbereitung kommt bei Aschen aus der Müllverbrennung wegen der großen Inhomogenität eine besondere Wichtigkeit zu. Das Ziel dabei ist es, aus den umfangreichen Probemengen von je etwa 400 kg repräsentative Analyseproben zu erzeugen.

Die Probenvorbereitung erfolgte nach IGAM/ITAD Praxisleitfaden (IGAM et al. 2020). In einem ersten Schritt wird die gesamte Probemenge aus den vier Stahldeckelfässern auf einem Haufen zu einem Kegel geformt. Mit Hilfe von Schaufeln und Teilungsblechen aus Edelstahl wurde der Kegel in vier etwa gleichgroße Haufen geteilt. Zwei gegenüberliegende Haufen wurden anschließend vereint und für weitere Teilungsschritte aufbewahrt, die übrigen zwei Haufen wurden zurück in die Fässer gegeben. Diese Prozedur wurde zunächst so oft wiederholt, bis eine handhabbare Menge von etwa 20 kg erzeugt wurde. Alle Reste wurden für weitere Analysen zurück in die Fässer geschaufelt. Alle Untersuchungen im Rahmen dieses Projekts wurden mit der Kornfraktion <22 mm durchgeführt.

Für Eluatuntersuchungen konnte nach weiteren Teilungsschritten die zumeist feuchte Asche direkt verwendet werden (s. Kap. 2.3.3), für sämtliche andere Untersuchungen wurden die Teilproben auf einem Teilungsblech getrocknet. Nach dem Trocknen wurden mithilfe eines Magneten Eisenschrottpartikel aus den Proben entfernt (Entschrottung). Danach wurden die Proben mittels Backenbrecher auf eine Partikelgröße von <2 mm gebrochen. Aus dem

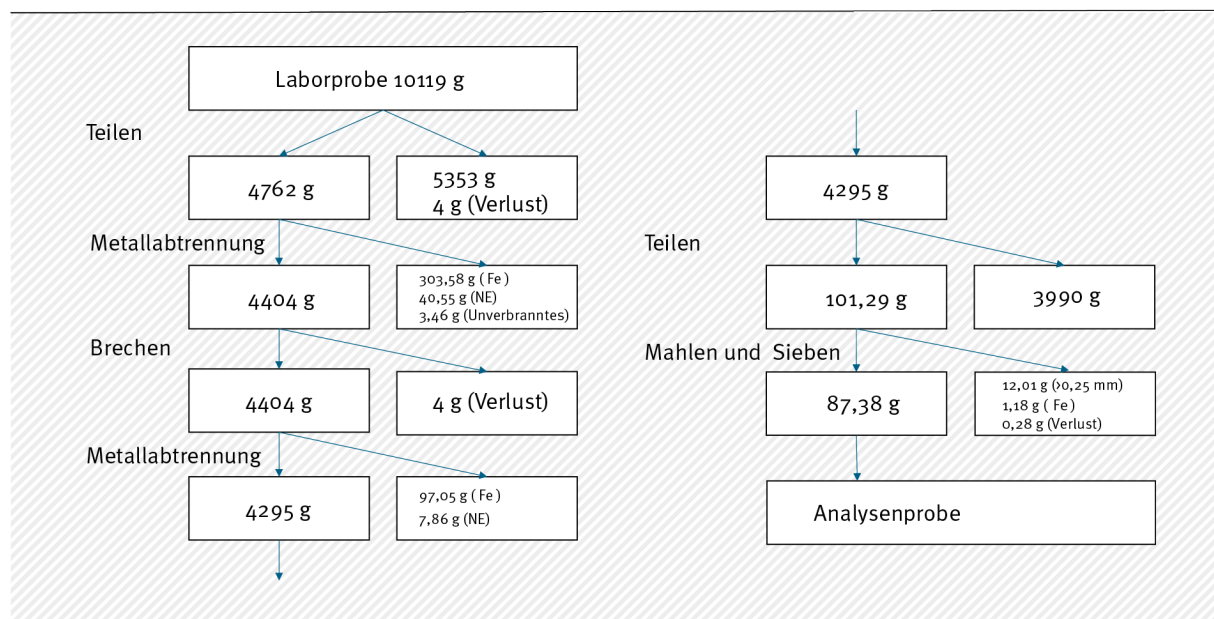
gebrochenen Gut wurden Nichteisen-Metallpartikel und unverbrannte Materialien (z.T. Papier oder Polymer-Vliesmaterialien) anhand optischer Begutachtung entfernt.

Im Vergleich zur anfänglichen großen Probenmenge lag nun eine handhabbare Menge an Material vor, welche nach dem Aussortieren von Störstoffen mittels Drehrohrprobenteiler weiter geteilt werden konnte. Eine Feinzerkleinerung des gebrochenen Materials folgte in einer Kugelmühle. Hier wird der (spröde) mineralische Teil pulverisiert, während noch verbliebene (duktile) Metallpartikel platt gewalzt werden und somit im letzten Siebschnitt abgetrennt werden können. Nach dem Mahlen wurden freigelegte magnetischen Partikel mit einem Magneten abgetrennt. Auch optisch sichtbare nichtmagnetische Metallpartikel wurden entfernt. Das erhaltene Feinkorn wurde in einem letzten Schritt auf <0,25 mm gesiebt und zur Analyse bereitgestellt.

Eine sorgfältige Probenaufbereitung war vor allem in Bezug auf Nichteisen-Metallpartikel essenziell, um eine Überschätzung der einstufigsrelevanten Metallverbindungen zu vermeiden. Abbildung 1 zeigt eine beispielhafte Massenbilanz der Probenaufbereitung. In mehreren Schritten werden aus 10 kg Laborprobe rund 90 g Analysenprobe hergestellt.

Abbildung 1: Ablaufschema der Probenvorbereitung am Beispiel der Probe IBA2.

Da die Probe trocken vorlag (Trockenentaschung) waren keine Trocknungsschritte notwendig.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

2.3 Charakterisierung der Proben

2.3.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) diente der Bestimmung der Elementkonzentrationen in den einzelnen Proben. Um eine ausreichende Homogenität, Feinheit und somit Repräsentanz zu gewährleisten, wurden hierfür die trockenen, feingemahlten Proben (<0,25 mm) verwendet. Von jeder Probe wurden 4 g in eine Messküvette aus Polypropylen gefüllt, welche mit einem Boden aus einer transparenten Polypropylen Folie präpariert wurden. Zum Einsatz kam ein

energiedispersives Röntgenfluoreszenzspektrometer (XEPOS III/X-LabPro 5.1 mit TurboQuant Auswertemodul, Spectro GmbH, Kleve).

2.3.2 Saure Aufschlüsse

Saure Aufschlüsse wurden vorwiegend mit Königswasser (Salzsäure und Salpetersäure im Verhältnis 3:1) in Anlehnung an DIN EN 13657 und DIN ISO 22036 durchgeführt. Dafür wurden 0,5 g der fein gemahlene Proben <0,25 mm verwendet, welche mit 10 mL frisch hergestelltem Königswasser in einem Polyethylen-Zentrifugenröhrchen versetzt wurde. Anschließend wurde das Gemisch in einer Mikrowelle (μ PREP-A, MLS GmbH, Leutkirch) aufgeschlossen (s.u.). Die erhaltenen Aufschlüsse wurden direkt für ICP-OES- oder ICP-MS-Messungen zur Bestimmung der Elementkonzentrationen verwendet. Es wurde jeweils eine Doppelbestimmung durchgeführt. Zusätzlich wurden Blindwertenproben ohne Probenmaterial angesetzt, um eine Kontamination der Probe durch die verwendeten Chemikalien und Gefäße auszuschließen. Die Blindwertproben wurden ansonsten wie die Proben behandelt.

Für die Königswasseraufschlüsse wurde über eine Kolbenhubpipette 2 mL doppelt destilliertes (Bidets) Wasser in die Gefäße gegeben, sodass alle Bestandteile benetzt waren. Anschließend wurde 3 mL konzentrierte HNO₃ und 9 ml konzentrierte HCl hinzugegeben. Dabei reagierte die Asche unter einer leichten Gasbildung mit dem Königswasser. Das Ganze wurde verschlossen und mit einem Schutzmantel und einer Schutzfolie auf dem Deckel in einem Rotorsystem der Mikrowelle druckdicht eingeschraubt. Die Schutzfolie wurde zur Verhinderung von Korrosion eingesetzt. In einem Probenbehälter wurde zusätzlich ein Temperatursensor eingefügt, um den Temperaturverlauf zu verfolgen und gegebenenfalls die Temperatur zu korrigieren.

Nachdem alle Rotoren mit den Aufschlussbehältern (vgl. Abbildung 1, unten rechts) eingebaut waren, wurde die Mikrowelle geschlossen und das dazugehörige Programm gestartet. Hierbei handelt es sich um den klassischen Königswasseraufschluss mit folgenden Betriebsparametern:

- ▶ Schritt 1: t = 10 min L = 800 W T = 160 °C p = 30,0 bar,
- ▶ Schritt 2: t = 05 min L = 1000 W T = 210 °C p = 30,0 bar,
- ▶ Schritt 3: t = 20 min L = 700 W T = 210 °C p = 40,0 bar und
- ▶ Schritt 4: t = 55 min Abkühlen über Ventilator.

Abbildung 2: Probenvorbereitung für Königwasserauflösung und Innenaufbau eines Mikrowellen-Messgeräts mit eingebautem Rotor und Temperaturfühler.



Quelle: Fotografie P. Scholz, BAM

Danach wurden die einzelnen Rotoren entnommen und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur weiter abgekühlt. Da im Inneren noch ein gewisser Druck vorlag, wurden die Gefäße vorsichtig über den Schraubverschluss geöffnet, sodass das aufgeschlossene Gut nicht hinaus-spritzte.

Bei der trocken ausgetragenen Asche wurden zusätzlich Totalauflösungen der gesamten Asche und einzelner Korngrößenfraktionen durchgeführt. Dafür wurde ein Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure und Perchlorsäure verwendet, das sonstige Verfahren ist mit dem Königwasserauflösung identisch.

2.3.3 Eluatherstellung und -untersuchung

Aufgrund der anfänglich hohen Reaktivität der Aschen und Schlacken wurden zur Eluatherstellung nach Probenahme bei den verschiedenen Müllverbrennungsanlagen direkt ein kleinerer Teil von etwa 20 kg in einem Kunststoffbehälter zur BAM transportiert, da die Stahldeckelfässer meist mit einer Spedition erst nach mehreren Tagen an der BAM eintrafen. Bei der Alterung der Asche über mehrere Tage ist es wahrscheinlich, dass zunächst wasserlösliche Spezies in wasserunlösliche Spezies (bei neutralem und basischen pH-Werten) umgewandelt werden, was einen großen Einfluss auf die Konzentrationen der Eluate hat.

Die Batchtests wurden gemäß (DIN 19529 2015-12) (W/F=2 L/kg) und (DIN EN 12457-2 2003-01) (W/F 10 L/kg) durchgeführt. Zur Eluatherstellung wurde die Asche zunächst geteilt und ausschließlich die Korngrößenfraktion <16 mm verwendet. Diese Fraktion wurde auf eine Probemenge von etwa 1 kg geteilt. Mit dieser Probe konnten im Anschluss Eluate mit einem Wasser-/Feststoffverhältnis (W/F) von 2 und 10 L/kg hergestellt werden. Dafür wurden jeweils etwa 70 g (W/F 10 L/kg) bzw. 300 g (W/F 2 L/kg) der Asche <16 mm in eine 1 L Duran-Schott-

Laborflasche gegeben und mit einer Menge destillierten Wasser aufgefüllt, um das entsprechende W/F-Verhältnis zu erreichen. Dabei wurde die Feuchtigkeit der Aschen und Schlacken und damit des bereits enthaltenen Wassers berücksichtigt.

Mithilfe eines Überkopfschüttlers wurden die Gemische für 24 Stunden rotiert, um eine optimale Durchmischung zu gewährleisten. Abschließend mussten die Suspensionen zentrifugiert und gefiltert werden, um feste Bestandteile vom flüssigen Eluat zu trennen. Die Eluate wurden anschließend chemisch analysiert, wobei zunächst Basisanalytik (pH, Leitfähigkeit, Trübung) sowie Bestimmung von total bzw. dissolved organic carbon (TOC bzw. DOC) und total nitrogen (TN) durchgeführt wurde. Es folgte eine Kationenbestimmung mittels IPC-OES/ICP-MS und eine Anionenbestimmung mittels Ionenchromatographie.

2.3.4 Speziierungsanalyse mit der XANES-Spektroskopie

Messungen von XANES-Spektren wurden an der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY II) durchgeführt. Im Speziellen wurde Kupfer- und Zink-K-Kanten-XANES-Spektroskopie an der KMC-2-Beamline des BESSYII durchgeführt. Der einfallende Strahl wurde mit einem Doppelkristall-Monochromator Si<111> monochromatisiert. Die Scans wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Cu- und Zn-K-Kanten-XANES-Spektren wurden im Bereich von 8.830 – 9.230 eV und 9.515–9.900 eV gesammelt, jeweils im Transmissionsmodus für die Referenzverbindungen (Standards) und im Fluoreszenzmodus für die realen Ascheproben. In Tabelle 7 sind die Kupfer- und Zink-Referenzverbindungen zusammengestellt, die für die Experimente verwendet wurden.

Tabelle 7: Kupfer- und Zinkverbindungen in den künstlich hergestellten Referenzproben für die Speziierungsanalyse mit der XANES-Spektrometrie.

Kupferverbindungen	Zinkverbindungen
Cu	Zn
Cu ₂ O	ZnO
CuO	ZnS
Cu ₂ S	ZnCl ₂
CuS	ZnCO ₃
CuCl	ZnSO ₄ x 7H ₂ O
CuCl ₂	ZnFe ₂ O ₄
CuCO ₃	Zn ₃ (PO ₄) ₂
CuSiO ₃	Zn(NO ₃) ₂
CuFe ₂ O ₄	Whitlockit * (Zn-haltig)
CuCO ₃ xCuOH ₂ **	
Whitlockit * (Cu-haltig)	

* Mineral aus der Mineralklasse Phosphate, Arsenate, Vanadate

** basisches Kupfercarbonat

Alle Spektren wurden mit der Athena-Software aus dem Demeter Paket (Version 0.9.26) hintergrundsubtrahiert und normalisiert auf einen Kantenanstieg von $\Delta\mu=1$ (Ravel et al. 2005). Zusätzlich wurden die Cu- und Zn-K-Kanten-XANES-Spektren mit einer linearen Kombinations-

anpassung (linear combination fit, LC-Fit) analysiert, wobei der spektrale Anpassungsbereich von -20 bis +150 eV festgelegt wurde. Die Anzahl der Verbindungen im endgültigen LC-Fit wurde auf vier begrenzt und es wurde festgelegt, dass sich die Summe der Verbindungen auf 100 % zu addiert. Aus allen möglichen LC-Fits wurden die fünf Kombinationen mit dem niedrigsten R-Wert ausgewählt.

Darüber hinaus wurde ein Differenzspektrum vor und nach selektiver Extraktion berechnet, indem die nicht normierten Spektren subtrahiert wurden. Für die LC-Fits der Differenzspektren wurden die gleichen Einstellungen wie zuvor verwendet, aber lediglich die HP14-relevanten Substanzen von Cu und Zn (s. Tabelle 7) verwendet.

2.3.5 Selektive Extraktion

Für die selektive Extraktion wurden zu je 1 g Probe 40 ml Extraktionslösung in ein Zentrifugenröhrchen gegeben, welche aus 0,1 M Maleinsäure und 0,1 M Natriumacetat bestand. Das W/F-Verhältnis war somit 40 L/kg. Nach der Zugabe wurde die Probe kurz geschüttelt und anschließend der pH-Wert auf 3,8-4,0 mittels HNO_3 und NaOH eingestellt. Das Gemisch wurde danach für 24 Stunden bei 150 U/min geschüttelt, wobei der pH-Wert, falls nötig, nach 1, 2, 4 und 6 Stunden auf 4,0 angepasst wurde (in der Regel war eine Absenkung mittels HNO_3 vonnöten). Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit vom Feststoff getrennt. Dafür wurden die Probengefäße für 5 Minuten bei 6.000 U/min zentrifugiert und anschließend die flüssige Phase dekantiert. Der feste Rückstand wurde zweimal mit je 4 mL H_2O (bidest.) gewaschen, zentrifugiert und erneut dekantiert. Die erhaltene Lösung von etwa 48 mL wurde auf 50 mL aufgefüllt und für die Kationenanalytik mittels ICP-OES und ICP-MS aufbewahrt. Für XANES-Spektroskopie wurde der feste Rückstand für 24 Stunden bei 80 °C getrocknet und anschließend gemahlen. Für die selektive Extraktion wurde für alle Proben eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

2.3.6 Sequenzielle Extraktion

Neben der selektiven Extraktion wurde eine zweite Extraktionsmethode durchgeführt. Dabei handelte es sich um eine vierstufige sequenzielle Extraktion, bei der nacheinander eine in schwachen Säuren lösliche, eine reduzierbare und eine oxidierbare Fraktion gesammelt wurde. Im Anschluss fand ein Königswasser-Aufschluss der residualen Fraktion statt. Zunächst war die Probenvorbereitung identisch zu derer der selektiven Extraktion, anschließend wurden je 0,5 g der Probe in einem Polypropylen-Kunststoff-Zentrifugenröhrchen eingewogen und anschließend die vier Extraktionsschritte durchgeführt.

Fraktion 1(löslich in schwachen Säuren):

- 1). 40 mL AcOH (0,11 M) pro 1 g Asche
- 2). 16 h bei 25 °C schütteln (pH 4,0)

Mit Essigsäure extrahierbarer Anteil: 20 mL einer 0,11 M AcOH-Lösung zugeben, 16 Stunden lang bei Raumtemperatur schütteln, bei 1500 U/min zentrifugieren, den Überstand abnehmen, den Rückstand mit 5 mL Bidestwasser waschen und separat zentrifugieren.

Fraktion 2 (reduzierbarer Anteil)

- 1). 40 mL $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (0,5 M)
- 2). 16 h bei 25°C schütteln

Rückstände der vorherigen Extraktion wurden zu 20 mL Hydroxylammoniumchlorid ($\text{NH}_2\text{OH HCl}$) 0,5 M gegeben. Die Proben wurden in einem Orbitalschüttler 16 Stunden lang (über Nacht) bei Raumtemperatur bei 30 U/min geschüttelt. Die feste Fraktion wurde durch Zentrifugation

von der Flüssigkeit getrennt bei 3.000 U/min für 5min. Die festen Rückstände wurden in einer Zentrifuge dreimal mit Bidestwasser gewaschen.

Fraktion 3 (oxidierbarer Anteil)

- 1). 10 mL H₂O₂ (8,8 M)
- 2). 1 h bei 25 °C schütteln
- 3). Weitere 10 mL H₂O₂ (8,8 M)
- 4). 1 h bei 85 °C im Wasserbad
- 5). 50 mL NH₄OAc (1 M; pH 2,0)
- 6). 16 h bei 25 °C schütteln

Den festen Rückständen aus dem dritten Schritt wurden 5 ml Wasserstoffperoxid (H₂O₂) zugesetzt. Die Probe wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur unter Schütteln aufgeschlossen.

Danach wurde ein Aliquot von 5 mL Wasserstoffperoxid zugegeben und der Aufschluss 1 Stunde lang bei 80 °C in einem Thermostatbad fortgesetzt. Dabei wurde das Flüssigkeitsvolumen auf etwa 1 mL reduziert.

Die festen Rückstände wurden in ein Zentrifugenröhrchen überführt und 25 mL Ammoniumacetat (CH₃CO₂NH₄) hinzugefügt. 1 M wurden hinzugefügt. Die Proben wurden in einem Orbitalschüttler 16 Stunden (über Nacht) bei 150 U/min und Raumtemperatur geschüttelt. Nach Zentrifugation des Gemisches bei 3.000 U/min für 5 min konnte die Lösung dekantiert werden. Die festen Rückstände wurden dreimal mit je 5 ml Bidestwasser gewaschen und anschließend das Zentrifugieren und Dekantieren wiederholt.

F4: mit Königswasser aufschließbare Fraktion

Nach der dritten Extraktionsstufe wurden die festen Rückstände getrocknet und anschließend mittels Königswassers aufgeschlossen. Das Verfahren ist dabei identisch zu dem im Kap. 2.3.2 beschriebenen Verfahren, wobei jedoch die Einwaage mit etwa 0,3 g deutlich geringer ausfiel.

3 Ergebnisse

3.1 Feststoffanalysen

Im Rahmen des Projekts wurde drei verschiedene Methoden zur Feststoffanalyse eingesetzt: Röntgenfluoreszenzanalyse (s. Kap. 2.3.1), Aufschluss mit Königswasser (s. Kap. 2.3.2) und Summe der vier Fraktionen bei der sequenziellen Extraktion (s. Kap. 2.3.6). Die Ergebnisse für die vier untersuchten Proben sind in Tabelle A1 im Anhang A aufgelistet. Dabei sind die Werte für die einzelnen Elemente zumindest immer in der gleichen Größenordnung. Allerdings ist die Streuung der Ergebnisse auch bei gleichem Probenursprung zum Teil erheblich. Die Spannweite von möglichen Feststoffgehalten in HMVA wurde bereits in Tabelle 2 aufgeführt und spiegelt die Inhomogenität der verbrannten Abfälle wider. Analysiert wird bei solchen Feststoffanalysen vorwiegend der mineralische Anteil. Die elementaren Metalle Eisen, Kupfer, Aluminium und verschiedene Metall-Legierungen wurden mit geeigneten Methoden bereits in den Anlagen weitgehend abgetrennt (Holm et al. 2017). Ausnahme war hier die Probe IBA2, die direkt am Entschlacker genommen wurde. Bei dieser Probe wurden die elementaren Metalle im Labor abgetrennt. Die in der Regel nicht vollständige Abtrennung der elementaren Metalle (Abrieb, Feinstpartikel) führt leicht zu hohen Werten bei Kupfer und Zink (durch die Legierung Messing) und weiteren Schwermetallen, wogegen größere Teile (s. Abbildung 3) auch händisch leicht separiert werden können. Für alle Untersuchungen wurden die elementaren Metalle abgetrennt. Bei den Proben IBA1, 3 und 4 erfolgte bereits in der Anlage eine Abtrennung der Metalle. Diese Aufbereitung erreicht vor allem größere Partikel. Kleinere Partikel wurden bei der Aufarbeitung der Laborprobe (s. Abbildung 1) abgetrennt.

Abbildung 3: Elementare Metalle aus HMVA.

Die drei Schmelzprodukte oben links sind gut als Messing (Cu-Zn), Kupfer und Aluminium zu erkennen. Münzen (rechts) bringen weitere Elemente wie z.B. Nickel mit. Aus verschiedenen Proben konnte ein kompletter Euro-Münzensatz (unten) zusammengestellt werden.



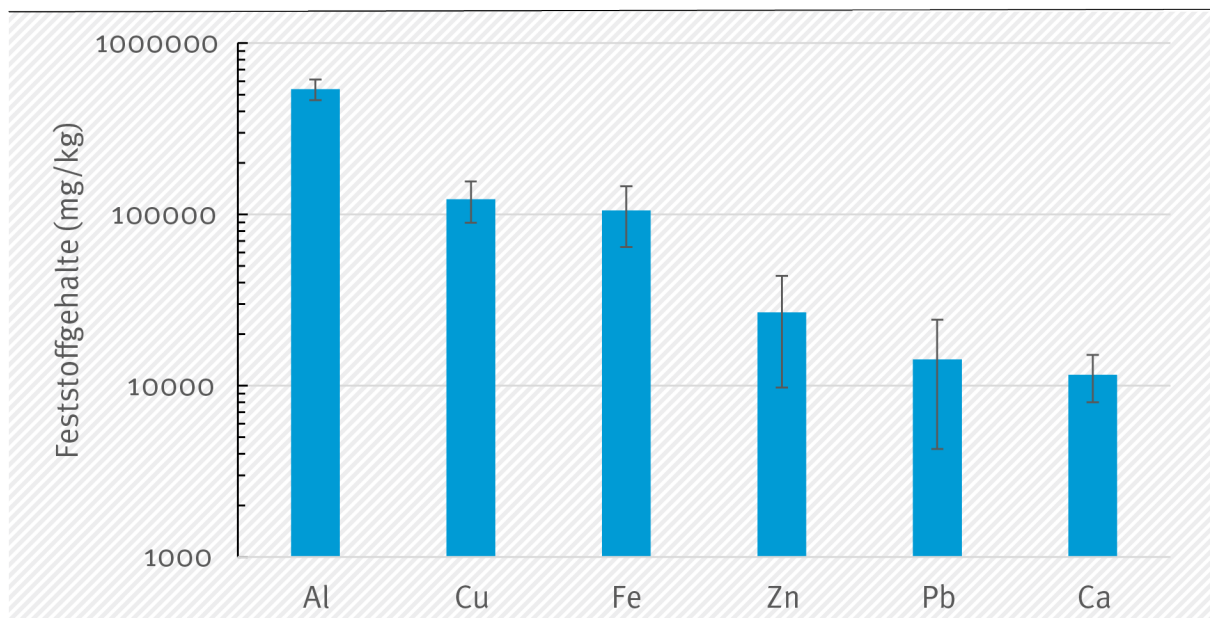
Quelle: Fotografie F. G. Simon, BAM

Für die Einstufung nach HP14 sind die Feststoffgehalte daher nicht anwendbar. Eine Umrechnung in die einstufigsrelevanten Verbindungen (s. Kap. 1.4) würde für Cu und Zn zu einer erheblichen Überschreitung des Grenzwertes von 25% führen (s. Rechenregel 2, Kap. 1.3). Aus diesem Grund kamen in diesem Projekt Verfahren zum Einsatz, die selektiv die Gehalte an H410-Substanzen erfassen.

Bei der Untersuchung der Freisetzung von Schwermetallverbindungen mit Wasser (s. Kap. 3.2) wurden an 14 Probenahmetagen die vor der Eluatherstellung abgetrennten Metallpartikel in Königswasser gelöst und analysiert. Die Partikel bestehen zu rund 54% aus Al, 12% Cu, 11% Fe, 2,6% Zn und 1,4% Pb. Der gemessene Anteil an Ca (1,2%) stammt von den mineralischen Anteilen bei den Metallpartikeln. Alle weiteren Konzentrationen liegen unter 1%. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse mit den entsprechenden Schwankungsbreiten.

Abbildung 4: Anteile von Al, Cu, Fe, Zn und Pb an den abgetrennten Metallpartikeln vor den Eluatuntersuchungen.

Ca ist mineralischer Nebenbestandteil. Alle weiteren Konzentrationen liegen unter 1%.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

3.2 Eluatanalysen

Für die Deponierung oder die Verwertung von HMVA werden selten Anforderungen an die Elementkonzentrationen gestellt, sondern es werden in der Regel Auslaugungsgrenzwerte festgelegt. Daher war das Auslagverhalten von HMVA Gegenstand verschiedener Forschungs- und Übersichtsartikel (Dijkstra et al. 2002; Piantone et al. 2004; Dijkstra et al. 2006; Dijkstra et al. 2008; Di Gianfilippo et al. 2016; Huber et al. 2019; Luo et al. 2019). Mit den Ergebnissen aus Standardauslaugtests lässt sich der Anteil von Verbindungen der Stoffgruppe 2 (wasserlösliche Verbindungen, s. Kap. 1.5) ermitteln. Mit zwei der vier Aschen (Proben A und B) wurden im Rahmen dieses Projekts umfangreiche Versuchsreihen durchgeführt, in denen der Einfluss der Lagerungsdauer auf die Freisetzung von Schadstoffen mit Wasser untersucht wurde.

Ein dreimonatige Lagerung von HMVA ist gängige Praxis bei der Behandlung von Rostaschen (Verein Deutscher Ingenieure 2023). Im Verlauf dieser sogenannten Alterung finden Immobili-

sierungsprozesse wie Carbonatisierung, Hydratation und Oxidation statt. Insbesondere wird die Auslaugung von Schwermetallen auf ein umweltverträgliches Maß reduziert, wie es für die Verwertung oder Entsorgung von HMVA auf Deponien erforderlich ist (Simon et al. 1995). Das Auslaugverhalten von Aschen wird von Parametern wie dem pH-Wert der Auslaugungslösung, dem Redoxpotenzial, dem Verhältnis von Wasser zu Feststoff (W/F in L/kg) und der Kontaktzeit oder der Fließgeschwindigkeit (bei Säulentests) beeinflusst (López Meza et al. 2010; Krüger et al. 2012; Liu et al. 2021). Für die meisten Schwermetalle ist der pH-Wert des Auslaugungstests der entscheidende Faktor. In Kontakt mit Wasser reagiert HMVA aufgrund des Vorhandenseins von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, einem Reaktionsprodukt von CaO, das bei der Verbrennung entsteht, alkalisch. Aus dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($K_L=5,5 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ L}^{-3}$ (Rauscher et al. 1977)) lässt sich ein maximaler pH-Wert von 12,35 errechnen. Die bei Standardauslaugungstests beobachteten pH-Werte liegen sogar noch höher. Während der Alterung reagieren Calciumoxid und -hydroxid in HMVA mit CO_2 aus der Atmosphäre (oder Regen im Falle der Außenlagerung) und bilden CaCO_3 . Die im Auslaugtest beobachteten pH-Werte sinken und damit auch die Konzentration der meisten Schwermetalle. Die Auslaugung von Chlorid und Sulfat wird durch den pH-Wert weniger beeinflusst (Simon et al. 2021), ist aber ebenfalls für die Verwendung relevant (zu den gesetzlichen Anforderungen für die Verwendung von HMVA in Europa, s. (Blasenbauer et al. 2020)).

Im Projekt wurde das Auslaugverhalten von HMVA im Verlauf des Alterungsprozesses bis zu 281 Tagen untersucht. Es wurden Batchtests mit unterschiedlichen, definierten W/F-Verhältnissen und Säulentests durchgeführt, die einen Vergleich der verschiedenen Verfahren ermöglichten. Die erhaltenen Auslaugungsdaten wurden mit Modellierungsergebnissen unter Verwendung der geochemischen Software Visual MINTEQ (Gustafsson 2020), die auf MinteqA2 (Allison et al. 1991) basiert, verglichen, um relevante Spezies in den Auslaugungsprozessen zu identifizieren und die zeitliche Entwicklung von Schwermetallkonzentrationen in den Eluatfraktionen (Säulentests) bzw. bei Batchtests deren Endkonzentration in Abhängigkeit des Probenalters abzuschätzen. Die Durchführung nahezu vollständiger chemischer Analysen von Eluaten und Feststoffanteilen ermöglichte es, die Reaktionsmechanismen im Alterungsprozess zu klären.

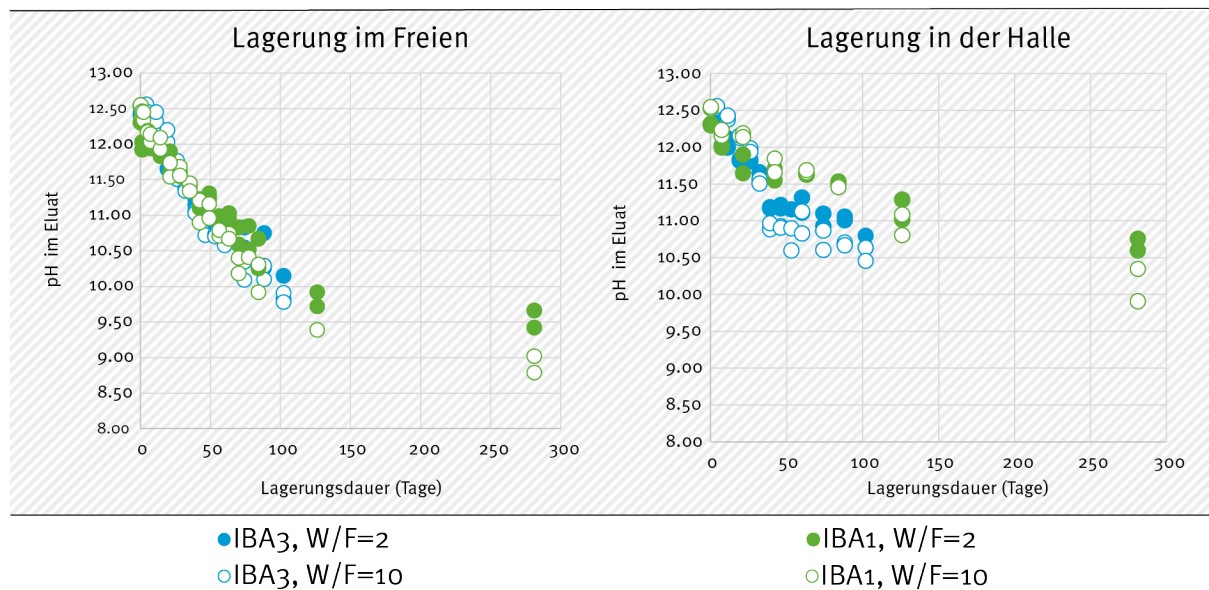
Es wurden standardisierte Batchtests mit einem W/F-Verhältnis von 2 und 10 L/kg durchgeführt. Die beobachteten pH-Werte der Auslaugversuche kurz nach der Probenahme ("frische" HMVA) lagen zwischen 12,3 und 12,5 ohne signifikante Unterschiede zwischen den beiden W/F-Verhältnissen. Mit zunehmender Alterung ("gealterte" HMVA) sanken die resultierenden pH-Werte der Batch-Lösung auf unter 10 für das im Freien gelagerte Material und unter 11 für das in Innenräumen gelagerte Material. Bei den Batchtests mit den im Freien gelagerten Proben sanken die pH-Werte schneller als bei den in Innenräumen gelagerten Proben. Abbildung 5 zeigt die pH-Kurven (getrennt für Innen- und Außenlagerung) in Abhängigkeit von der Lagerungszeit. Offensichtlich läuft der Alterungsprozess unter Außenbedingungen mit Regenwasser effizienter ab. Der vollständige Datensatz mit Zahlenwerten befindet sich im Anhang (Anhang A, Tab. A2).

Die Auslaugung der meisten Schwermetalle ist eine Funktion des pH-Werts. Im Rahmen dieses Projekts wurde die Freisetzung von Schwermetallen bei den pH-Werten am Ende der standardisierten Batchtests zwischen 12,5 und 8,8 (IBA1 nach 281 Tagen, s. Abbildung 5) und bei einem pH-Wert von 4 (selektive Extraktion mit Maleinsäure) beobachtet. Um die Versuchsergebnisse bei verschiedenen W/F-Verhältnissen und der Extraktion mit Maleinsäure vergleichen zu können, wurden die Konzentrationen auf die ausgelaugte Menge E in mg/kg umgerechnet. Für Cu, Zn, Pb und Sb wurde eine signifikante Abhängigkeit der Freisetzung vom pH-Wert festgestellt, wie in Abbildung 7 dargestellt. Die Abweichungen in der freigesetzten Menge bei den beiden verschiedenen W/F-Verhältnissen sowie bei der Lagerung im Freien und im Haus waren nicht signifikant. Cu, Zn und Pb zeigten eine parabel-ähnlichen Verlauf mit einem Minimum der Frei-

setzung im Bereich von pH 9 bis 10. Der Grund für dieses Verhalten im alkalischen Bereich, d. h. bei hohen Konzentrationen von Hydroxylionen OH^- , ist die Bildung von löslichen Hydroxokomplexen mit den Formeln $\text{Me}(\text{OH})_3^-$ und $\text{Me}(\text{OH})_4^{2-}$. Bei niedrigeren pH-Werten werden schwerlösliche Hydroxide ausgefällt, was zu deutlich geringeren Metallkonzentrationen im Eluat führt. Insbesondere bei Pb zeigt die Kurve einen steilen Konzentrationsanstieg von pH 11 bis hin zu pH 12,5. Die Konzentrationen steigen hier um vier Größenordnungen an (Abbildung 7 c).

Abbildung 5: pH-Werte, gemessen am Ende des mit den Proben A und B durchgeführten Batchtests.

Der pH-Wert sinkt beim Auslaugungstest bei den im Freien gelagerten Proben schneller und geht zu niedrigeren Werten über (vgl. Text).



Quelle: eigene Darstellung, BAM

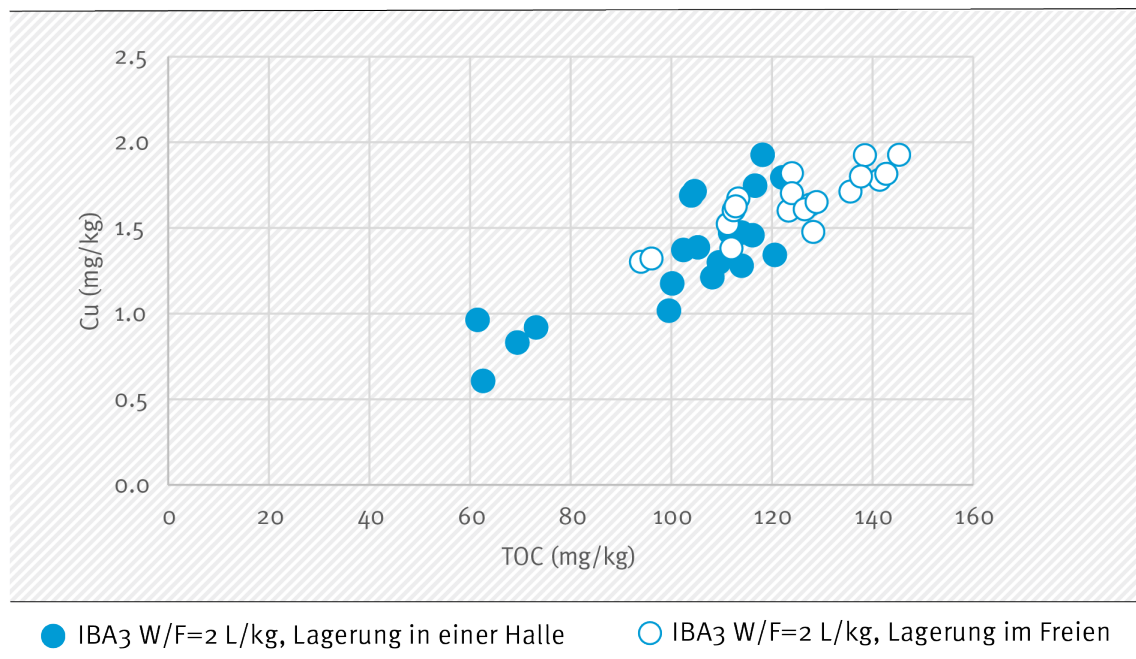
Die freigesetzte Kupfermenge unterscheidet sich erheblich zwischen IBA1 und IBA3 (Abbildung 7 a). Die Gründe hierfür könnten der höhere Cu-Gehalt in IBA3 (s. Tabelle 2) und, was noch wahrscheinlicher ist, mehr gelöster organischer Kohlenstoff in den Eluaten sein (IBA1 50-60 mg/kg, IBA3 100-140 mg/kg, beide Zahlen berechnet als freigesetzte Menge aus TOC-Daten (total organic carbon) in mg/L in Batch- und Säulenexperimenten), was zu einer verstärkten Kupferkomplexierung führt (Johnson et al. 1999). Diese Erklärung wird bestätigt durch Auftragung von freigesetzter Menge Cu gegen den TOC-Gehalt des Eluats, vgl. Abbildung 6. Es besteht eine nahezu lineare Abhängigkeit der Freisetzung von Cu als Funktion des TOC im Eluat. Der TOC im Eluat sank bei dem im Freien gelagerten Material auf niedrigere Werte als bei der Lagerung in der Halle.

Der Einfluss von organischem Kohlenstoff insbesondere auf die Kupferkomplexierung wurde in der Vergangenheit bereits intensiv untersucht (Meima et al. 1999; van Zomeren et al. 2004; Olsson et al. 2007; Arickx et al. 2010). Die Komplexierungsreaktionen wurden nicht in die Modellierung der experimentellen Ergebnisse einbezogen.

Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7 für Cu, Zn und Pb zeigen die Modellierungsergebnisse mit dem Programm Visual MINTEQ (Gustafsson 2020). Es wurde ein recht einfacher Modellierungsansatz gewählt. Er basierte auf einer Auslaugung bei W/F=10 L/kg für Cu, Zn, Pb, Sb, Ca, Na, Sulfat und Chlorid als gelöste Spezies und $\text{Cu}(\text{OH})_2$, PbCO_3 , ZnCO_3 und Ca-Antimonat und Ettringit als feste Phase (eingegeben als Feststoff, *infinite solid*) in Vminteq, s. Anhang A, Tabelle

A3). Die festen Phasen Tenorit (CuO), Larnakit (PbSO_4) und Melanothallit (CuCl) wurden ausgeschlossen (*excluded species*), da ihr Vorhandensein im Modell numerische Fehler verursachte. Die Vminteq-Programmfunktion *Sweep* wurde angewandt, um den pH-Wert in Schritten von 0,5 pH-Einheiten von 3 bis 13 zu variieren. Die entsprechenden Hydroxospezies von Cu und Zn sind in der integrierten Datenbank thermo.vdb vordefiniert. Pb(OH)_4^{2-} war nicht vorhanden und wurde daher unter Verwendung der Werte für die Stabilitätskonstante aus der MinteqA2-Datenbank MTQ3.11 ($\log K = -36.699$) (Allison et al. 1991) hinzugefügt.

Abbildung 6: Gemessene Freisetzung von Kupfer als Funktion gelöster organischer Substanz.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

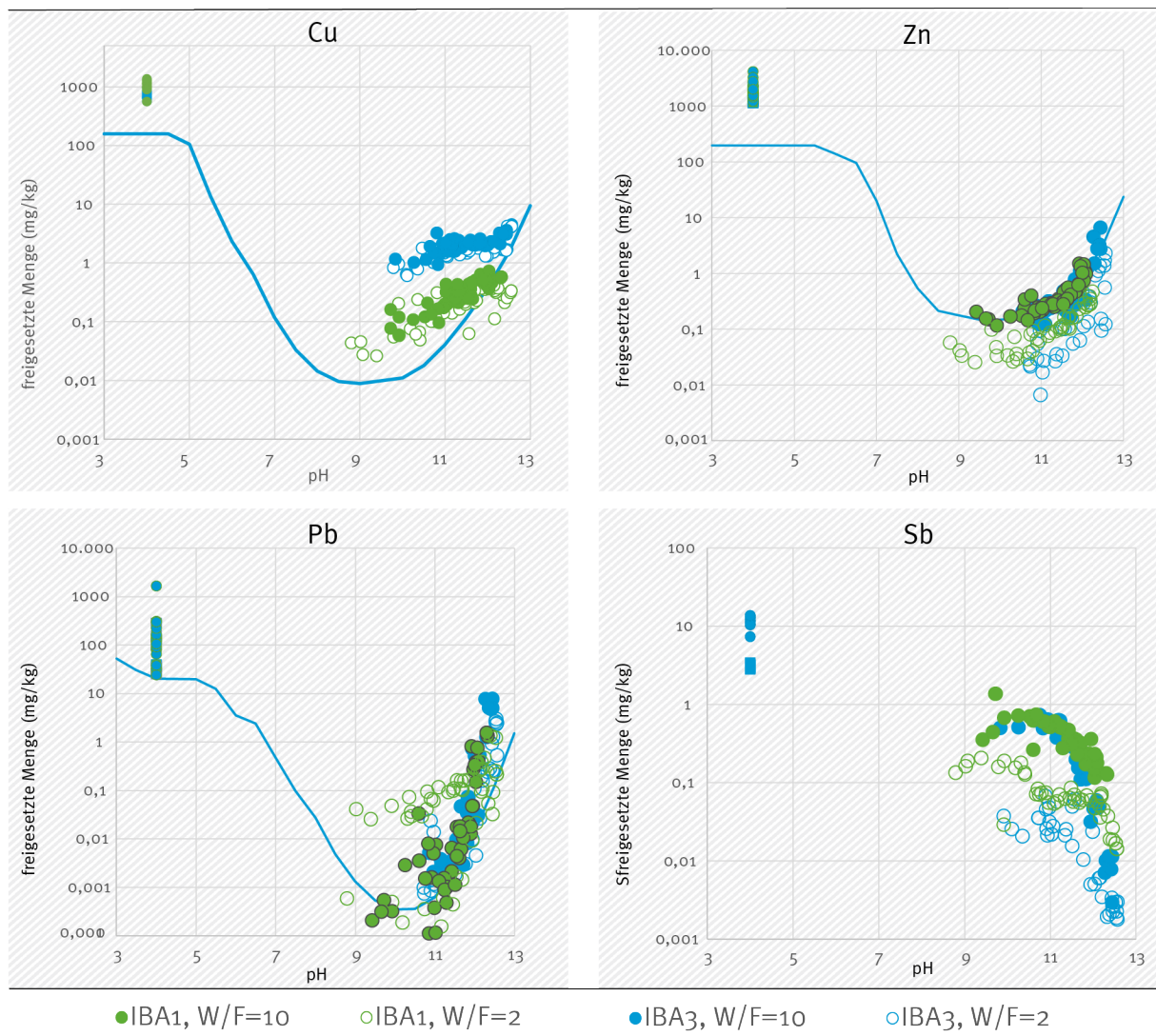
Die freigesetzte Menge bei einem pH-Wert von 4 (selektive Extraktion) ist um mindestens eine Größenordnung größer als die Höchstwerte im alkalischen Bereich. Die Auslaugung bei einem festen pH-Wert von 4 mit Maleinsäure werden im nächsten Kapitel detailliert diskutiert. Das Vorhandensein von Maleinsäure wurde nicht in die geochemische Modellierung mit Visual MINTEQ einbezogen. Die durchgezogenen Linien in Abbildung 7 sind im pH-Bereich von 3 bis 5 fast horizontal, da die in das Programm eingegebenen festen Phasen niedriger waren als die tatsächlichen Konzentrationen in den Proben.

Das Auslaugverhalten von Sb konnten mit dem angewendeten einfachen Modell nicht als Funktion des pH-Werts erklärt werden, daher gibt es keine durchgezogene Linie in Abbildung 7d. Ein ähnlicher Verlauf der Sb-Freisetzung in Abhängigkeit des pH-Wertes wurden von Paoletti et al. beobachtet (Paoletti et al. 2001). Die Freisetzung von Sb wird durch die Sorption an Eisenoxiden und amorphen Al-Mineralen beeinflusst, die in HMVA stets vorhanden sind (Cornelis et al. 2012). Dieses Sorptionsverhalten wurde nicht in das Modell einbezogen. Die Ausfällung wurde jedoch durch Hinzufügen von Ca-Antimonat als feste Phase zur Datenbank modelliert, wobei ein Wert für $\log K_s$ von -12,55 verwendet wurde (Johnson et al. 2005).

Antimon liegt in HMVA als das weniger toxische Sb(V) vor (Okkenhaug et al. 2015), d.h. als Oxyanion Sb(OH)_6^- (Kalbe et al. 2020; Simon et al. 2021). Es zeigt eine völlig andere pH-Abhängigkeit als Cu, Zn und Pb, siehe Abbildung 7 (d). Bereits in den 1990er Jahren wurde ein

Zusammenhang zwischen der Ca- und Sb-Konzentration in Deponiesickerwässern festgestellt (Johnson et al. 1999): hohe Sb-Konzentration bei niedriger Ca-Konzentration und umgekehrt, was auf eine Ausfällung von Sb(V) durch Ca-Ionen hindeutet. Die Autoren gaben eine Stabilitätskonstante $\log K = -15,5$ für $\text{Ca}(\text{Sb}(\text{OH})_6)_2$ an, die in einer späteren Arbeit auf $\log K = -12,55$ geändert wurde (Johnson et al. 2005). Dieser Befund wurde von verschiedenen Forschergruppen bestätigt (Cornelis et al. 2012; Kalbe et al. 2020; Simon et al. 2021) und wurde auch im Rahmen dieses Projekts bestätigt, zumindest bei den Batchtests, die bei einem W/F-Verhältnis von 10 L/kg durchgeführt wurden, vgl. Abbildung 8. Die Ca-Konzentrationen lagen meist in einem engen Bereich zwischen 100 und 250 mg/L (angegeben als ausgelaugte Menge in mg/kg). Bei den Batchtests mit W/F=2 L/kg zeigen die Daten eine größere Streuung. Es wurde dennoch eine angemessene Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Modellierungsergebnissen (Visual MINTEQ, unter Verwendung von $\log K$ von Ca-Antimonat = -12,55) festgestellt, d. h. hohe Sb-Konzentrationen bei niedriger Ca-Konzentration und umgekehrt.

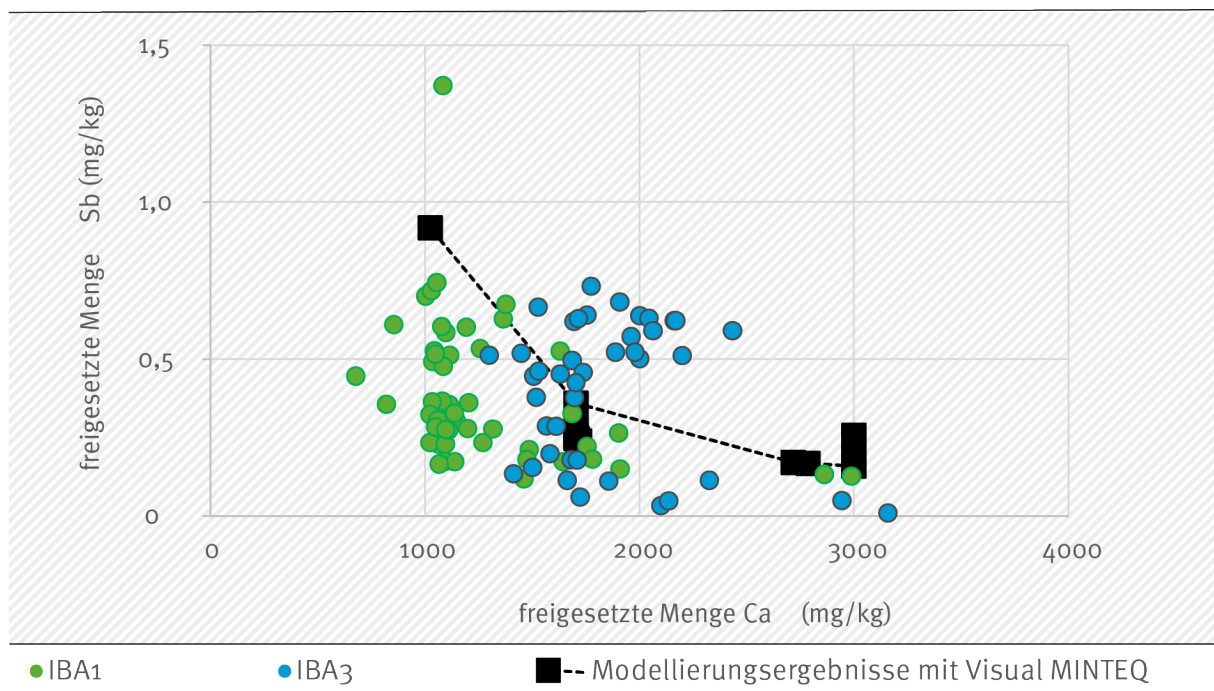
Abbildung 7: Freigesetzte Menge in mg/kg in Abhängigkeit vom pH-Wert für die Elemente Cu, Zn, Pb und Sb.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Mit IBA2 (Trockenentaschung) wurden ebenfalls Auslaugversuche durchgeführt, allerdings nur mit einer Lagerungsdauer von 28 Tagen (in einer Halle). Die trockenen Proben wurden zunächst durch Zugabe von Wasser auf einen üblichen Wassergehalt von rund 18% gebracht. Wegen der Reaktion von $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ wird dazu mehr als 18% Wasser benötigt. Aus dem Löslichkeitsprodukt von Ca(OH)_2 ($K_L=5,5 \times 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$) resultiert, dass sich dadurch ein pH-Wert von 12,25 einstellt. In der Praxis wurden auch höhere Werte beobachtet.

Abbildung 8: Freigesetzte Sb-Menge als Funktion der Ca-Konzentration in Batchtests mit W/F=10 L/kg.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Tabelle 8: Ergebnisse der Auslaugversuche mit IBA2 aus der Trockenentaschung.

Element / Parameter	0-22 mm	0-2 mm	2-22 mm
W/F= 2 L/kg (0 Tage)			
pH	12,4	12,5	12,2
Cu (mg/kg)	1,3	1,7	2,2
Zn (mg/kg)	0,5	0,5	0,2
W/F= 2 L/kg (28 Tage)			
pH	12,4	12,4	10,4
Cu (mg/kg)	1,1	1,1	1,1
Zn (mg/kg)	0,4	0,3	0,02
W/F= 10 L/kg (0 Tage)			
pH	12,5	12,5	11,9

Element / Parameter	0-22 mm	0-2 mm	2-22 mm
Cu (mg/kg)	2,5	3,4	2,0
Zn (mg/kg)	3,1	2,3	1,9
W/F= 10 L/kg (28 Tage)			
pH	12,4	12,5	10,0
Cu (mg/kg)	1,5	1,7	1,1
Zn (mg/kg)	1,0	1,7	0,1

Verdunstungsverluste während der 28tägigen Lagerung wurden ausgeglichen. Die pH-Werte (12,4-12,5) waren zu Beginn der Untersuchung wie erwartet hoch. Wegen der kürzeren Lagerungszeit war die Abnahme geringer als in der Versuchsreihe mit den Proben A und B. Mit IBA2 wurde der Einfluss der Korngröße untersucht. Wie in Kap. 2.1 erklärt, fanden in der trockenent-aschten Probe bis zur erstmaligen Zugabe von Wasser keine Verfestigungsreaktionen statt, so dass das Absieben einer Feinfraktion ohne nennenswerte Verschleppung von Feinanteil in die Grobfraktion durchgeführt werden kann (Syc et al. 2018). Daher wurden in dieser Versuchsreihe Auslaugtests mit drei Kornfraktionen durchgeführt (0-22, 0-2 und 2-22 mm). Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Auch hier sind die Schwermetallfreisetzungen ohne Relevanz für eine Bewertung nach HP14.

Weitere Ergebnisse zur Freisetzung von Schadstoffen in standardisierten Auslaugtests einschließlich Chlorid und Sulfat wurden in einem Artikel veröffentlicht (Simon et al. 2023). Für die Einstufung nach HP14 lässt sich aus den Ergebnissen folgern, dass Verbindungen, die als H410-Substanzen geführt werden (Stoffgruppe 2, wasserlösliche Verbindungen, s. Kap. 1.5) nur in Konzentrationen deutlich unterhalb der Berücksichtigungsgrenze von 1.000 mg/kg in HMVA vorhanden sind. Eine gute Wasserlöslichkeit weisen die Chloride und Sulfate von Kupfer und Zink auf (von 209 g/L bei CuSO₄ bis 3670 g/L bei ZnCl₂, (Rauscher et al. 1977)). Es ist klar, dass diese Substanzen den ERV (s. Tabelle 4) bereits beim Einsatz von 1 mg/L (W/F=10⁶ L/kg) im entsprechenden Test (*T/D protocol*, (OECD 2001)) deutlich überschreiten. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Löslichkeit von Cu und Zn wie gezeigt vom pH-Wert abhängt. Das bedeutet, dass gut wasserlösliche Cu- und Zn-Salze bei Erhöhung des pH-Werts als Hydroxide ausfallen. Die Löslichkeiten von Zn(OH)₂ (5,2 mg/L) und Cu(OH)₂ (6,7 mg/L) sind um mehrere Größenordnungen geringer. Da die Aschen im Regelfall nass ausgetragen werden, können gut wasserlösliche Cu- und Zn-Verbindungen, also die Chloride und Sulfate von Cu und Zn, in HMVA in der Regel nicht vorkommen sondern werden in der alkalischen Umgebung in die entsprechenden Hydroxide umgewandelt (z. B. Cu²⁺ + 2 OH⁻ → Cu(OH)₂↓).

Wassergefährdende Stoffe mit hoher Löslichkeit

Wassergefährdende Stoffe mit hoher Löslichkeit wie CuCl₂, CuSO₄, ZnCl₂ oder ZnSO₄ können in HMVA allenfalls in Konzentrationen deutlich unterhalb der Berücksichtigungsgrenze vorkommen und leisten daher keinen Beitrag zur Ökotoxizität. Dies zeigen die Ergebnisse der standardisierten Auslaugtests mit Wasser.

3.3 Methodenentwicklung zur selektiven Extraktion mittels organischer Säuren

Das Ziel der selektiven Extraktion bestand darin, möglichst alle Substanzen mit dem Gefahrenhinweis H410 „sehr giftig für Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung“ in Lösung zu bringen. Im Gegensatz dazu sollten Verbindungen ohne diesen Gefahrenhinweis nicht gelöst werden, um eine adäquate Einstufung von Müllverbrennungsaschen zu gewährleisten. Als Beispiel kann an dieser Stelle das Element Kupfer betrachtet werden, dessen Verbindungen CuSO_4 , CuCl , CuO , Cu_2O , CuCO_3 und viele weitere als H410-Substanzen gelten und sollten daher in Lösung gehen. Dagegen sind beispielsweise Silikate wie CuSiO_3 und Cuprospinelle wie CuFe_2O_4 nicht als H410-Substanzen deklariert. Sollten diese Kupferverbindungen ebenfalls in das Extrakt überführt werden, würde das ökotoxikologische Potential der Probe überschätzt.

Für die Entwicklung einer Methode zur quantitativen Analytik von H410-Substanzen durch selektive Extraktion wurden die organischen Säuren Äpfelsäure, Essigsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Zitronensäure und zusätzlich der Komplexbildner Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) auf deren Lösungsvermögen von Kupfer-, Zink-, Blei- und Nickel-Verbindungen mit dem Gefahrenhinweis H410 anhand synthetischer Aschen (Zusammensetzung s. Tabelle 9) getestet.

Tabelle 9: Einwaagen und Cu-, Ni-, Pb-, Zn-Konzentrationen in drei verschiedenen synthetischen Aschen A, B und C.

Jede synthetische Asche besitzt ein Gesamtgewicht von etwa 500 g.

Substanz	Einh.	Synth. Asche A	Synth. Asche B	Synth. Asche C
SiO_2	g	384	394	394
CaCO_3	g	99,9	100	100
CuO	g	0,623	0,633	
Cu_2O	g	0,575		0,565
CuCl	g	0,783		0,782
$\text{CuCO}_3 \times \text{Cu}(\text{OH})_2$	g	0,875	0,874	
ZnO	g	2,493	1,245	
PbO	g	0,596		0,538
PbCO_3	g	0,645	1,295	
PbSO_4	g	0,742		1,253
$\text{NiCO}_3 \times 2\text{Ni}(\text{OH})$	g	1,716	2,178	2,173
Fe_3O_4	g	6,916		
Cu Gesamt	g/kg	4	2	2
Ni Gesamt	g/kg	1,7177	2	2
Pb Gesamt	g/kg	3	2	2
Zn Gesamt	g/kg	4	2	2

Zur Vorselektion der organischen Säuren wurde lediglich die synthetische Asche A verwendet. Dafür wurden 0,1 M Lösungen der organischen Säuren in Wasser hergestellt. Die Lösungen wurden durch tröpfchenweise Zugabe von HNO₃ auf einen pH-Wert von 3,8 eingestellt.

Versuch 1: Vergleich verschiedener organischer Säuren als Extraktionsmittel

Hierbei wurden 1,5 g der synthetischen Asche A zu 30 mL der organisch sauren Lösungen (entspricht W/F von 20 L/kg) hinzugegeben und das Extraktionsvermögen der Säuren verglichen. Dafür wurden die Gemische bei 150 U/min für 24 Stunden bei Raumtemperatur auf einem Schütteltisch geschüttelt. Die Konzentrationen im Extrakt sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

Die Ergebnisse zeigten, dass Äpfelsäure (AS) und EDTA die besten Extraktionsergebnisse erzielten. In einem Dreifachansatz extrahierte AS 79% der Kupferverbindungen, EDTA 74%. Zinkverbindungen konnten nahezu vollständig gelöst werden, wobei es teilweise sogar zu Überbefunden kam, welche auf Inhomogenitäten der synthetischen Asche A zurückzuführen sind. Mit Blei verhält es sich ähnlich wie mit Zink, Nickel zeigt hingegen eine deutlich schlechtere Löslichkeit mit AS (ca. 40%) und EDTA (ca. 50%).

Weinsäure (WS) und Essigsäure (ES) zeigten eher durchschnittliche Extraktionsergebnisse, von bis zu 65% für Cu. Auch Zn- und Pb-Verbindungen wurden deutlich schlechter gelöst. Zitronensäure (ZS) zeigte das schlechteste Extraktionsvermögen, vor allem Cu-Verbindungen gingen kaum in Lösung.

Der Versuch 1 lässt sich wie folgt zusammenfassen: AS und EDTA stellten sich als vielversprechend für die selektive Extraktion von H410-Verbindungen heraus. WS und ES schwanken im Löslichkeitsvermögen und sind tendenziell als schlechter geeignet einzustufen, weshalb diese beiden organischen Säuren für weitere Untersuchungen nicht genutzt wurden. ZS besitzt das schlechteste Extraktionsvermögen und folglich ebenfalls nicht weiter berücksichtigt. Zu beachten ist, dass zum Zeitpunkt dieser Untersuchung Maleinsäure (MS) noch nicht zur Verfügung stand, weshalb dessen Ergebnisse hierbei noch nicht einbezogen wurden.

Tabelle 10: Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit organischen Säuren.

Die entsprechenden Prozentangaben beziehen sich auf die Einwaagen und Massenanteile des jeweiligen Elements der synthetischen Asche A.

Org. Säure	Cu		Zn		Pb		Ni	
	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)
AS 1	3,16	79,00	4,33	108,25	3,1	103,33	0,68	39,59
AS 2	3,18	79,50	3,93	98,25	2,6	86,67	0,68	39,59
AS 3	3,18	79,50	3,98	99,50	3,2	106,67	0,65	37,84
WS 1	2,61	65,25	2,07	51,75	1,17	39,00	0,16	9,31
WS 2	0,85	21,25	0,99	24,75	0,84	28,00	0,05	2,91
WS 3	0,82	20,50	0,89	22,25	0,59	19,67	0,14	8,15
ES 1	1,91	47,75	2,49	62,25	1,47	49,00	0,47	27,36
ES 2	2,22	55,50	2,71	67,75	2,36	78,67	1,04	60,55
ES 3	2,47	61,75	2,74	68,50	1,75	58,33	1,12	65,20

Org. Säure	Cu		Zn		Pb		Ni	
	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)
ZS 1	0,08	2,00	2,61	65,25	1,6	53,33	0,45	26,20
ZS 2	0,23	5,75	3,59	89,75	0,1	3,33	0,83	48,32
ZS 3	0,13	3,25	4,03	100,75	0,21	7,00	0,63	36,68
EDTA 1	2,95	73,75	3,64	91,00	2,36	78,67	0,83	48,32
EDTA 2	2,98	74,50	5,32	133,00	2,57	85,67	0,87	50,65
EDTA 3	2,93	73,25	4,28	107,00	3,29	109,67	0,92	53,56

Versuch 2: Vergleich Wasser/Feststoff-Verhältnis W/F 20 und 40 L/kg

Nachdem im ersten Versuch die Auswahl der möglichen zur Extraktion eingesetzten organischen Säuren auf EDTA und AS beschränkt wurde, sollte in einem zweiten Versuch der Einfluss des W/F-Verhältnisses auf das Extraktionsvermögen mit diesen beiden Säuren untersucht werden. Dafür wurden die 1 bis 2 g synthetischer Asche mit 20 bzw. 40 mL 0,1 M Äpfelsäure- bzw. EDTA-Extraktionslösung versetzt, der pH-Wert erneut auf 3,8 eingestellt und das Gemisch für 24 Stunden bei 300 U/min geschüttelt. Die weitere Vorgehensweise war dabei identisch zum Versuch 1. Zusätzlich wurde ein Gemisch aus AS und EDTA untersucht, s. Tabelle 11.

Vor allem bei Kupfer und Zink konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen W/F-Verhältnissen festgestellt werden. Bei der AS konnte für Blei und Nickel eine deutlich höhere prozentuale Löslichkeit bei dem W/F von 40 L/kg bestimmt werden, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, dass bei diesen beiden Elementen starke Schwankungen zu beobachten waren. Wird das Verfahren der selektiven Extraktion vor allem mit Blick auf die Bestimmung von Schwermetallgehalten in HMVA ausgelegt, muss allerdings mehr Wert auf die Löslichkeit von Kupfer und Zink gelegt werden, da diese beiden Elemente in deutlich höheren Konzentrationen in HMVA vorkommen. Da jedoch in allen Fällen die Löslichkeit der vier untersuchten Schwermetalle, bzw. deren Verbindungen, bei einem W/F-Verhältnis von 40 L/kg mindestens gleichwertig ist und teilweise über der bei W/F=20 L/kg liegt, wurden alle Folgeversuche mit W/F 40 L/kg durchgeführt.

Tabelle 11: Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit Äpfelsäure und EDTA mit den W/F-Verhältnissen 20 und 40 L/kg.

Org. Säure	Cu		Zn		Pb		Ni	
	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)
AS_W/F 20	3,25	80,77	3,95	98,50	1,86	59,56	0,57	28,47
AS_W/F 40	3,34	82,98	4,09	101,96	2,86	91,80	0,76	38,05
EDTA_W/F 20	3,07	76,30	3,88	96,86	2,75	88,11	0,50	24,95
EDTA_W/F 40	3,17	78,68	3,80	94,82	2,84	90,90	0,55	27,75
AS/EDTA_W/F 20	3,28	81,37	4,02	100,16	2,80	89,88	0,55	27,79

Versuch 3: Löslichkeit einzelner Schwermetallverbindungen in Äpfelsäure

Nachdem die Bedingungen für die selektive Extraktion weitestgehend festgelegt wurden, konnte im Anschluss eine erste Einzelbetrachtung verschiedener Schwermetallverbindungen durchgeführt werden. Dafür wurden diese Verbindungen in 50 mL einer 0,1 M Äpfelsäurelösung gegeben und für 24 Stunden bei 150 U/min geschüttelt. Anschließend wurde mittels ICP-OES die Schwermetallkonzentration bestimmt und mit dem theoretischen Wert für eine vollständige Löslichkeit verglichen, s. Tabelle 12.

Tabelle 12: Löslichkeit verschiedener Cu-, Zn-, Pb- und Ni-Verbindungen in 0,1 M Äpfelsäure, berechnet aus der Schwermetalleinwaage im Verhältnis zu den gemessenen Konzentrationen.

Substanz	Einwaage Substanz (mg)	Einwaage Element (mg)	Vollständige Löslichkeit (mg/L)	Gemessene Löslichkeit (mg/L)	Gemessene Löslichkeit (%)
CuO	113,6	90,8	1816	983,2	54,1
Cu ₂ O	125,2	111,2	2224	2220,6	99,9
CuCl	156,0	100,1	2002	2098,8	104,8
CuCO ₃ Cu(OH) ₂	176,0	101,1	2022	2053,0	101,5
CuCO ₃ Cu(OH) ₂ + Fe ₃ O ₄	174,0	100,0	2000	2024,0	101,2
ZnO	125,0	100,4	2008	1933,0	96,3
ZnO + Fe ₃ O ₄	124,5	100,0	2000	2048,3	102,4
PbO	108,4	100,6	2012	1983,6	98,6
PbSO ₄	145,6	99,5	1990	596,7	30,0
PbCO ₃	127,8	99,1	1982	1924,5	97,1
PbCO ₃ + Fe ₃ O ₄	127,6	98,9	1978	2003,1	101,3
NiCO ₃ xNi(OH) ₂ xH ₂ O	171,7	79,0	1580	1171,6	74,2
NiCO ₃ xNi(OH) ₂ xH ₂ O+Fe ₃ O ₄	171,7	79,0	1580	1107,8	70,11

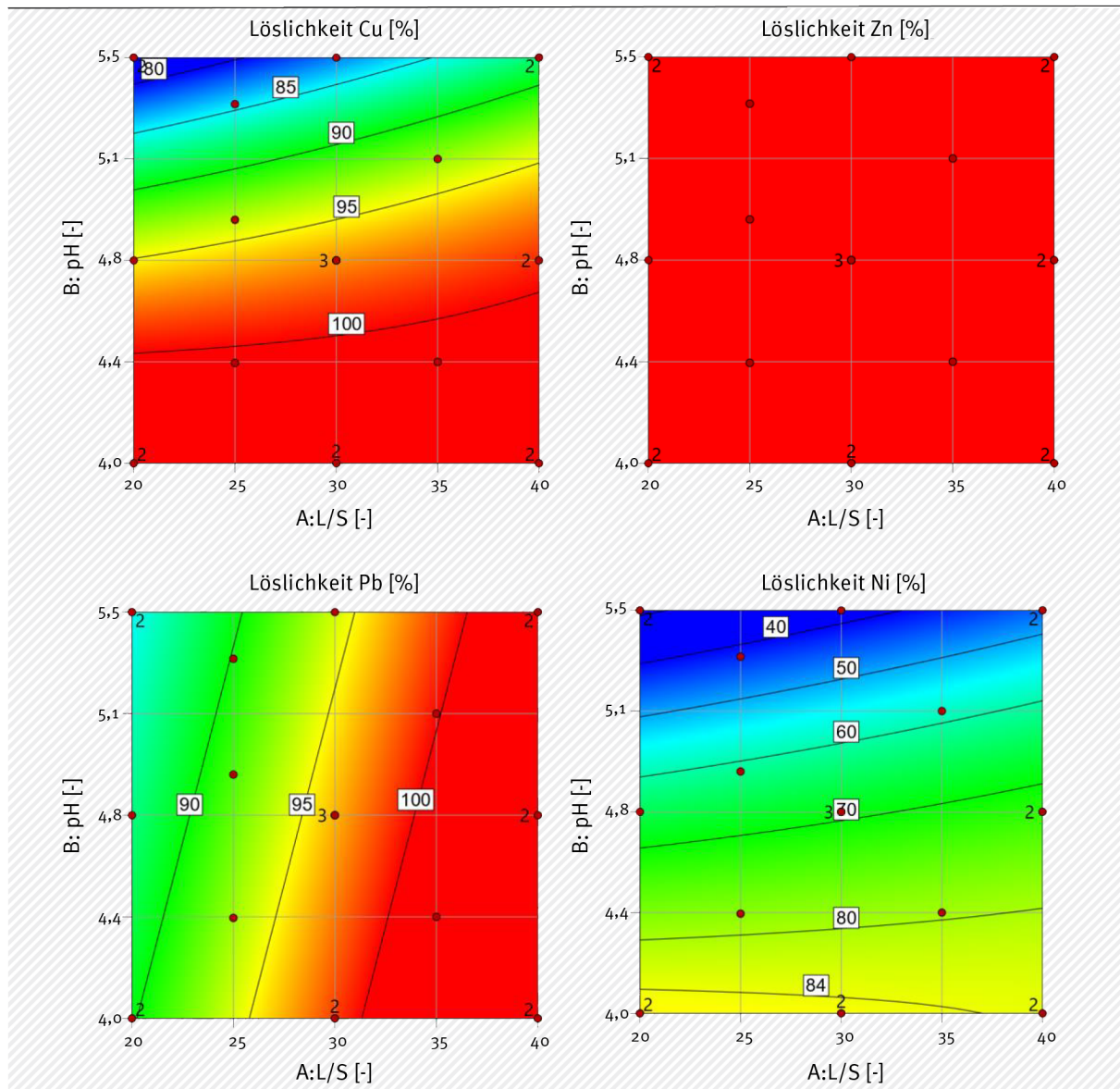
Mit Ausnahme von CuO konnte bei allen untersuchten Cu- und Zn-Verbindungen eine vollständige Löslichkeit unter den gegebenen Versuchsbedingungen ermittelt werden. Von den untersuchten Pb-Verbindungen zeigte das PbSO₄ eine deutlich geringe Löslichkeit als PbO und PbCO₃. Ni stand nur in Form von NiCO₃ x Ni(OH)₂ zur Verfügung, welches ebenfalls nicht vollständig in Lösung ging. Um die Störempfindlichkeit bei den Löslichkeitsuntersuchungen zu ermitteln, wurde teilweise Fe₃O₄ hinzugegeben. Dieses hat die Löslichkeit der Schwermetallverbindungen nicht beeinflusst, Unterschiede sind hauptsächlich mit Messungenauigkeiten zu erklären.

Versuch 4: Untersuchungen mit Maleinsäure

Aufgrund des ausgearbeiteten ITAD-Praxisleitfadnes wurden mit Maleinsäure vielversprechende Ergebnisse bei der selektiven Extraktion erwartet. Daher wurden nach deren Erhalt die beschriebenen Vorversuche zur Methodenentwicklung mit Maleinsäure wiederholt.

Abbildung 9: Löslichkeit von Cu, Zn, Pb und Ni bei verschiedenen pH-Werten zwischen 4,0 und 5,5 und verschiedenen W/F-Verhältnissen zwischen 20 und 40 L/kg.

Die Grafiken wurden erstellt mit Design Expert "Version 12.0.12. Stat-Ease," Design Expert Inc., Minneapolis, USA, (2005).



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Wie in Versuch 1 wurde 1 g der synthetischen Asche A verwendet, welche mit Maleinsäure und Natriumacetat (je 0.1 M) versetzt wurde. Zunächst wurde eine Parameteroptimierung des pH-Werts und des W/F-Verhältnisses mithilfe der synthetischen Asche A durchgeführt, s. Abbildung 9.

Vor allem bei Zink konnte schon bei einem hohen pH-Wert von 5,5 und einem niedrigen W/F-Verhältnis von 20 L/kg die vollständige Löslichkeit von nahezu 100% erreicht werden. Dagegen ist die Löslichkeit von Kupferverbindungen vorwiegend von einem niedrigeren pH-Wert von 4,4 begünstigt, das W/F-Verhältnis spielt eine eher untergeordnete Rolle. Bleiverbindungen lösen sich wiederum eher bei höheren W/F-Verhältnissen, der pH-Wert spielt hierbei eine untergeordnete Rolle. Nickelverbindungen verhalten sich in der Tendenz ähnlich wie Kupferver-

bindungen, jedoch reicht hierbei ein pH-Wert von 4,0 noch nicht für die vollständige Löslichkeit aus.

Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde geschlossen, dass ein pH-Wert von 4,0 niedrig genug ist, um die meisten untersuchten Verbindungen vollständig oder nahezu vollständig zu lösen. Mit einem W/F-Verhältnis von 40 L/kg kann die Löslichkeit begünstigt werden. Demzufolge wurde in einem nächsten Versuch 40 mL der Extraktionslösung zu den Proben gegeben, der pH-Wert auf 4,0 eingestellt und die Suspension für 24 Stunden bei 150 U/min geschüttelt. Innerhalb der ersten Stunden wurde der pH-Wert mehrfach überprüft und gegebenenfalls auf 4,0 korrigiert. Mithilfe von zehn Wiederholungen sollte die Extraktionsmethode validiert werden, s. Tabelle 13.

Tabelle 13: Mittels ICP-OES bestimmte Konzentration von Cu, Zn, Pb und Ni nach Extraktion mit Maleinsäure.

Die entsprechenden Prozentangaben beziehen sich auf die Einwaagen und Massenanteile des jeweiligen Elements der synthetischen Asche A.

#	Cu		Zn		Pb		Ni	
	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)	(g/kg)	(%)
1	3,92	98,03	3,64	90,91	2,79	92,87	1,54	89,41
2	4,08	102,07	4,02	100,40	2,84	94,81	1,56	90,72
3	3,99	99,73	3,66	91,46	4,04	134,65	1,51	87,84
4	4,05	101,31	3,83	95,67	3,21	107,09	1,60	93,21
5	4,02	100,37	3,60	90,07	3,58	119,46	1,48	86,37
6	3,90	97,52	3,68	92,09	3,23	107,72	1,50	87,53
7	3,84	95,97	3,73	93,22	3,98	132,76	1,52	88,27
8	3,87	96,65	3,82	95,48	3,24	108,12	1,48	86,31
9	3,85	96,18	3,69	92,30	3,36	112,12	1,49	86,44
10	3,92	98,00	3,75	93,83	3,79	126,24	1,49	86,83
Mittelwert	3,94		3,74		3,41		1,52	
Std.-Abw.	0,08		0,12		0,41		0,04	
Std.-Abw. [%]	2,08		3,07		12,12		2,41	

Aufgrund der Vielzahl der Wiederholmessungen konnte hierbei auch erstmals eine gute statistische Auswertung erfolgen. Mit der Maleinsäure konnte sehr hohe Löslichkeiten von nahezu 100% in Bezug auf die in der synthetischen Asche A enthaltenen Cu- und Zn-Verbindungen mit einer geringen Standardabweichung von 2 bis 3% erzielt werden. Dies gelang mit den zuvor getesteten Säuren vor allem bei den Cu-Verbindungen nicht, wobei maximal etwa 80% gelöst wurden. Auch die Pb-Verbindungen wurden zu einem sehr hohen Anteil gelöst, dabei lagen die Löslichkeiten allerdings häufig auch über 100%, es gab somit einen Überbefund. Dies spiegelte sich auch in der Standardabweichung wider, welche bei Pb-Verbindungen bei etwa 12% lag. Erstmals konnte durch den Einsatz von Maleinsäure als Extraktionsmittel auch eine hohe

Löslichkeit von Ni-Verbindungen erzielt werden, welche um 90% lag. Die Standardabweichung fiel dabei mit 2% gering aus.

Insgesamt lässt sich zusammenfassen, dass mit Maleinsäure im Vergleich zu allen anderen eingesetzten organischen Säuren die konstantesten Messergebnisse ermittelt wurden, welche auch allesamt nahe 100% Löslichkeit liegen. Damit konnte Maleinsäure uneingeschränkt für alle Folgeuntersuchungen von Realproben verwendet werden. Die so erhaltenen Messwerte aus den Realproben lassen einen direkten Rückschluss auf die Konzentration von H410-Verbindungen mit aus Cu, Zn, Pb und Ni zu.

Nach erfolgreicher Methodenentwicklung konnte die selektive Extraktion auf die realen Müllverbrennungsaschen angewendet werden. Hierbei wurden die bestimmten Konzentrationen nach Königswasser-Aufschluss mit denen der selektiven Extraktionen verglichen, s. Tabelle 14 Abbildung 10.

Tabelle 14: Konzentration gelöster Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in Müllverbrennungsaschen aus vier Anlagen nach Königswasser-Aufschluss (KW) und selektiver Extraktion (SE).

Alle Angaben in mg/kg.

Probe	Cu		Zn		Pb		Ni	
	KW	SE	KW	SE	KW	SE	KW	SE
IBA1	1196	431	3173	1113	374,8	29,5	77,3	10,8
IBA2	2080	597	2138	1133	324,0	15,72	97,2	6,3
IBA3	2884	560	3114	1231	822,5	31,1	140,7	7,1
IBA4	1430	747	2245	887	424,1	9,7	75,7	12,1
IBA2 0-2mm	2388	648	3315	2271	265,2	24,7	54,8	9,6
IBA2 2-4mm	3603	1571	1762	1181	452,6	29,3	56,5	6,5
IBA2 4-10mm	1678	433	1183	706	108,4	4,7	28,6	7,1
IBA2 10-22 mm	673	159	884	476	125,2	9,7	45,7	4,6

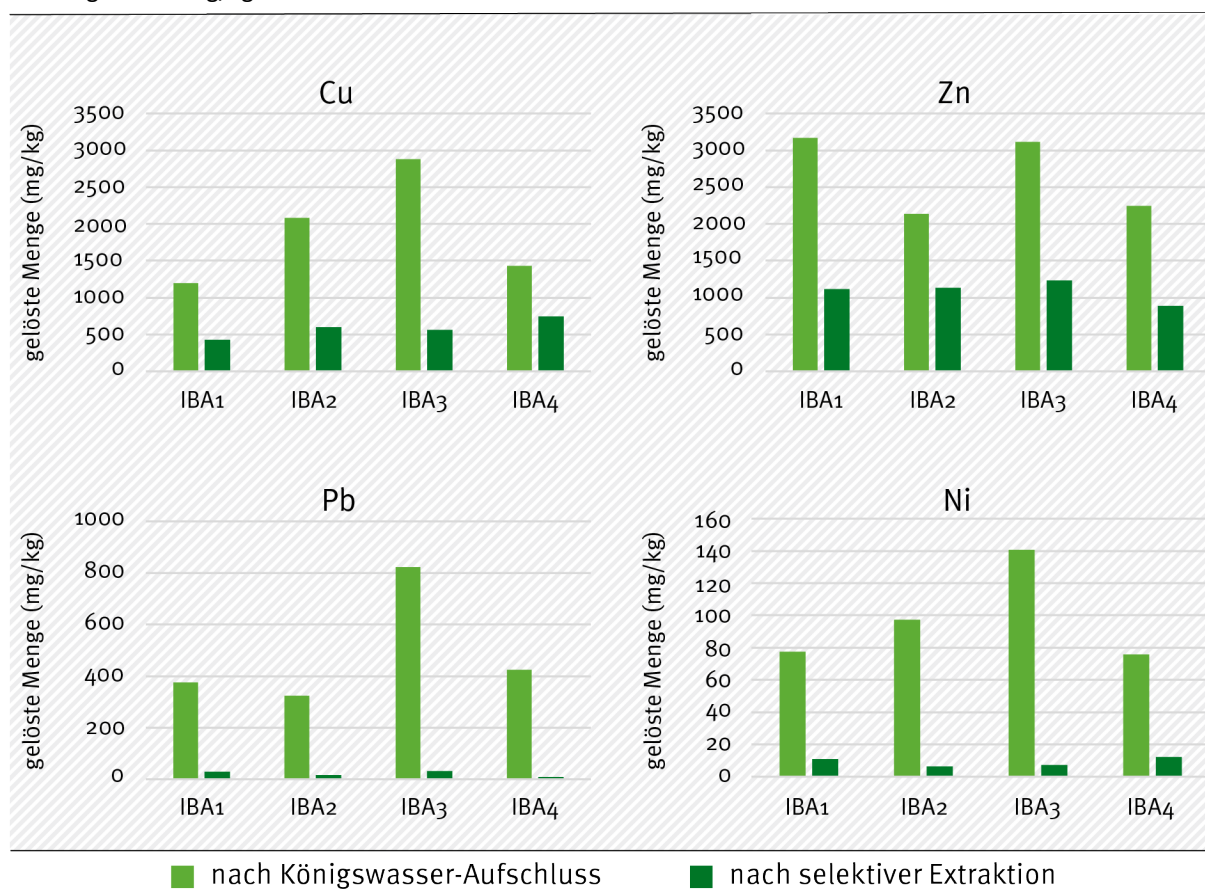
Im Vergleich zu der vorher getesteten synthetischen Asche waren die Differenzen in den gemessenen Konzentrationen zwischen Königswasser-Aufschlüssen und selektiver Extraktion deutlich größer. Dabei musste berücksichtigt werden, dass die nach Königswasser-Aufschluss gemessenen Konzentrationen geringer waren als die tatsächlich in den Proben enthaltenen Schwermetallkonzentrationen, da beispielsweise manche Silikate auch in Königswasser nicht gelöst werden.

Für Cu lagen die Königswasser-Konzentrationen bei 1.196 bis 2.884 mg/kg und die Konzentrationen nach selektiver Extraktion mit 431 bis 747 mg/kg deutlich niedriger, was einem Verhältnis selektiver Extraktion/Königswasser-Aufschluss von 19 bis 52% entspricht. Auch bei Zn zeigte sich ein ähnliches Bild, nach Königswasser-Aufschluss wurden Konzentrationen von 2.138 bis 3.173 mg/kg gemessen, nach selektiver Extraktion von 887 bis 1.231 mg/kg. Demzufolge entsprach das Verhältnis bei Zn 35 bis 53%.

Die Pb-Konzentrationen in den Proben, gemessen nach Königswasser-Aufschluss, waren mit 324 bis 823 mg/kg deutlich geringer als bei Cu und Zn. Nach selektiver Extraktion wurden sehr geringe Pb-Konzentrationen von 10 bis 31 mg/kg gemessen, also einem Verhältnis von 2 bis 8%. Ähnlich dazu waren die Ni-Konzentrationen, welche nach Königswasser-Aufschluss bei 76 bis 141 mg/kg und nach selektiver Extraktion bei 6 bis 12 mg/kg lagen. Das entsprach einem Verhältnis von 5 bis 16%.

Abbildung 10: Vergleich der gelösten Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in Müllverbrennungsaschen aus vier Anlagen nach Königswasser-Aufschluss und selektiver Extraktion.

Alle Angaben in mg/kg.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

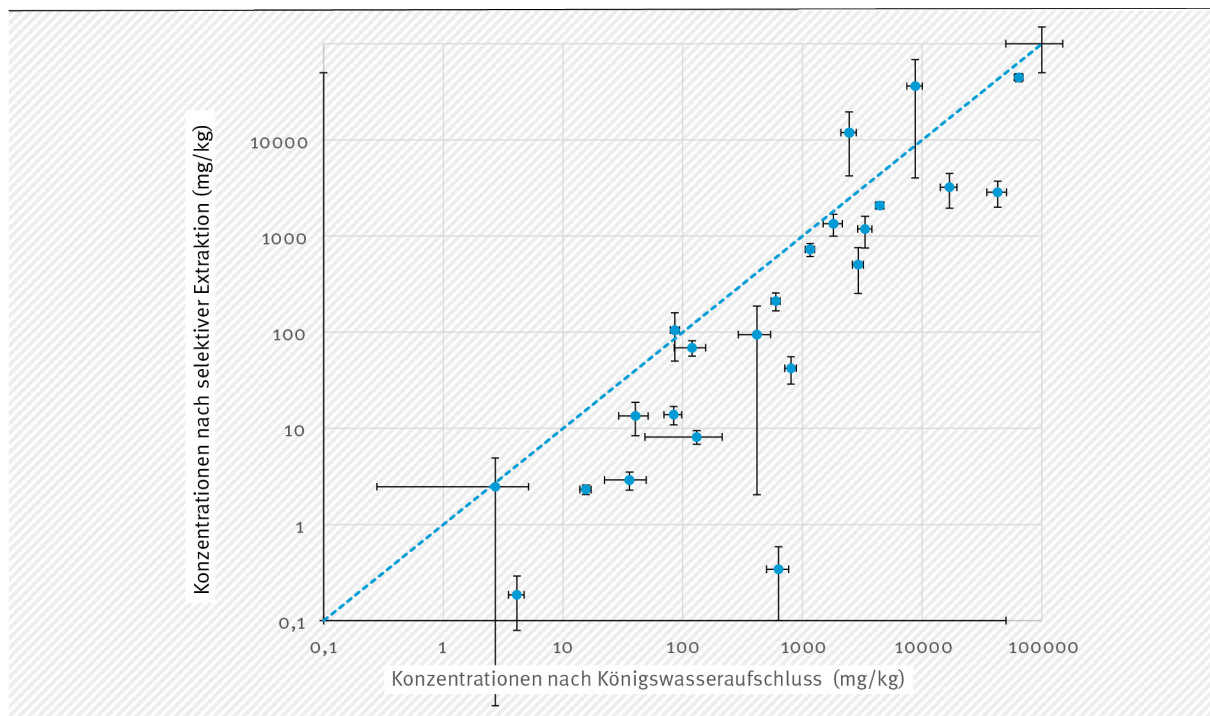
Zusammengefasst ist die Löslichkeit von Cu und Zn-Verbindungen in Maleinsäure bei pH 4,0 bei den realen Ascheproben mit 19 bis 53% im Vergleich zum Königswasser-Aufschluss deutlich geringer als bei den synthetischen Aschen, wobei die Löslichkeit zumeist bei nahezu 100% lag, weil dort keine Substanzen der Stoffgruppe 4 (in schwachen Säuren unlösliche Verbindungen, s. Kap. 1.5) mit eingesetzt wurden. Pb und Ni lösen sich mit 2 bis 16% zu einem noch deutlich geringeren Anteil in Maleinsäure. Zurückführen lassen sich diese geringeren Löslichkeiten der Schwermetalle innerhalb der Aschen im Vergleich zur synthetischen Asche auf entsprechende Schwermetallverbindungen, die in der synthetischen Asche nicht enthalten waren und eine geringere Löslichkeit aufweisen. Als Beispiel können an dieser Stelle Spinellstrukturen wie CuFe_2O_4 aufgeführt werden, welche unter schwach sauren Bedingungen nahezu unlöslich sein

sollten. Eine weitere Ursache könnten Matrixeffekte sein, welche die Löslichkeit der Schwermetallverbindungen negativ beeinflussen.

Neben den ausführlich diskutierten Schwermetallen Cu, Zn, Pb und Ni wurden zahlreiche weitere Metalle analytisch erfasst. Der Vergleich der Konzentrationen nach Königwasseraufschluss mit denen nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure zeigt Abbildung 11. Mit Ausnahme der Elemente Schwefel, Na und B liegen die Konzentrationen nach Maleinsäure-Extraktion stets unterhalb der im Königwasseraufschluss. Das Diagramm geht über 5 Größenordnungen und bietet damit einen Gesamtüberblick über die Bestandteile der Rostasche. Die Schwankungsbreiten bei der selektiven Extraktion (y-Achse) sind nicht überraschend höher als die für den Königwasseraufschluss.

Abbildung 11: Auftragung der Konzentrationen von 25 chemischen Elementen nach Königwasseraufschluss und selektiver Extraktion mit Maleinsäure.

Die Legende gibt die Konzentrationswerte in mg/kg für den Königwasseraufschluss an.



Cd	2,7	B	86,0	Ba	801,3	K	3339,1
Mo	4,1	Sr	120,0	Cu	1160,4	Mg	4426,4
V	15,5	Cr	131,2	Zn	1816,6	Na	8748,1
Sb	35,9	Pb	416,6	Ti	2438,6	Al	16915,9
Co	40,3	Mn	599,1	S	2458,5	Fe	42759,3
Ni	83,9	Sn	633,7	P	2918,7	Ca	64167,8

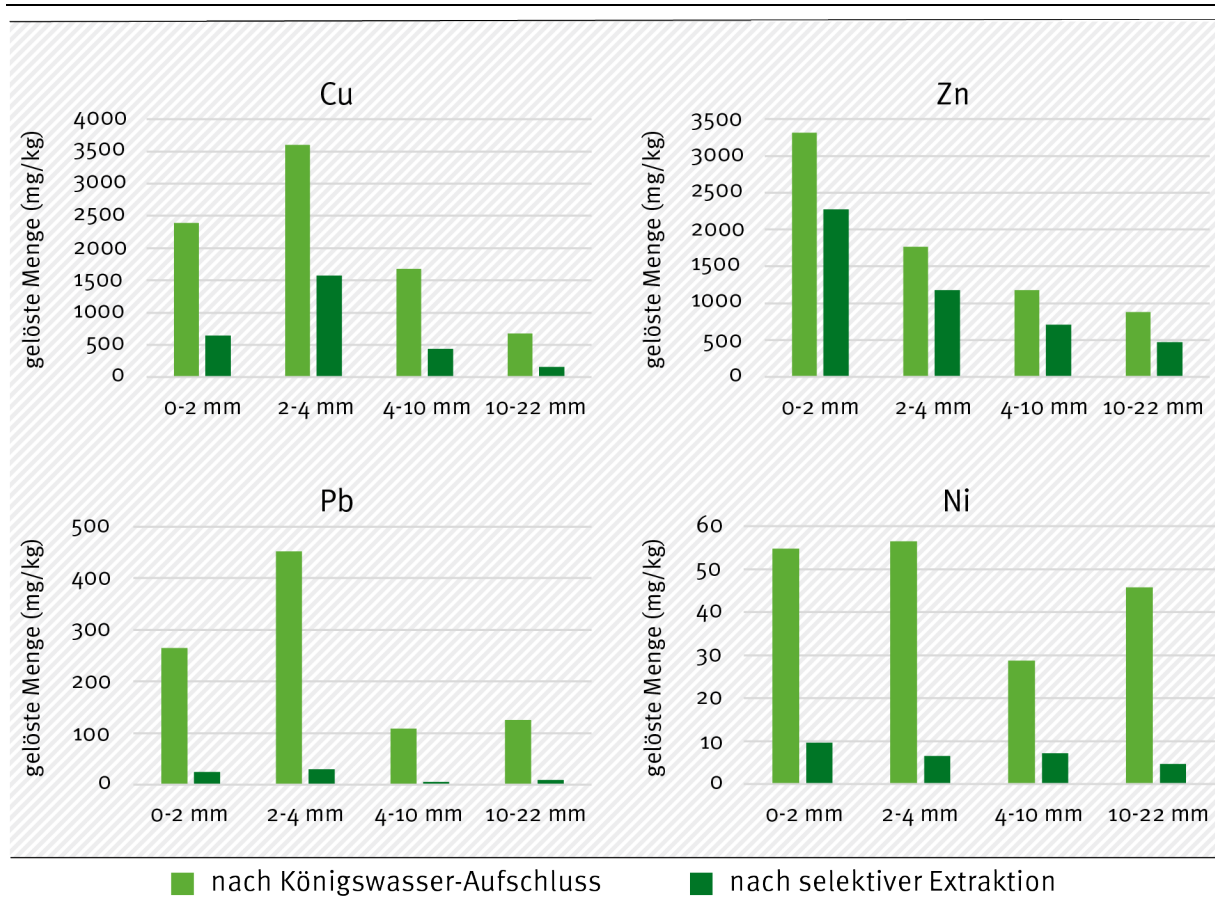
Quelle: eigene Darstellung, BAM

Neben den kompletten Aschen wurde für IBA2 auch eine Auftrennung nach Korngrößen durchgeführt und die Löslichkeiten nach Königwasser-Aufschluss und selektiver Extraktion in den einzelnen Fraktionen miteinander verglichen (Abbildung 12).

Bei Cu und Zn konnte dabei eine abnehmende Schwermetallkonzentration nach Königwasseraufschluss und auch nach selektiver Extraktion mit steigender Korngröße ermittelt werden, mit Ausnahme der Fraktion 2-4 mm bei Cu, welche eine höhere Konzentration aufwies als die Fraktion 0-2 mm. Hierbei wurde vor allem bei Zn ein höheres Verhältnis der Löslichkeit nach selekt-

tiver Extraktion im Vergleich zur Königswasser-Extraktion beobachtet, welches bei 54 bis 69% lag. Für Pb konnten höhere Konzentrationen in den beiden Fraktion mit der Korngröße <4 mm beobachtet werden. Für Ni zeichnete sich kein klarer Trend diesbezüglich ab. Das Verhältnis der Löslichkeiten nach selektiver Extraktion im Vergleich zur Königswasser-Extraktion war ähnlich zu den zuvor untersuchten gesamten Aschen.

Abbildung 12: Vergleich der gelösten Schwermetalle Cu, Zn, Pb und Ni und deren Verbindungen in IBA 2 nach Königswasser-Aufschluss und selektiver Extraktion in Abhängigkeit der Korngrößenfraktionen.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

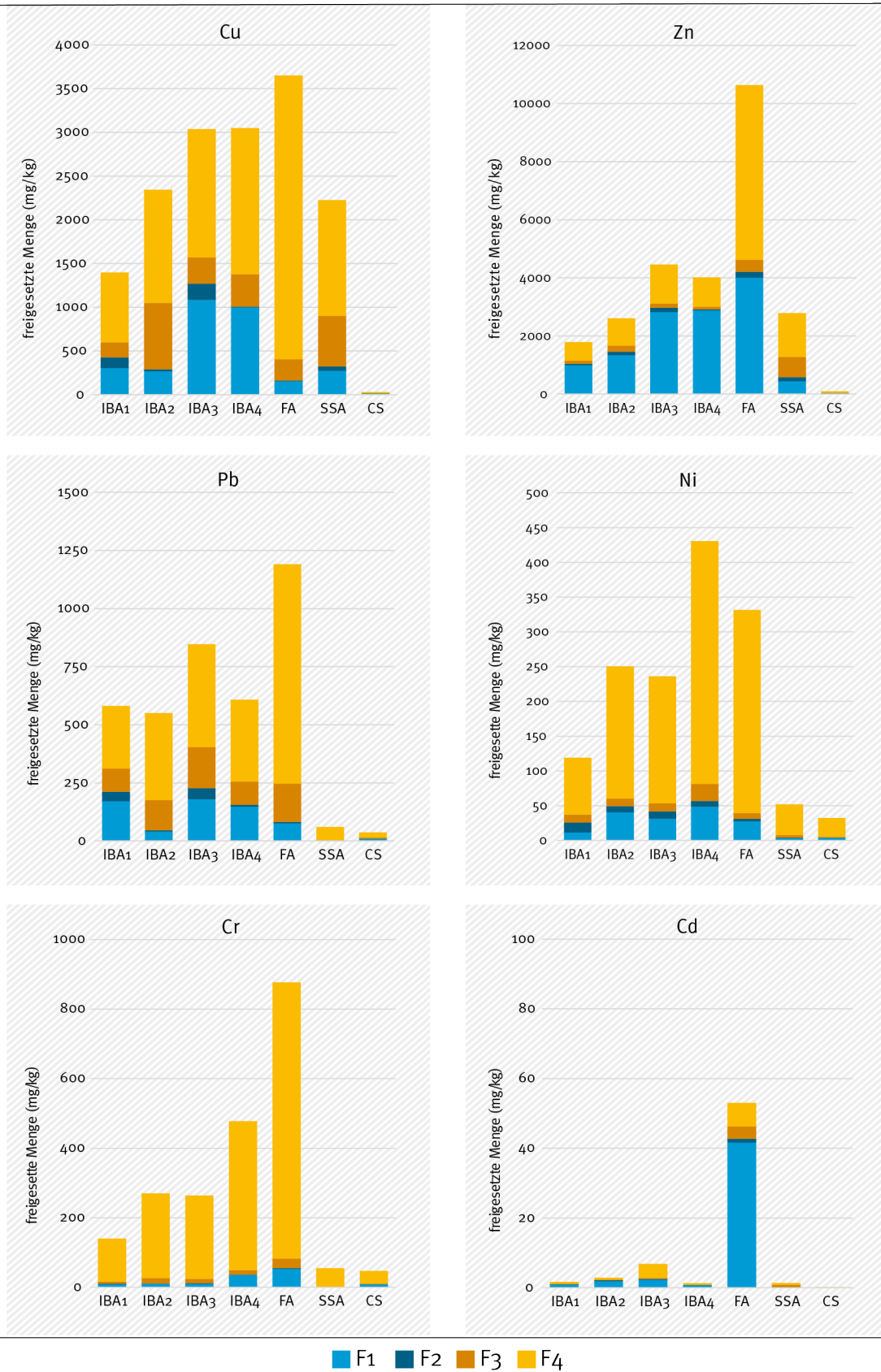
3.4 Methodenanpassung zur sequenziellen Extraktion

Die sequenzielle Extraktion von Verbrennungsaschen ist ein erweitertes Verfahren, das eine tiefgehende Analyse der Mobilität und Umweltverfügbarkeit von Schwermetallen wie Kupfer, Zink, Blei und Nickel ermöglicht. Diese Methode baut auf der selektiven Extraktion auf und ermöglicht es, die Bindungsformen dieser Metalle genauer zu unterscheiden. Während die selektive Extraktion die leicht löslichen Fraktionen identifiziert, werden bei der sequenziellen Extraktion die Metalle in mehrere Fraktionen aufgeteilt, basierend auf ihrer Bindungsstärke und in Abhängigkeit von Matrixeffekten in der Asche.

Diese differenzierte Betrachtung ist hilfreich, da sie Hinweise liefert unter welchen Bedingungen Metalle mobilisiert werden können, wie etwa durch Veränderungen des pH-Wertes oder der Redoxbedingungen. Die sequenzielle Extraktion liefert somit wertvolle Informationen über die potenzielle Bioverfügbarkeit und Mobilität von Metallen und anderen Substanzen und Elementen eines Materials, was für eine Abschätzung von Umweltrisiken oder die Entwicklung umwelt-

verträglicher Abfallbehandlungs- und Entsorgungsstrategien wertvoll ist. Im vorliegenden Fall ermöglicht die sequenzielle Extraktion damit im Vergleich zur selektiven Extraktion eine umfassendere Bewertung der chemischen Speziation von Schwermetallen in Verbrennungsaschen.

Abbildung 13: Kumulierte Löslichkeit der Elemente Cu, Zn, Pb, Ni, Cd und Cr und deren Verbindungen in den Einzelfraktionen 1 bis 4 nach sequenzieller Extraktion.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Das angewandte Verfahren zur sequenziellen Extraktion folgt dem sogenannten BCR-Schema (s. Kap. 1.5), das ursprünglich für die Analyse von Sedimenten und Böden entwickelt wurde und bei dem die Rückstände jeder Extraktionsstufe für den nachfolgenden Schritt verwendet wurden. Im ersten Schritt erfolgte eine selektive Extraktion (vergleichbar mit der in Kap. 3.4 beschriebenen Methode), bei dem säurelösliche Verbindungen mittels 0,1 M Essigsäure bei einem pH-Wert von 4,0 extrahiert wurden. Der pH-Wert wurde regelmäßig überprüft und bei Bedarf auf 4,0 zu korrigiert, um Unterbefunde zu vermeiden. Für die zweite Fraktion wurden anschließend Verbindungen unter reduktiven Bedingungen mit einer Hydroxyammoniumchlorid-Lösung extrahiert. Die dritte Stufe zielte auf die Extraktion von Verbindungen ab, die unter oxidativen Bedingungen löslich sind, wobei H_2O_2 gefolgt von NH_4OAc verwendet wurde. Die bis zu diesem Zeitpunkt unlöslichen Bestandteile wurden für eine vierte Fraktion mit Königswasser extrahiert. In der Abbildung 13 sind die Löslichkeiten der Elemente Cu, Zn, Pb, Ni, Cd und Cr und deren Verbindungen in den Einzelfraktionen F1 bis F4 dargestellt.

In der Abbildung 13 sind neben den vier Müllverbrennungsaschen IBA1-4 auch eine Zyklon-Flugasche aus einer Müllverbrennungsanlage in Süddeutschland (FA), eine Klärschlammasche (Verbrennung von kommunalem Klärschlamm, KSA) und ein Brechsand aus dem Bauschuttrecycling (CS) dargestellt, die jeweils mit der gleichen Methode untersucht wurden. Bei Cu zeigen die vier Aschen unterschiedliche Löslichkeiten zwischen 267 und 1.084 mg/kg in Fraktion 1, welche vergleichbar mit der selektiven Extraktion ist. Die KSA ist in allen Fraktionen F1-4 vergleichbar mit IBA2, die Flugasche weist vor allem in Fraktion 1 eine geringe Löslichkeit von Cu auf, obwohl der kumulierte Gesamtwert darin am höchsten ist. Somit liegen in FA weniger in schwachen organischen Säuren lösliche Cu-Spezies vor. Unter reduktiven Bedingungen lösliche Cu-Spezies liegen in allen genannten Aschen kaum vor, deren Löslichkeit beschränkt sich auf maximal 185 mg/kg. Unter oxidativen Bedingungen (F3) lösen sich mit 173-759 mg/kg deutliche mehr Cu-Verbindungen als zuvor in Fraktion 2. Der größte Anteil wird mit 798 bis 3.248 mg/kg in Schritt (F4) mithilfe des Königswasser aufgeschlossen und in Lösung gebracht. Vergleichend zu den Aschen wurde ein Brechsand untersucht, welcher in allen vier Fraktionen mit bis zu 13 mg/kg eine sehr geringe Löslichkeit von Cu-Spezies aufwies.

Wie bereits die selektive Extraktion zeigte, sind in Müllverbrennungsaschen befindliche Zn-Spezies schon in schwachen organischen Säuren wie der hierbei eingesetzten 0,1 M Essigsäure gut löslich. Bei den vier HMVA löste sich mit 990-2.877 mg/kg in dieser ersten Fraktion jeweils der überwiegende Teil des Zn-Gesamtgehalts. Die KSA weist jedoch mit nur 435 mg/kg eine deutlich geringere Löslichkeit, vor allem auch in Bezug auf den Zn-Gesamtgehalt, auf. Dies lässt darauf schließen, dass in KSA1 vorwiegend andere – nicht in schwachen organischen Säuren lösliche – Zn-Verbindungen vorliegen. In FA löst sich mit 4.005 mg/kg ein größerer Teil des Zn-Gesamtgehalts, welcher allerdings dennoch weniger als die Hälfte ausmacht. In der zweiten Fraktion ähneln sich alle Aschen, die Löslichkeit von Zn ist ähnlich wie die des Cu in F2 verhältnismäßig gering. Im Gegensatz zu Kupfer ist allerdings auch die Löslichkeit von Zn unter oxidativen Bedingungen in Fraktion 3 gering und spielt somit eine untergeordnete Rolle. Auffällig war, dass vor allem in FA erst in F4 mit 6.012 mg/kg die Mehrheit der Zn-Spezies löslich war, was bedeutet, dass sich die Zusammensetzung der in der Flugasche befindlichen Zn-Spezies deutlich von der der HMVA unterscheiden muss, bei welchen sich nur noch ein geringerer Anteil in F4 löste. Auch Zn konnte mit bis zu 53 mg/kg im Brechsand (CS) ähnlich wie Cu kaum nachgewiesen werden.

Bei Pb konnten kaum Unterschiede zwischen den HMVA und der FA nachgewiesen werden. Hierbei zeigte sich ein ähnliches Bild wie zuvor bei Cu, in F1 wurden in diesen fünf Proben 40 bis 180 mg/kg gelöst und der Anteil in F2 ist vernachlässigbar klein. In F3 wurden mit 100 bis 176 mg/kg wieder mehr Pb-Spezies gelöst. Der überwiegende Anteil an Pb wurde erst in F4 mit

bis zu 944 mg/kg in der FA gelöst. Im Gegensatz zu Cu und Zn ist der Gesamtgehalt von Pb in KSA1 mit nur 60 mg/kg verhältnismäßig gering. CS beinhaltet ebenfalls nur insgesamt 36 mg Pb/kg.

Wie die selektive Extraktion und der Königswasser-Aufschluss zuvor schon zeigten, ist Ni insgesamt in noch geringeren Konzentrationen in HMVA, aber auch in FA, vorhanden. Das Verhältnis zwischen den einzelnen Fraktionen zeigte mit 12-49 mg/kg eine geringe Löslichkeit in F1, welche allerdings zumeist noch wesentlich größer ist als in F2 und F3. Der überwiegende Anteil von 82 bis 349 mg/kg der Ni-Spezies löst sich erst im Rückstand der vierten Fraktion. Im Vergleich dazu fallen die Ni-Konzentrationen in KSA1 und CS mit insgesamt 52 respektive 32 mg/kg erneut geringer aus als bei den HMVA und FA.

Zur Einstufung der Toxizität der Aschen und des Brechsands wurden in Abbildung 13 auch die Löslichkeiten von Cd und Cr dargestellt. Trotz der vergleichsweise geringen Konzentrationen können diese Elemente aufgrund der spezifischen Toxizität einen großen Einfluss auf die Einstufung der Proben haben. Zur Quantifizierung kam die ICP-MS zum Einsatz. Cd ist in F1 mit Ausnahme der Flugasche FA mit 42 mg/kg nur in sehr geringen Konzentrationen von 0-2 mg/kg löslich. Die Konzentrationen in F2 sind ebenfalls vernachlässigbar gering, bei F3 beträgt die Löslichkeit unter 1 mg/kg, eine Ausnahme hierbei stellt erneut FA mit etwa 4 mg/kg dar. Auch in F4 konnten nur geringe Löslichkeiten von 0-6 mg/kg nachgewiesen werden.

Cr liegt insgesamt häufiger in den Aschen vor, wobei für dieses Element fast alle Spezies erst in F4 gelöst wurden. F1 weist ebenfalls eine relevante Löslichkeit bis 53 mg/kg auf, die Konzentrationen in F2 sind vernachlässigbar klein und in F3 mit bis zu 27 mg/kg für die Gesamteinstufung der Proben bezüglich der Toxizität ebenfalls relevant. F4 beinhaltet mit einer Löslichkeit von bis zu 794 mg/kg wie bereits erwähnt den größten Anteil der Cr-Spezies.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass Zn und Cd Elemente sind, die bei der Verbrennung fester Siedlungsabfälle hauptsächlich in die Flugasche transferiert werden (Brunner et al. 1986; Abanades et al. 2002). Brechsand aus dem Recycling von Bau- und Abbruchabfällen wies nur eine vernachlässigbare Schwermetallkontamination auf.

3.4.1 Berechnung des Synthesis Toxicity Index (STI)

Mit den Daten aus Kap. 3.4 kann der (dimensionslose) STI nach Gleichung (1) berechnet werden (Luan et al. 2016; Luan et al. 2018; Ma et al. 2021). Die benötigten Parameter T_i , C_N und E_j sind in Tabelle 15 aufgeführt.

$$STI_M = \sum_{i=1}^n (T_i (\sum_{j=1}^n E_j Q_i^j) / C_N^i) \quad \text{Gleichung 1}$$

Mit T_i dem Toxizitätskoeffizienten des Elements i , dem Bioverfügbarkeitskoeffizienten E_j mit j dem Schritt der sequenziellen Extraktion und Q der extrahierten Menge des Elements i in Schritt j und C_N dem Risiko-Screening-Wert des Elements i . Der Bioverfügbarkeitskoeffizient E ist am höchsten für F1, da diese Fraktion unter natürlichen Bedingungen leicht mobilisierbar ist. Im Gegensatz dazu ist E für F4 gleich Null, da dieser Anteil in der Umwelt nicht mobilisiert werden kann. Der Toxizitätskoeffizient ist für Cd am höchsten und für Zn mit 1 am niedrigsten. Der Risiko-Screening-Wert C_N dient als Schwellenwert und kann mit den Hintergrundwerten der Elemente in der natürlichen Umwelt in Verbindung gebracht werden. Die numerischen Werte und die Listenelemente wurden unverändert aus der Arbeit von Ma et al. übernommen (Ma et al. 2021). Obwohl die Werte willkürlich festgelegt wurden, berücksichtigen sie die Umwelteigenschaften der verschiedenen Elemente und den beabsichtigten Zweck der Testbedingungen bei der sequenziellen Extraktion. Eine umfassende Diskussion der Werte für die Modellparameter findet sich an anderer Stelle (Luan et al. 2018).

Tabelle 15: Modellparameter für die Berechnung des Synthese-Toxizitätsindex STI

Schwermetalle	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	Cd
T _i	5	1	5	5	2	40
C _N (mg/kg)	200	300	240	190	350	0,8
Bioverfügbarkeitskoeffizient			F1	F2	F3	F4
E _j			7	5	2	0

Die Berechnungsergebnisse sind in Tabelle 16 aufgeführt. Die numerischen Werte des Parameters E_j, d. h. die extrahierte Menge des jeweiligen Elements in den gezählten Fraktionen F1-F3, sind in Tabelle A4 im Anhang A gelistet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die MVA-Flugasche den größten Wert für den STI aufweist. Tatsächlich wird Flugasche aus MVAs allgemein als gefährlicher Abfall eingestuft. Die größte Auswirkung auf die Berechnung hat das Element Cd mit dem höchsten Risiko-Screening-Wert C_N und Toxizitätskoeffizienten T_i. Dies führte auch zu dem höheren Wert für den STI von IBA3 im Vergleich zu den anderen HMVA-Proben.

Tabelle 16: Ergebnisse der Berechnung des Synthese-Toxizitätsindex STI für die sieben getesteten-Materialien.

Probe	STI
IBA1	494
IBA2	882
IBA3	1.218
IBA4	576
FA	15.366
SSA	219
CS	38

3.5 Selektive Extraktion mit Maleinsäure

Zur Quantifizierung potenzieller H410-Stoffe wurde eine selektive Extraktion mit den vier HMVA-Proben durchgeführt. Es wurde die gleiche Probenvorbereitung wie bei der sequenziellen Extraktion durchgeführt (W/F=40 L/kg). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Multiplikation mit den stöchiometrischen Faktoren für CuCO₃xCu(OH)₂ und ZnO ergab den Gehalt an den jeweiligen H410-Stoffen. Nach der Berechnungsregel 2 (s. Kap. 1) müssen die Konzentrationen aller H410-Stoffe mit 100 multipliziert werden. Liegt das Ergebnis unter 25 %, wird der Abfall in Bezug auf die Gefahreneigenschaft HP14 als nicht gefährlich eingestuft. Dies war bei den vier untersuchten HMVA-Proben tatsächlich der Fall.

In der vorliegenden Untersuchung wurde nur die Korngrößenfraktion <16 mm für die Untersuchung verwendet. Die Einstufung von HMVA nach HP14 basiert jedoch auf der Gesamtasche. Es ist bekannt, dass die Schwermetallgehalte in der Grobfraktion deutlich geringer sind (Huber et al. 2019; Vateva et al. 2020; Mantovani et al. 2021), so dass die in Tabelle 17 dargestellten Ergebnisse als oberer Wert angesehen werden können, d. h. HMVA ist in der Regel als nicht gefährlich einzustufen.

Tabelle 17: Extrahierte Mengen der Elemente Cu und Zn nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4 und Umrechnung in die jeweiligen "worst-case"-Stoffe, die für die Berechnung der HP14-Summe verwendet wurden (Berechnungsregel 2).

Probe	Cu (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ (mg/kg)	ZnO (mg/kg)	HP14 Summe (%)
IBA1	430,82	1113,02	749,62	1380,14	13,8
IBA2	597,34	1132,59	1039,37	1404,41	24,4
IBA3	559,60	1231,01	973,71	1526,45	15,3
IBA4	746,52	886,56	1298,95	1099,33	24,0

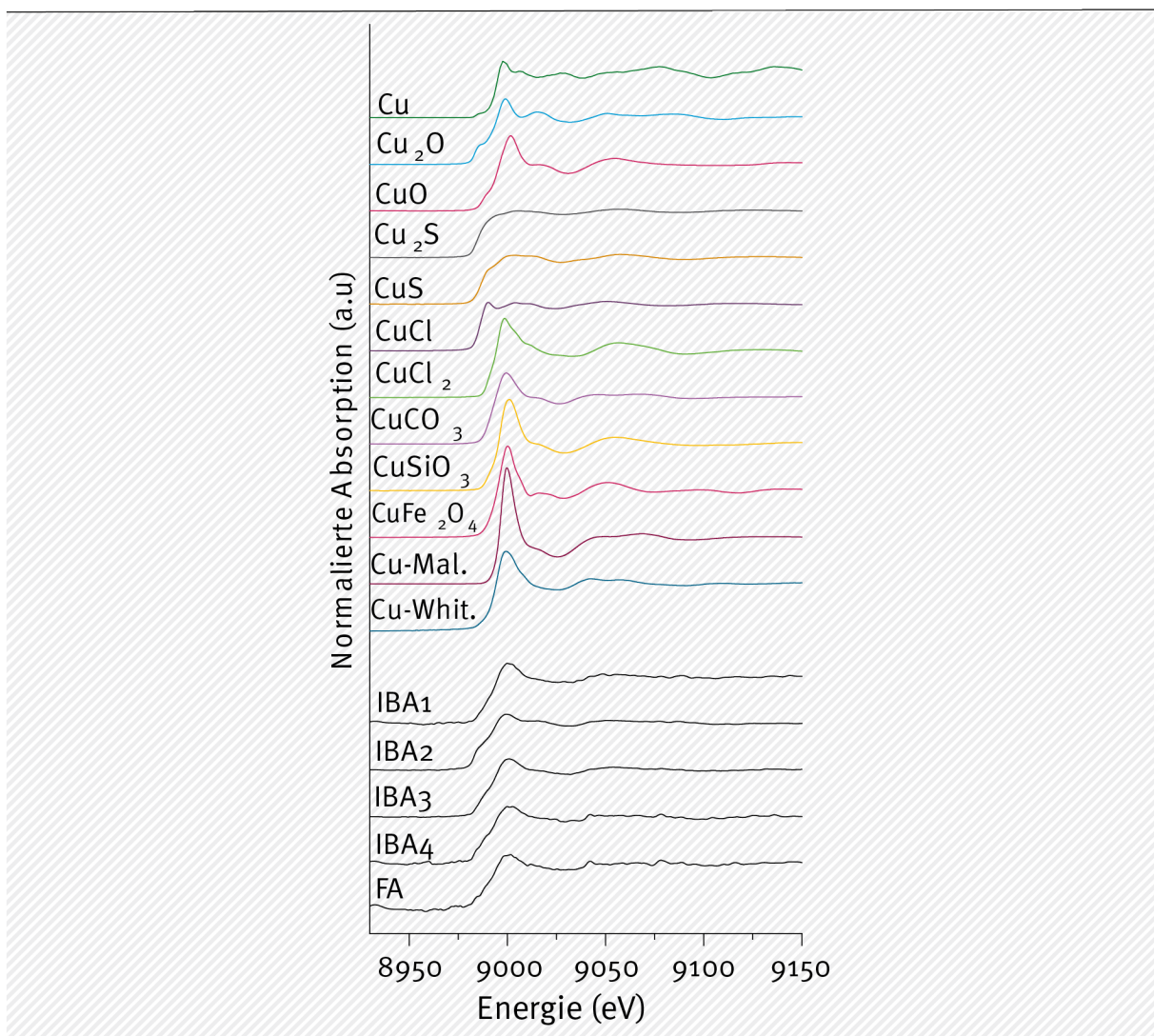
3.6 Ergebnisse der XANES Untersuchungen

3.6.1 Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektroskopie von HMVA

Abbildung 14 zeigt die Cu-K-Kanten-XANES-Spektren von verschiedenen reinen Cu-Verbindungen (oben) und den untersuchten IBA-Proben und der FA-Probe (unten). Die analysierten Kupferverbindungen zeigen eine deutliche Kantenverschiebung zwischen Cu(I)- und Cu(II)-Verbindungen (s. zum Vergleich die Oxide, Sulfide und Chloride). Außerdem zeigen die Kupfersulfide (Cu₂S und CuS) eine völlig andere Struktur als die anderen Kupferverbindungen. Im Allgemeinen stimmen die Spektren der reinen Cu-Verbindungen mit früheren Messungen überein (Lassesson et al. 2013; Rissler et al. 2020).

Die analysierten IBA- und FA-Proben zeigen eine Absorptionskantenenergie und eine weiße Linie (intensivste Absorption), die nicht auf eine bestimmte Cu-Verbindung zurückgeführt werden können. Daher enthalten IBA1-4 und FA höchstwahrscheinlich eine Mischung aus verschiedenen Cu-Verbindungen. Aus diesem Grund wurde ein Linearkombinationsfit (LC-Fit) durchgeführt. Für die Proben IBA1-4 und FA werden die fünf besten LC-Fits angezeigt. Die besten LC-Fits von IBA1 zeigen etwa 50% Cu(II)-Verbindungen sowie 50% Cu(I)-Verbindungen und elementares Cu(0). Dies stimmt mit früheren Arbeiten (Rissler et al. 2020; De Matteis et al. 2024) überein, wonach Cu in allen drei Oxidationsstufen (0, +I, +II) in HMVA nachgewiesen werden kann. Eine ähnliche Verteilung wie in IBA1 konnte auch für IBA3 festgestellt werden. Im Gegensatz dazu weist IBA2 bis zu etwa 90% Cu(I)-Verbindungen auf. Dies ist auch an der kleinen Schulter im Randbereich des XANES-Spektrums zu erkennen (s. Abbildung 14). Im Vergleich zu früheren Arbeiten von Rissler (Rissler et al. 2020) ist der Gehalt an Cu(I)-Verbindungen in HMVA aus Schweden stark erhöht. Normalerweise wird CuO bei Temperaturen ab 800 °C unter Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre zu Cu₂O umgewandelt (Gmelin-Institut 1958). Daher könnte in dieser Müllverbrennungsanlage bei der Behandlung des Ausgangsmaterials für die Probe teilweise eine höhere Temperatur geherrscht haben. Außerdem wurde IBA2 trocken entascht, wodurch gegenüber den anderen Proben der fehlende Kontakt zu Wasser gewisse Cu-Spezies erhalten bleiben oder andere gebildet werden (Inkaew et al. 2016; Yang et al. 2016). Auch für IBA4 wurde ein höherer Prozentsatz an Cu(I)-Verbindungen gefunden, aber hier wurde im Gegensatz dazu Cu₂S als Haupt-Cu-Verbindung gefunden. Eine nasschemische Behandlung mit Säure mit resultierender H₂S-Bildung bewies, dass die untersuchte HMVA Sulfide enthält. Überraschenderweise zeigt die untersuchte Flugasche (FA) keine Unterschiede im XANES-Spektrum im Vergleich zu den Proben IBA1-4. Die Cu-Verteilung ist mit etwa 50% Cu(I)-Verbindungen ebenfalls sehr ähnlich zu IBA1 und IBA3.

Abbildung 14: Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektren verschiedener Kupferverbindungen sowie von IBA1 bis IBA4 und FA.



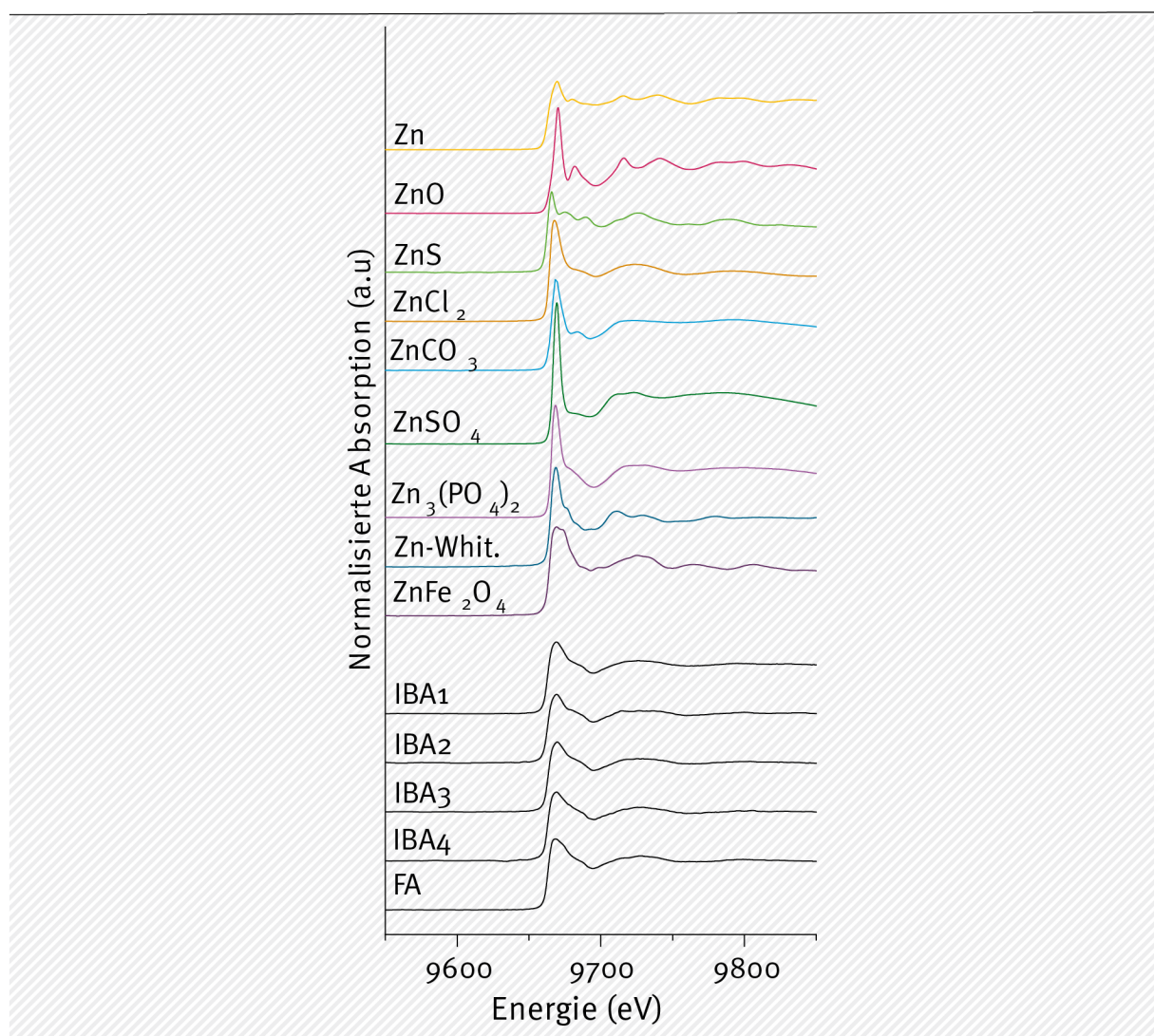
Cu-Mal. = kupferhaltiger Malachit; Cu-Whit. = kupferhaltiger Whitlockit

Quelle: eigene Darstellung, BAM

3.6.2 Zink-K-Kanten-XANES-Spektroskopie von HMVA

Abbildung 11 zeigt die Zn-K-Kanten-XANES-Spektren verschiedener reiner Zn-Verbindungen (oben) und der untersuchten IBA-Proben und der FA-Probe (unten). Alle reinen Zn-Verbindungen, mit Ausnahme von Zn und ZnS, zeigen eine relativ starke weiße Linie. Darüber hinaus haben alle Verbindungen ihre eigenen charakteristischen Merkmale im Bereich der Postkante /Weißlinie. Die Referenzspektren stimmen mit früher veröffentlichten Arbeiten überein (Takaoka et al. 2005; Rissler et al. 2020; De Matteis et al. 2024).

Abbildung 15: Zink-K-Kanten-XANES-Spektren verschiedener Zinkverbindungen sowie von IBA1 bis IBA4 und FA.



Zn -Whit. = zinkhaltiger Whitlockit

Quelle: eigene Darstellung, BAM

Ähnlich wie bei der Cu-XANES-Analyse zeigen auch bei Zink alle analysierten HMVA (IBA1-4) und die Flugasche (FA) relativ ähnliche Spektrenmerkmale. Da diese Merkmale keiner spezifischen Zn-Verbindung zugeordnet werden können, wurden ebenfalls LC-Fits durchgeführt (s. Anhang, Tabelle A6). Die LC-Anpassungen ergaben, dass der Großteil (ca. 50-70 %) von IBA1-4 aus elementarem Zink besteht. Dieses liegt hauptsächlich in Form von Messing oder anderen Legierungen oder verzinkten Metallen vor (Rissler et al. 2020), die bei der Metallrückgewinnung nach der Verbrennung nicht abgetrennt werden konnten (Šyc et al. 2020). Darüber hinaus ergaben die LC-Fits geringe Anteile von ZnS, ZnFe₂O₄ und Zn-Whitlockit in den HMVA-Proben. Im Gegensatz dazu ermittelte (Rissler et al. 2020) viel geringere elementare Zinkanteile für die untersuchte HMVA aus Schweden. Außerdem analysierte (De Matteis et al. 2024) eine HMVA aus Italien mit Mikro-XANES. Ihre LC-Fits beinhalteten kein elementares Zink und zeigen sehr unterschiedliche Kombinationen von Zinkverbindungen für verschiedene Zn-Partikel in der analysierten HMVA. Die Flugasche (FA) zeigte, ähnlich wie bei Cu, auch sehr ähnliche LC-Fits im Vergleich zu den untersuchten Proben IBA1-4.

3.6.3 XANES-Spektroskopie nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure

Zusätzlich wurden XANES-Spektren von HMVA nach selektiver Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4 durchgeführt. Zu den XANES-Messungen wurde auch eine selektive Extraktion mit organischen Säuren bei pH 4 für Cu und Zn aus den untersuchten IBA durchgeführt.

Tabelle 18 und Tabelle 19 zeigen die Menge des extrahierbaren Cu und Zn im Verhältnis zur jeweiligen Gesamtmenge und als berechneten Wert für HP14 (Rechenregel 2, Kap. 1.3). Für die Berechnung der HP14-Werte wurden als jeweilige worst-case-Betrachtung die Verbindungen CuCO_3 und ZnO verwendet, da sie den höchsten stöchiometrischen Faktoren aufweisen (s. Tabelle 3). Aufgrund der Berücksichtigungsgrenze von 0,1 % für jede Verbindung und des Faktors 100 für H410-Stoffe sind keine HP14-Ergebnisse zwischen 0-10% möglich, z. B. ergibt der Wert von 597,3 mg Cu/kg multipliziert mit dem stöchiometrischen Faktor für CuCO_3 (1,94) 0,1158% und multipliziert mit 100 (Rechenregel 2) 12%.

Tabelle 18: Gesamtes und selektiv extrahierbares Kupfer (SE) in IBA1 bis IBA4 und die daraus errechneten Werte für HP14 aus selektiver Extraktion (SE-Cu) und Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektroskopie (LCF-Cu).

Probe	Cu-gesamt (mg/kg)	SE Cu (mg/kg)	HP14 SE-Cu (%)	HP14 LCF-Cu (%)
IBA1	1196,5 ± 80,1	430,8 ± 23,8	0	0
IBA2	2080,4 ± 135,3	597,3 ± 77,1	12 ± 1	0 – 25
IBA3	2883,7 ± 99,8	559,6 ± 61,4	11 ± 1	0 – 12
IBA4	1430,1 ± 41,6	746,5 ± 63,7	15 ± 1	0
FA	1704,6 ± 211,7	353,0 ± 102,3	0	0

Tabelle 19: Gesamtes und selektiv extrahierbares (SE) Zink in IBA1 bis IBA4 und die daraus errechneten Werte für HP14 aus selektiver Extraktion (SE-Zn) und Zink-K-Kanten-XANES-Spektroskopie (LCF-Zn).

Probe	Zn-gesamt (mg/kg)	SE Zn (mg/kg)	HP14 SE-Zn %	HP14 LCF-Zn %
IBA1	3172,5 ± 0,4	1113,0 ± 38,4	14 ± 0%	15 - 17%
IBA2	2138,4 ± 171,4	1132,6 ± 102,0	14 ± 1%	13%
IBA3	3114,0 ± 186,4	1231,0 ± 107,0	15 ± 1%	18 - 22%
IBA4	2244,9 ± 55,3	886,6 ± 43,7	11 ± 1%	11 - 15%
FA	7271,1 ± 68,0	3677,3 ± 319,9	46 ± 4%	32 - 45%

3.6.4 HP14-Bewertung anhand der XANES-Ergebnisse

Für IBA1 zeigen beide HP14-Bewertungsmethoden ein Ergebnis von 0% für Kupfer. Für IBA2 und IBA3 ergibt jeweils nur einer der fünf besten LC-Fits einen Wert von 0% mit Blick auf die HP14-Bewertung, die anderen zeigen Ergebnisse von bis zu 25 ± 1% (IBA2) und 12 ± 1% (IBA3) für Kupfer. Für IBA4 beträgt der Wert aus der Extraktion 15 ± 1% im Gegensatz zu 0% für den LC-Fit-Ansatz. Für die Flugasche (FA) weisen beide Methoden für HP14 einen Wert von 0% auf.

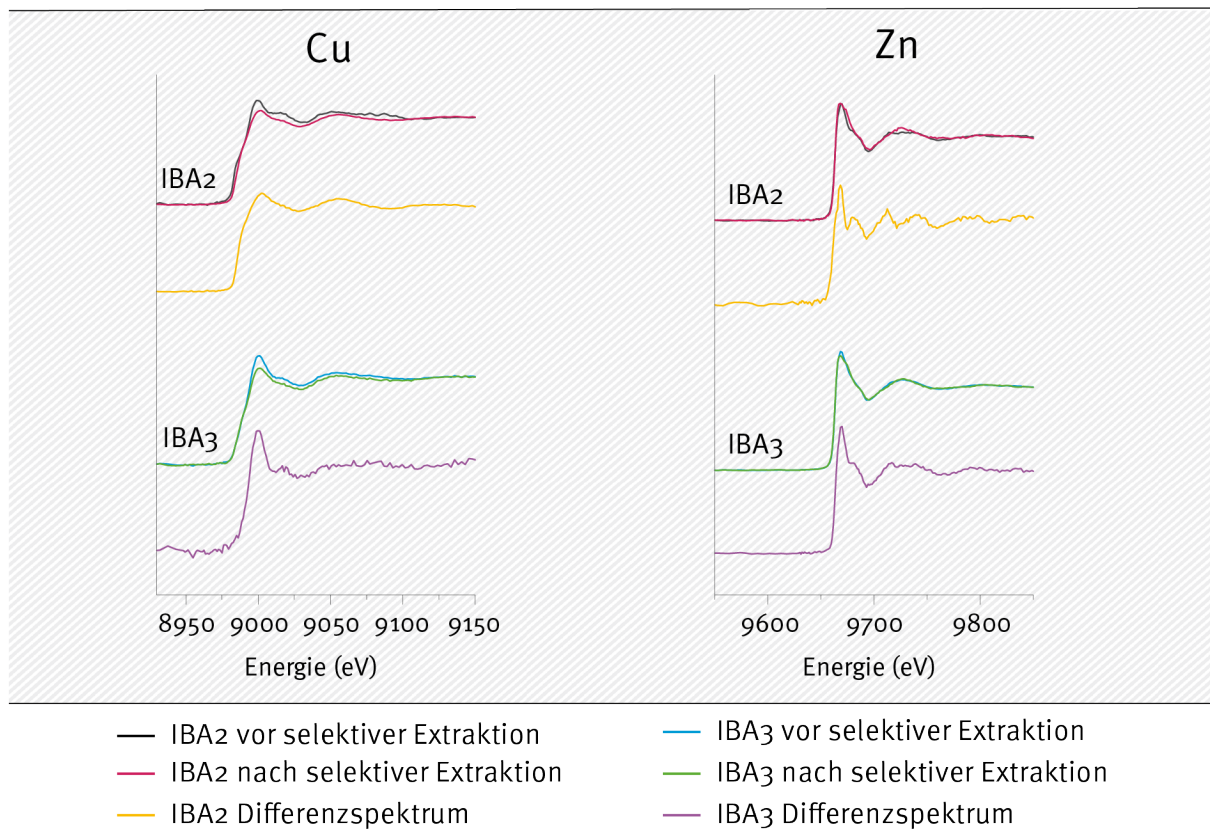
Somit ist es wahrscheinlich, dass die selektive Extraktion von Cu aus HMVA den HP14-Wert überschätzt.

Die HP14-Daten der selektiven Zn-Extraktion sind denen des LC-Fit-Ansatzes sehr ähnlich (mit etwas höheren Werten für die LC-Fit-Werte von IBA3 und IBA4). Im Gegensatz zu Cu weist die Flugasche für Zn einen hohen HP14-Wert von $32 \pm 2\%$ bis $45 \pm 2\%$ auf, was nahe an $46 \pm 4\%$ für die selektive Extraktion liegt. Dies deutet darauf hin, dass die selektive Extraktion mit Maleinsäure bei pH 4 den richtigen Pool von Zn-Verbindungen sowohl in HMVA als auch in der Flugasche erfasst.

Darüber wurden IBA2 und IBA3 nach der selektiven Extraktion mittels Cu- und Zn-K-Kanten-XANES-Spektroskopie untersucht. Abbildung 16 zeigt die Cu- und Zn-XANES-Spektren vor und nach der selektiven Extraktion von IBA2 und IBA3. Zusätzlich wurde ein Differenzspektrum der XANES-Spektren vor und nach der selektiven Extraktion mittels Subtraktion der nicht normalisierten Spektren berechnet (gelb und violett markiert).

Abbildung 16: Kupfer- und Zink-K-Kanten-XANES-Spektren von IBA2 und IBA3 vor und nach der selektiven Extraktion.

Das gelbe (IBA2) und violette (IBA3) Spektrum ist das Differenzspektrum der nicht normalisierten XANES-Spektren vor und nach der selektiven Extraktion.



Quelle: eigene Darstellung, BAM

Die Differenzspektren stehen für die bei der selektiven Extraktion bei pH 4 gelöste Cu- bzw. Zn-Fraktion. Einige der Differenzspektren zeigen sichtbare Kontraste. Daher wurden auch für diese Spektren ein LC-Fits durchgeführt (s. Anhang, Tabellen A7 und A8). Die LC-Fits für Zn bestätigen die sichtbare Vermutung, dass es sich bei der extrahierten Fraktion fast ausschließlich um elementares Zink und ZnO handelt. Für Cu zeigen die LC-Fits der beiden Spektren einige Unter-

schiede. In der extrahierten Fraktion sind nur etwa 10% (IBA2) bzw. 25% (IBA3) elementares Kupfer. IBA2 enthält außerdem große Mengen an CuCl und CuCl_2 . Bei IBA3 besteht die größte Fraktion aus CuCO_3 mit kleineren Mengen von CuCl , Cu_2O und CuO ist. Darüber hinaus weisen die LC-Fits von IBA2_SE und IBA3_SE einen großen Anteil an Cu_2S auf (s. Tabelle A7). Dies bestätigt, dass die schwerlöslichen Cu-Verbindungen herausgelöst werden und die (nahezu) unlöslichen Cu-Verbindungen wie Cu_2S während der selektiven Extraktion in der HMVA verbleiben. Das Gleiche kann für Zink beobachtet werden (Tabelle A8). Hier enthalten IBA2_SE und IBA3_SE große Mengen an unlöslichem ZnS und ZnFe_2O_4 .

3.6.5 Schlussfolgerungen aus den XANES-Messungen

Die Cu- und Zn-K-Kanten-XANES-spektroskopischen Untersuchungen zeigen einerseits, dass der Großteil (ca. 50-70%) des Zn in allen untersuchten Proben (IBA1-4 und FA) elementares Zink ist. Dies ist vor allem auf Messing oder anderen Legierungen sowie verzinkte Metallen mit einem hohen Zinkanteil zurückzuführen. Auf der anderen Seite enthalten IBA1-4 und FA mehrere unterschiedliche und anteilmäßig relevante Cu-Verbindungen. Etwa 50-70 % des Cu in den HMVA sind Cu(I)-Verbindungen und elementares Cu(0). Das Verhältnis von Cu(I)+Cu(0) zu Cu(II) ist jedoch für die verschiedenen Proben unterschiedlich. Darüber hinaus konnte durch LC-Fits der XANES-Daten und zusätzliche selektive Extraktion der Anteil an H410-Substanzen bestimmt werden. Demnach besteht die ökotoxische Zn-Fraktion in HMVA hauptsächlich aus elementarem Zink und ZnO . Tiberg (Tiberg et al. 2021) identifizierte Zn_2SiO_4 in ihren untersuchten IBA-Proben. Diese Verbindung wurde in der vorliegenden Studie nicht berücksichtigt. Es ist jedoch unklar, ob die Bildung von Zn_2SiO_4 bei der Temperatur der Verbrennung möglich ist. Bei 800 °C beträgt die Umwandlung von ZnO und SiO_2 in das Orthosilikat nur 2,2% (Gmelin-Institut 1956).

Für die ökotoxische Cu-Fraktion von HMVA konnte keine spezifische Verbindung identifiziert werden. Für die untersuchten HMVA wurden verschiedene Cu-Verbindungen bestimmt. Die Flugasche (FA) enthält keine H410-Verbindungen auf Cu-Basis, sondern neben einer großen Menge an H410-Stoffen auf Zn-Basis auch größere Mengen an Pb und Cd. Daher überschreitet die Flugasche, nicht überraschend, den HP14-Grenzwert von 25 % erheblich.

4 Handlungsempfehlungen für die Einstufung von Aschen und Schlacken nach HP14

Die Einstufung von HMVA als gefährlich oder nicht gefährlich nach der Gefahreneigenschaft HP14 ökotoxisch wird immer noch diskutiert, da es noch keine allgemein anerkannten Methoden zur Bewertung gibt. Häufig werden Biotests mit aquatischen und terrestrischen Organismen zur Ökotoxizitätsbewertung vorgeschlagen (Bandarra et al. 2023). Dabei muss die genaue chemische Zusammensetzung nicht bekannt sein. Beobachtet wird hier die Wirkung des wässrigen Eluats des Testmaterials auf die ausgewählten Organismen. In der zitierten Arbeit wurde das Eluat mit einem W/F von 10 L/kg hergestellt und dann um den Faktor 2, 4 und 8 verdünnt. Das Eluat einer mäßig gealterten HMVA hat einen pH-Wert von 11 (Simon et al. 2023) und selbst bei einer Verdünnung um den Faktor 8 hat die resultierende Testlösung einen pH-Wert von mehr als 8,5, der als maximaler pH-Wert für einige Biotests gilt. Bei höheren pH-Werten zeigen die Testorganismen bereits pH-bedingte Wirkungen. In Österreich wird das Eluat entsprechend den in der CLP beschriebenen Methoden um den Faktor 1.000 verdünnt, d. h. das endgültige W/F-Verhältnis beträgt 10.000 L/kg oder letztlich 100 mg HMVA pro L (Kraus 2019). Bei diesem Ansatz ist es nicht überraschend, dass HMVA in der Regel als nicht gefährlich eingestuft wird.

Es gibt Ansätze, die stoffliche Zusammensetzung von HMVA mit Röntgenmethoden wie XAS, XRD und XANES aufzuklären. Die letztgenannte Methode erfordert sogar die Strahlung einer Synchrotronlichtquelle (Rissler et al. 2020; Tiberg et al. 2021; De Matteis et al. 2024). XANES-Spektroskopie wurde auch im vorliegenden Projekt zur Speziierungsanalyse eingesetzt. Obwohl nützliche Ergebnisse erzielt werden, sind diese Methoden wegen ihrer Komplexität nicht für kommerzielle Analyselabors und Routineanalytik geeignet.

Die Erfassung von Konzentrationen von Schwermetallverbindungen und Anionen wie Chlorid und Sulfat ist Routineanalytik und wird regelmäßig durchgeführt, um sie mit vorgegebenen Grenzwerten für Deponierung und Verwertung zu vergleichen. Die Verfahren dafür sind standardisiert. Im Deponierecht ist ein Batchtest mit einem W/F-Verhältnis von 10 L/kg vorgesehen. Im Regelfall werden bei HMVA die Grenzwerte für die Deponierung auf Deponien der Deponieklasse I eingehalten. Für die Verwertung sieht die Ersatzbaustoffverordnung Batchtests mit einem W/F von 2 L/kg oder alternative Säulenversuche bis zu einem W/F von ebenfalls 2 L/kg vor. HMVA erreicht dabei in der Regel die Verwertungsklasse HMVA-2. Beides konnte durch Untersuchungen im vorliegenden Projekt bestätigt werden. Für die Einstufung als gefährlicher oder nicht gefährlicher Abfall nach HP14 reichen diese Informationen nicht aus, da eine stoffbezogene Beurteilung erfolgen muss. Zwar ist die elementare Zusammensetzung von HMVA bekannt (mit entsprechenden Konzentrationsbereichen), nicht jedoch die exakte stoffliche Zusammensetzung. Bei dieser stofflichen Betrachtung werden alle Anteile unterhalb der Berücksichtigungsgrenze von 0,1% nicht mitgezählt (Berücksichtigungsgrenze). Die für die Einstufung von HMVA relevanten Verbindungen sind im Anhang VI der CLP-Verordnung gelistet. Wegen der Berücksichtigungsgrenze kommen nur Cu- und Zn-Verbindungen in Frage, da andere Elemente auch bei Umrechnung von Element auf die entsprechende Verbindung (Einzelstoff-bezogener Ansatz) für die Einstufung nicht relevant sind. In diesem Zusammenhang ist es merkwürdig, dass für Pb die Elementkonzentration zählt und keine Umrechnung erforderlich ist ("Note 1" in der CLP, s. Kap. 1.3), obwohl der Toxizitätskoeffizient T_i von Pb (s. Tabelle 15) genauso hoch ist wie der für Cu und höher als der für Zn. Die möglichen Verbindungen, die betrachtet werden müssen, lassen sich weiter eingrenzen. Wasserlösliche Verbindungen wie zum Beispiel die Sulfate von Kupfer und Zink, gelten als ökotoxisch und sind mit dem Gefahrenhinweis H410 versehen. Diese Verbindungen werden bei der Beurteilung mit dem Faktor 100 berücksichtigt. Solche Verbindungen werden mit den standardisierten Auslaugtests erfasst. Die Konzentratio-

nen liegen deutlich unter 0,1%. Für die Beurteilung der Ökotoxizität verbleiben somit Verbindungen, die zwar nicht gut wasserlöslich sind, aber dennoch als akut oder chronisch wassergefährdend eingestuft sind (Oxide und Carbonate). Es konnte im Rahmen dieses Projekts gezeigt werden, dass diese mäßig löslichen Substanzen mit organischen Säuren bei pH 4 extrahiert werden können. Als besonders geeignet hat sich Maleinsäure herausgestellt. Schwerlösliche Verbindungen von Cu und Zn gehen dabei nicht in Lösung, sind aber auch nicht als wassergefährdend eingestuft. Damit es nicht zur Überschätzung einstuferrelevanter Metallverbindungen kommt, müssen elementare Metalle bei der Probenvorbereitung sorgfältig abgetrennt werden. Das praktische Vorgehen ist im Leitfaden der Verbände IGAM und ITAD beschrieben (IGAM et al. 2020). Positive Erfahrungen mit der Anwendung sind in der Literatur dokumentiert (Nordsieck et al. 2018; Nordsieck et al. 2019).

Im Rahmen dieses Projekts wurde mit einer 4-stufigen sequenziellen Extraktion das Mobilisierungsverhalten der relevanten Schwermetalle untersucht, die zusätzliche Informationen liefert. Für nur die HP14-Einstufung von HMVA ist eine einstufige Extraktion (hier als selektive Extraktion bezeichnet) ausreichend. Mit den XANES-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Rückstand der selektiven Extraktion vorwiegend die Verbindungen enthält, die nicht als H410-Substanzen eingestuft sind, weil nahezu unlöslich. Somit stellt die im Praxisleitfaden der Verbände ITAD und IGAM (IGAM et al. 2020) beschriebene Verfahrensweise eine Methode dar, den Anteil an H410-Substanz in HMVA zu bestimmen.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass mit einem Stoffgruppen-bezogenem Ansatz (s. Kap. 1.5) die für eine Einstufung nach HP14 notwendigen Informationen gewonnen werden können. Im Regelfall können HMVA danach als nicht gefährlicher Abfall eingestuft werden.

5 Quellenverzeichnis

- Abanades, S.; Flamant, G.; Gagnepain, B. und Gauthier, D. (2002), Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Management & Research* 20, 55-68. doi: 10.1177/0734242X0202000107
- Allison, J.D.; Brown, D.S. und Novo-Gradac, K.J. (1991), MinteqA2 / ProdefA2, A geochemical assessment model for environmental systems. US Environmental Protection Agency, Database of computer programme, Version 3.0, Athens, GA, USA
- Arickx, S.; De Borger, V.; Van Gerven, T. und Vandecasteele, C. (2010), Effect of carbonation on the leaching of organic carbon and of copper from MSWI bottom ash. *Waste Management* 30(7), 1296-1302. doi: 10.1016/j.wasman.2009.10.016
- Bandarra, B.S.; Gomes, L.A.; Pereira, J.L.; Gonçalves, F.J.M.; Martins, R.C. und Quina, M.J. (2020), Assessment of hazardous property HP 14 using ecotoxicological tests: a case study of weathered coal fly ash. *Environmental Science and Pollution Research* 27(17), 20972-20983. doi: 10.1007/s11356-020-08515-8
- Bandarra, B.S.; Mesquita, C.; Passos, H.; Martins, R.C.; Coelho, P.A.L.F.; Pereira, J.L. und Quina, M.J. (2023), An integrated characterisation of incineration bottom ashes towards sustainable application: Physicochemical, ecotoxicological, and mechanical properties. *Journal of Hazardous Materials* 455, 131649. doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.131649
- Blasenbauer, D.; Huber, F.; Lederer, J.; Quina, M.J.; Blanc-Biscarat, D.; Bogush, A.; Bontempi, E.; Blondeau, J.; Chimenos, J.M.; Dahlbo, H.; Fagerqvist, J.; Giro-Paloma, J.; Hjelm, O.; Hyks, J.; Keaney, J.; Lupsea-Toader, M.; O'Caollai, C.J.; Orupöld, K.; Pająk, T.; Simon, F.-G.; Svecova, L.; Šyc, M.; Ulvang, R.; Vaajasaari, K.; van Caneghem, J.; van Zomeren, A.; Vasarevičius, S.; Wégner, K. und Fellner, J. (2020), Legal situation and current practice of waste incineration bottom ash utilisation in Europe. *Waste Management* 102, 868-883. doi: 10.1016/j.wasman.2019.11.031
- Brunner, P.H. und Mönch, H. (1986), The Flux of Metals Through Municipal Solid Waste Incinerators. *Waste Management & Research* 4(1), 105-119. doi: 10.1177/0734242X8600400112
- Bundesregierung (1993), TA Siedlungsabfall, Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz) vom 14. Mai 1993. Bundesanzeiger 99a (<https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/abfall/tasi.pdf>)
- Bundesregierung (2009), Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV). Bundesgesetzblatt I(22), 900-950, (https://www.gesetze-im-internet.de/depv_2009/DepV.pdf)
- Calvin, S. und Furst, K.E. (2013), XAFS for everyone, CRC Press Inc. Boca Raton, doi: 10.1201/b14843
- Cornelis, G.; Van Gerven, T. und Vandecasteele, C. (2012), Antimony leaching from MSWI bottom ash: Modelling of the effect of pH and carbonation. *Waste Management* 32(2), 278-286. doi: 10.1016/j.wasman.2011.09.018
- De Matteis, C.; Pollastri, S.; Mantovani, L. und Tribaudino, M. (2024), Potentially toxic elements speciation in bottom ashes from a municipal solid waste incinerator: A combined SEM-EDS, μ -XRF and μ -XANES study. *Environmental Advances* 15, 100453. doi: 10.1016/j.envadv.2023.100453
- Delbeke, K. (2008), Appendix K1: Classification: Acute & chronic ecotoxicity data on soluble copper species. European Copper Institute, Voluntary risk assessment report, Brussels (<https://echa.europa.eu/documents/10162/0fa53f9d-4b11-4f14-a7ae-5562e4a9640d>)

- Di Gianfilippo, M.; Costa, G.; Verginelli, I.; Gavasci, R. und Lombardi, F. (2016), Analysis and interpretation of the leaching behaviour of waste thermal treatment bottom ash by batch and column tests. *Waste Management* 56, 216-228. doi: 10.1016/j.wasman.2016.07.034
- Dijkstra, J.J.; Meeussen, J.C.L.; Van der Sloot, H.A. und Comans, R.N.J. (2008), A consistent geochemical modelling approach for the leaching and reactive transport of major and trace elements in MSWI bottom ash. *Applied Geochemistry* 23(6), 1544-1562. doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.12.032
- Dijkstra, J.J.; van der Sloot, H.A. und Comans, R.N.J. (2002), Process identification and model development of contaminant transport in MSWI bottom ash. *Waste Management* 22, 531–541, doi: 10.1016/S0956-053X(01)00034-4
- Dijkstra, J.J.; van der Sloot, H.A. und Comans, R.N.J. (2006), The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Applied Geochemistry* 21, 335-351. doi: 10.1016/j.apgeochem.2005.11.003
- DIN 19529 (2015-12), Elution von Feststoffen - Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg German Institute for Standardization
- DIN EN 12457-2 (2003-01), Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung; Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 2: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg und einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung), German Institute for Standardization
- Ferrari, B.; Radetski, C.M.; Veber, A.-M. und Ferard, J.-F. (1999), Ecotoxicological assessment of solid wastes: A combined liquid- and solid-phase testing approach using a battery of bioassays and biomarkers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(6), 1195-1202. doi: 10.1002/etc.5620180618
- Flamme, S.; Hanewinkel, J.; Quicker, P. und Weber, K. (2018), Energieerzeugung aus Abfällen Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030. Umweltbundesamt, TEXTE, 51/2018, Dessau-Roßlau (<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/energieerzeugung-aus-abfaellen-stand-potenziale-in>)
- Gmelin-Institut (1956), Zink und Silicium, das System ZnO-SiO₂, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Zink (Ergänzungsband), 989-993, Verlag Chemie, Weinheim
- Gmelin-Institut (1958), Kupfer(I)-Oxid, Bildung und Darstellung, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer (Teil B, Lieferung 1), 35-42, Verlag Chemie, Weinheim
- Gmelin-Institut (1961), Kupfer(II)-silicate, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer (Teil B, Lieferung 2), 899-901, Verlag Chemie, Weinheim
- Gmelin-Institut (1965), Kupfer(II)-ferrate(III), Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Kupfer (Teil B, Lieferung 3), 1276-1281, Verlag Chemie, Weinheim
- Gupta, A.; Armatis, P.D.; Sabharwall, P.; Fronk, B.M. und Utgikar, V. (2021), Energy and exergy analysis of Ca(OH)₂/CaO dehydration-hydration chemical heat pump system: Effect of reaction temperature. *Journal of Energy Storage* 39, 102633. doi: 10.1016/j.est.2021.102633
- Gustafsson, J.P. (2020), Visual MINTEQ, a freeware chemical equilibrium model for the calculation of metal speciation, solubility equilibria, sorption etc. for natural waters, Version, 3.1 (<https://vminteq.com/>)
- Hennebert, P. (2019), Hazard classification of waste: Review of available practical methods and tools. *Detritus* 7, 13-28. doi: 10.31025/2611-4135/2019.13846
- Hjelmar, O. und Hyks, J. (2021), Danish Waste Solution ApS, Horsholm, DK, A bioavailability based method for HP14 classification of incinerator bottom ash developed and proposed by Danish Waste Solutions, GreenTalks,

Comparison between different European approaches for the attribution of "ecotoxic" HP14 to waste,
Privatmitteilung 27.05.2021

Hjelmar, O.; van der Sloot, H.A. und van Zomeren, A. (2013), Hazard property classification of high temperature waste materials, Fourteenth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia_2013, S. Margherita di Pula, Italy, CISA Publisher

Holm, O. und Simon, F.G. (2017), Innovative treatment trains of bottom ash (BA) from municipal solid waste incineration (MSWI) in Germany. Waste Management 59, 229-236. doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.004

Huber, F.; Blasenbauer, D.; Aschenbrenner, P. und Fellner, J. (2019), Chemical composition and leachability of differently sized material fractions of municipal solid waste incineration bottom ash. Waste Management 95, 593-603. doi: 10.1016/j.wasman.2019.06.047

IGAM und ITAD (2020), Einstufung von Hausmüllverbrennungsschlacken in das Abfallverzeichnis anhand der gefahrenrelevanten Eigenschaften HP1-HP15, Praxisleitfaden der Verbände IGAM und ITAD e.V., Version 2.1 vom 24.04.2020 (https://www.itad.de/service/mitgliederinfos/oeffentliche-anhaenge/20200424-praxisleitfaden_igam-itad-zur-einstufung-von-hmv-schlacke_version_2-1.pdf)

Inkaew, K.; Saffarzadeh, A. und Shimaoka, T. (2016), Modeling the formation of the quench product in municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash. Waste Management 52, 159-168. doi: 10.1016/j.wasman.2016.03.019

ITAD (2021), Jahresbericht 2021 (Annual report 2021). ITAD – Interessengemeinschaft der Thermischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland e.V., <https://www.itad.de/ueber-uns/mehr/jahresbericht/itad-jahresbericht-2021>, Düsseldorf

Johnson, C.A.; Kaeppli, M.; Brandenberger, S.; Ulrich, A. und Baumann, W. (1999), Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash: Part II. The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland. Journal of Contaminant Hydrology 40(3), 239-259. doi: 10.1016/S0169-7722(99)00052-2

Johnson, C.A.; Moench, H.; Wersin, P.; Kugler, P. und Wenger, C. (2005), Solubility of Antimony and Other Elements in Samples Taken from Shooting Ranges. Journal of Environmental Quality 34(1), 248-254. doi: 10.2134/jeq2005.0248

Kalbe, U. und Simon, F.-G. (2020), Potential Use of Incineration Bottom Ash in Construction: Evaluation of the Environmental Impact. Waste and Biomass Valorization 11(12), 7055–7065. doi: 10.1007/s12649-020-01086-2

Kraus, J. (2019), Ökotoxizität mineralischer Abfälle – Erfahrung in Österreich mit der Konkretisierung des HP14 Kriteriums, in: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Pretz, T.; Senk, D.G. und Wotruba, H. (Hrg.), Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Aschen, Schlacken Stäube und Baurestmassen, Bd. 6, 88-97, TK-Verlag, Neuruppin

Krüger, O.; Kalbe, U.; Berger, W.; Simon, F.G. und López Meza, S. (2012), Leaching experiments on the release of heavy metals and PAH from soil and waste materials. Journal of Hazardous Materials 207-208, 51-55. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.02.016

Lapa, N.; Barbosa, R.; Morais, J.; Mendes, B.; Méhu, J. und Santos Oliveira, J.F. (2002), Ecotoxicological assessment of leachates from MSWI bottom ashes. Waste Management 22(6), 583-593. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00009-0

Lassesson, H. und Steenari, B.-M. (2013), Speciation of Copper in Ash from a Fluidized-Bed Boiler Fired with Municipal Solid Waste. Energy & Fuels 27(7), 3891-3897. doi: 10.1021/ef400386j

Liu, B.; Finkel, M. und Grathwohl, P. (2021), Mass Transfer Principles in Column Percolation Tests: Initial Conditions and Tailing in Heterogeneous Materials. Materials 14(16), 4708. doi: 10.3390/ma14164708

- López Meza, S.; Kalbe, U.; Berger, W. und Simon, F.G. (2010), Effect of contact time on the release of contaminants from granular waste materials during column leaching experiments. *Waste Management* 30(4), 565-571. doi: 10.1016/j.wasman.2009.11.022
- Luan, J.; Chai, M. und Li, R. (2016), Heavy Metal Migration and Potential Environmental Risk Assessment During the Washing Process of MSW Incineration Fly Ash and Molten Slag. *Procedia Environmental Sciences* 31, 351-360. doi: 10.1016/j.proenv.2016.02.047
- Luan, J.; Chai, M.; Liu, Y. und Ke, X. (2018), Heavy-metal speciation redistribution in solid phase and potential environmental risk assessment during the conversion of MSW incineration fly ash into molten slag. *Environmental Science and Pollution Research* 25(4), 3793-3801. doi: 10.1007/s11356-017-0734-3
- Luo, H.; Cheng, Y.; He, D. und Yang, E.-H. (2019), Review of leaching behavior of municipal solid waste incineration (MSWI) ash. *Science of The Total Environment* 668, 90-103. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.004
- Ma, W.; Shi, W.; Shi, Y.; Chen, D.; Liu, B.; Chu, C.; Li, D.; Li, Y. und Chen, G. (2021), Plasma vitrification and heavy metals solidification of MSW and sewage sludge incineration fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 408, 124809. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124809
- Mantovani, L.; Tribaudino, M.; Matteis, C.D. und Funari, V. (2021), Particle Size and Potential Toxic Element Speciation in Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ash. *Sustainability* 13(4). doi: 10.3390/su13041911
- Meima, J.A.; van Zomeren, A. und Comans, R.N.J. (1999), Complexation of Cu with dissolved organic carbon in municipal solid waste incinerator bottom ash leachates. *Environmental Science & Technology* 33(9), 1424-1229
- Moser, H. und Römbke, J. (2009). *Ecotoxicological Characterization of Waste, Results and Experiences of an International Ring Test*, Springer, Part I Summary and Background Information of the Ring Test, S. 3-80, New York, doi: 10.1007/978-0-387-88959-7
- Nordsieck, H.; Wambach, K. und Rommel, W. (2018), Hazardous Property HP14 of MSWI Bottom Ash, in: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Winter, F. und Juchelková, D. (Hrg.), *Waste Management, Volume 8*, 287-300, TK-Verlag, Nietwerder
- Nordsieck, H.; Wambach, K.; Thiel, N.; Warnecke, R. und Rommel, W. (2019), Gefährliche Eigenschaft HP14 von Rostaschen, in: Thiel, S.; Thomé-Kozmiensky, E.; Pretz, T.; Senk, D.G. und Wotruba, H. (Hrg.), *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle, Aschen, Schlacken Stäube und Baurestmassen*, Bd. 6, 98-112, TK-Verlag, Neuruppin
- OECD (2001), *Guidance document on transformation/dissolution of metals and metal compounds in aqueous media*. Organisation for Economic Co-operation and Development, Environment Directorate, OECD series on testing and assessment, 29, Paris
- Okkenhaug, G.; Almås, Å.R.; Morin, N.; Halea, S.E. und Arp, H.P.H. (2015), The presence and leachability of antimony in different wastes and waste handling facilities in Norway. *Environmental Science: Processes & Impacts* 17(11), 1880-1891. doi: 10.1039/C5EM00210A
- Olsson, S.; van Schaik, J.W.J.; Gustafsson, J.P.; Kleja, D.B. und van Hees, P.A.W. (2007), Copper(II) Binding to Dissolved Organic Matter Fractions in Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash Leachate. *Environmental Science & Technology* 41(12), 4286-4291. doi: 10.1021/es062954g
- Paoletti, F.; Sirini, P.; Seifert, H. und Vehlow, J. (2001), Fate of antimony in municipal solid waste incineration. *Chemosphere* 42(5), 533-543. doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00225-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00225-3)
- Piantone, P.; Bodéan, F. und Chatelet-Snidaro, L. (2004), Mineralogical study of secondary mineral phases from weathered MSWI bottom ash: implications for the modelling and trapping of heavy metals. *Applied Geochemistry* 19(12), 1891-1904. doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.05.006

- Pivato, A.; Beggio, G.; Raga, R. und Soldera, V. (2019), Forensic assessment of HP14 classification of waste: evaluation of two standards for preparing water extracts from solid waste to be tested in aquatic bioassays. *Environmental Forensics* 20(3), 275-285. doi: 10.1080/15275922.2019.1630517
- Quevauviller, P.; Rauret, G.; López-Sánchez, J.F.; Rubio, R.; Ure, A. und Muntau, H. (1997), Certification of trace metal extractable contents in a sediment reference material (CRM 601) following a three-step sequential extraction procedure. *Science of The Total Environment* 205(2), 223-234. doi: 10.1016/S0048-9697(97)00205-2
- Quicker, P.; Stockschläder, J.; Zayat-Vogel, B.; Pretz, T.; Garth, A.; Deike, R.; Ebert, D.; Gellermann, C.; Brämer, T.; Ratering, S.; Koralewska, R.; Malek, S.; Gabor, E. und Tiffert, Y. (2018), Möglichkeiten einer ressourcenschonenden Kreislaufwirtschaft durch weitergehende Gewinnung von Rohstoffen aus festen Verbrennungsrückständen aus der Behandlung von Siedlungsabfällen. Umweltbundesamt, TEXTE, 99/2018, Dessau-Roßlau (<https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/moeglichkeiten-einer-ressourcenschonenden-0>)
- Rauscher, K.; Voigt, J.; Wilke, I. und Wilke, K.T. (1977), *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*. 6. edition, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig
- Ravel, B. und Newville, M. (2005), ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12(4), 537-541
- Rissler, J.; Klementiev, K.; Dahl, J.; Steenari, B.-M. und Edo, M. (2020), Identification and Quantification of Chemical Forms of Cu and Zn in MSWI Ashes Using XANES. *Energy & Fuels* 34(11), 14505-14514. doi: 10.1021/acs.energyfuels.0c02226
- Römbke, J. und Moser, H. (2007), Ökotoxikologische Charakterisierung von Aschen aus Müllverbrennungsanlagen. *VGB PowerTech*(12), 62-68
- Simon, F.-G. und Scholz, P. (2023), Assessment of the Long-Term Leaching Behavior of Incineration Bottom Ash: A Study of Two Waste Incinerators in Germany. *Applied Sciences* 13(24). doi: 10.3390/app132413228
- Simon, F.G.; Schmidt, V. und Carcer, B. (1995), Alterungsverhalten von MVA-Schlacken. *Müll und Abfall* 27(11), 759-765
- Simon, F.G.; Vogel, C. und Kalbe, U. (2021), Antimony and vanadium in incineration bottom ash – leaching behavior and conclusions for treatment processes. *Detritus* 16, 75-81. doi: 10.31025/2611-4135/2021.15115
- Stark, C. und Koch-Jugl, J. (2013), Leitfaden zur Anwendung der CLP-Verordnung, das neue Einstufungs- und Kennzeichnungssystem für Chemikalien nach GHS. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau (https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/378/publikationen/das_neue_einstufungs-und_kennzeichnungssystem_ghs_neu.pdf)
- Syc, M.; Simon, F.G.; Biganzoli, L.; Grosso, M. und Hyks, J. (2018), Resource Recovery from Incineration Bottom Ash: Basics, Concepts, Principles, in: Holm, O. und Thome-Kozmiensky, E. (Hrg.), *Removal, Treatment and Utilisation of Waste Incineration Bottom Ash*, 1-10, TK Verlag, Neuruppin
- Šyc, M.; Simon, F.G.; Hykš, J.; Braga, R.; Biganzoli, L.; Costa, G.; Funari, V. und Grosso, M. (2020), Metal recovery from incineration bottom ash: State-of-the-art and recent developments. *Journal of Hazardous Materials* 393, 122433. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122433>
- Takaoka, M.; Yamamoto, T.; Tanaka, T.; Takeda, N.; Oshita, K. und Uruga, T. (2005), Direct Speciation of Lead, Zinc and Antimony in Fly Ash from Waste Treatment Facilities by XAFS spectroscopy. *Physica Scripta*, 943. doi: <http://doi.org/10.1238/physica.topical.115a00943>
- Tiberg, C.; Sjöstedt, C. und Karlfeldt Fedje, K. (2021), Speciation of Cu and Zn in bottom ash from solid waste incineration studied by XAS, XRD, and geochemical modelling. *Waste Management* 119, 389-398. doi: 10.1016/j.wasman.2020.10.023

- Umweltbundesamt (2013), Handlungsempfehlung zur ökotoxikologischen Charakterisierung von Abfällen. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau
(https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/421/publikationen/uba_handlungsempfehlung_hp14_de.pdf)
- van Zomeren, A. und Comans, R.N.J. (2004), Contribution of Natural Organic Matter to Copper Leaching from Municipal Solid Waste Incinerator Bottom Ash. *Environmental Science & Technology* 38(14), 3927-3932. doi: 10.1021/es035266v
- Vateva, I. und Laner, D. (2020), Grain-Size Specific Characterisation and Resource Potentials of Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) Bottom Ash: A German Case Study. *Resources* 9(6). doi: 10.3390/resources9060066
- Verein Deutscher Ingenieure (2023), VDI 3460, Emissionsminderung, Thermische Abfallbehandlung, Behandlung von Rückständen (Blatt 3, Entwurf), Beuth Verlag Berlin
- Yang, S.; Saffarzadeh, A.; Shimaoka, T.; Kawano, T. und Kakuta, Y. (2016), The impact of thermal treatment and cooling methods on municipal solid waste incineration bottom ash with an emphasis on Cl. *Environmental Technology* 37(20), 2564-2571. doi: 10.1080/09593330.2016.1155651
- Zhu, X.; Zhu, L.; Duan, Z.; Qi, R.; Li, Y. und Lang, Y. (2008), Comparative toxicity of several metal oxide nanoparticle aqueous suspensions to Zebrafish (*Danio rerio*) early developmental stage. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 43(3), 278-284. doi: 10.1080/10934520701792779

A Anhang

A.1 Ergebnistabellen

Tabelle A1: Ergebnisse der Feststoffanalysen von vier HMVA-Proben mit drei verschiedenen Methoden (RFA: Röntgenfluoreszenzspektroskopie, KöWa: Extraktion mit Königswasser, seq. Ex: Summe aller vier Fraktionen bei der sequenziellen Extraktion) (s. Kap. 3.1)

	IBA1			IBA2			IBA3			IBA4		
	RFA	KöWa	seq. Ex.	RFA	KöWa	seq. Ex.	RFA	KöWa	seq. Ex.	RFA	KöWa	seq. Ex.
Cu	844,20	1196,49	1397,55	1358,00	5207,27	2344,78	2367,00	2883,70	3036,92	1669,00	1430,15	3048,56
Zn	1839,00	3172,50	1793,86	2061,00	1956,23	2607,59	3697,00	3113,98	4457,83	3634,00	2244,86	4018,98
Pb	452,60	374,80	580,98	209,10	164,59	549,89	923,50	822,52	846,54	327,90	424,13	608,32
Ni	126,30	77,32	118,96	88,30	60,50	250,47	130,80	140,73	236,20	142,40	75,75	430,71
As	11,90	5,59	4,70	6,30	5,90	8,14	57,40	38,62	47,06	10,80	6,62	10,64
Cd	23,60	17,81	1,69	18,70	2,14	2,90	44,00	9,48	6,83	18,00	1,49	1,28
Co	48,50	62,68	21,45	24,90	23,35	69,83	26,80	56,01	66,24	481,30	35,01	1008,28
Cr	256,60	115,52	140,26	190,70	174,42	270,04	387,20	164,38	264,00	273,10	100,67	477,61
Mo	3,50	4,81	4,35	3,90	4,50	9,94	15,70	11,29	18,43	19,90	17,33	38,95
Sb	78,80	38,30	26,47	93,70	50,74	100,06	147,60	86,25	122,23	136,10	100,70	204,92
Sn	134,70	159,52	142,81	102,40	94,65	273,36	213,00	151,81	275,69	128,10	206,54	411,71
V		23,44	15,04	35,90	42,01	64,10		21,25	19,62		42,08	62,65

Tabelle A2: pH-Werte gemessen am Ende der Batchtests der Proben gelagert in der Halle und im Freien (s. Kap. 3.2)

IBA1				IBA3			
	Tag	pH (W/F 10)	pH (W/F 2)		Tag	pH (W/F 10)	pH (W/F 2)
Im Freien	0	12,32	12,53	Im Freien	0	12,44	12,53
	1	11,92	12,39		4	12,27	12,56
	2	12,03	12,34		11	11,94	12,32
	5	12,07	12,19		19	11,65	12,03
	7	11,95	12,04		26	11,59	11,51
	14	11,86	11,93		32	11,43	11,37
	21	11,6	11,54		39	11,15	11,06
	28	11,61	11,68		46	10,96	10,72
	35	11,42	11,45		53	10,86	10,73
	42	11,23	11,21		60	10,73	10,6
	49	11,31	11,16		74	10,55	10,09
	56	10,92	10,71		88	10,75	10,29
	63	11,03	10,74		102	9,83	9,91
	70	10,59	10,18				
	77	10,52			0	12,41	12,54
	84	10,25	9,92		4	12,29	12,46
	126	9,72			11	12,08	12,45
	281	9,42	8,79		19	11,81	12,2
					26	11,71	11,77
	0	12,3	12,55		32	11,38	11,34
	1	12,03	12,46		39	11,23	11,03
	2	11,96	12,45		46	11,23	10,98
	5	12,09	12,17		53	10,92	10,7
	7	11,94	12,14		60	10,95	10,58
	14	11,83	12,09		74	10,83	10,35
	21	11,9	11,74		88	10,26	10,1
	28	11,55	11,56		102	10,15	9,78
	35	11,42	11,34				

IBA1				IBA3			
	Tag	pH (W/F 10)	pH (W/F 2)		Tag	pH (W/F 10)	pH (W/F 2)
	42	11,1	10,9	Halle	0		
	49	11,24	10,96		4	12,44	12,54
	56	10,99	10,79		11	12	12,38
	63	10,96	10,67		19	11,82	12,13
	70	10,83	10,4		26	11,83	11,99
	77	10,85	10,41		32	11,66	11,57
	84	10,67	10,31		39	11,19	10,89
	126	9,92	9,39		46	11,17	10,93
	281	9,66	9,02		53		10,6
					60	11,32	11,13
Halle	0	12,32	12,53		74	11,1	10,87
	7	12,03	12,16		88	11,06	10,71
	21	11,65	12,19		102	10,64	10,64
	42	11,71	11,85				
	63	11,63	11,66		0		
	84	11,51	11,48		4	12,36	12,56
	126	11,29	11,09		11	12,12	12,43
	281	10,6	9,91		19	11,84	12,16
					26	11,81	11,94
	0	12,3	12,55		32	11,54	11,51
	7	12	12,24		39	11,17	10,97
	21	11,9	12,14		46	11,22	10,91
	42	11,55	11,66		53	11,16	10,9
	63	11,63	11,69		60	11,11	10,83
	84	11,54	11,46		74	10,93	10,61
	126	11,02	10,81		88	11,01	10,67
	281	10,76	10,35		102	10,8	10,46

Tabelle A3: Input Parameter für die Modellierung mit Visual Minteq bei W/F=10 L/kg (s. Kap. 3.2)

Element	M (g/mol)	in Lösung (mg/L)	im Feststoff (mg/0.1 kg)	n (solv.)	n (solid)	Summe
Cu	63,6	0,05	150	7,86164E-07	0,00235849	2,36E-03
Zn	65,4	0,2	200	3,0581E-06	0,0030581	3,06E-03
Pb	207,2	0,1	50	4,82625E-07	0,00024131	2,42E-04
Sb	121,8	0,05	10	4,10509E-07	8,2102E-05	8,25E-05
Na	23	200		0,00869565	0	8,70E-03
Cl	35,5	650		0,01830985	0	1,83E-02
Ca	40	300		0,0075	0	7,50E-03
SO4	96	200		0,00208333	0	2,08E-03
Al	27	10	1500	3,70E-04	0,05555556	5,59E-02

Tabelle A4: Freigesetzte Mengen in den Fraktionen F1-F4 zur Verwendung als Variable E_j in der Berechnung des STI (s. Kap. 3.4.1)

Element	Probe	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Summe F1-F4 (mg/kg)
Cu	IBA1	305,65	119,74	173,83	798,33	1397,55
	IBA2	267,21	22,50	758,92	1296,13	2344,78
	IBA3	1084,05	185,63	298,79	1468,45	3036,92
	IBA4	1000,29	4,75	372,05	1671,48	3048,56
	FA	154,35	4,65	244,25	3248,40	3651,65
	SSA	271,51	49,78	579,68	1324,70	2225,67
	CS	12,54	0,00	4,15	12,83	29,52

Element	Probe	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Summe F1-F4 (mg/kg)
Zn	IBA1	990,37	55,53	98,88	649,08	1793,86
	IBA2	1333,78	124,02	207,51	942,29	2607,59
	IBA3	2822,50	154,10	141,61	1339,61	4457,83
	IBA4	2877,80	36,82	85,68	1018,68	4018,98
	FA	4004,97	204,68	414,23	6012,52	10636,40
	SSA	435,71	148,98	692,35	1506,89	2783,93
	CS	32,60	3,44	9,01	52,55	97,60
Pb	IBA1	171,21	40,41	99,56	269,80	580,98
	IBA2	40,12	5,19	129,91	374,67	549,89
	IBA3	179,82	47,82	175,76	443,14	846,54
	IBA4	147,60	7,41	100,37	352,94	608,32
	FA	75,36	6,03	164,57	944,47	1190,43
	SSA	0,00	0,00	4,25	56,14	60,39
	CS	9,06	0,00	5,97	21,10	36,13
Ni	IBA1	11,73	14,15	11,31	81,77	118,96
	IBA2	40,47	8,87	10,86	190,27	250,47
	IBA3	31,25	10,57	11,61	182,77	236,20
	IBA4	48,55	8,10	24,84	349,23	430,71
	FA	27,51	3,55	8,24	292,38	331,68
	SSA	3,24	0,68	3,76	44,18	51,86
	CS	3,96	0,00	1,10	27,41	32,46
Cd	IBA1	0,91	0,08	0,14	0,56	1,69
	IBA2	1,86	0,29	0,16	0,59	2,90
	IBA3	2,21	0,30	0,26	4,06	6,83
	IBA4	0,74	0,03	0,08	0,43	1,28
	FA	41,62	1,12	3,51	6,77	53,03
	SSA	0,11	0,06	0,64	0,53	1,34
	CS	0,08	0,01	0,01	0,05	0,16

Element	Probe	F1 (mg/kg)	F2 (mg/kg)	F3 (mg/kg)	F4 (mg/kg)	Summe F1-F4 (mg/kg)
Cr	IBA1	8,81	1,17	6,30	123,98	140,26
	IBA2	10,21	0,61	15,64	243,59	270,04
	IBA3	9,81	2,02	12,41	239,77	264,00
	IBA4	35,75	0,62	13,08	428,16	477,61
	FA	53,37	2,24	27,00	794,19	876,81
	SSA	0,10	0,10	0,56	54,08	54,85
	CS	8,72	0,10	1,97	36,56	47,33

Tabelle A5: Beste fünf LC-Fits für das Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektrum von IBA1-4 und FA; der Anteil der Verbindungen ist in Prozent angegeben; in Klammern ist die Standardabweichung angegeben.

		Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ S	CuCO ₃	CuCl	CuCl ₂	CuFe ₂ O ₄	CuO	CuS	CuSiO ₃	Cu_Malachit	Cu_Whit	R ² -factor	Summe HP14
IBA1	1	18(2)	0	0	31(3)	27(1)	0	0	24(2)	0	0	0	0	0,99964	0
	2	9(2)	0	33(1)	33(3)	0	0	0	25(2)	0	0	0	0	0,99963	0
	3	14(2)	0	41(1)	27(3)	0	0	0	0	0	18(2)	0	0	0,99959	0
	4	24(2)	0	0	27(3)	33(1)	0	0	0	0	17(2)	0	0	0,99955	0
	5	12(2)	0	0	16(4)	0	0	22(3)	0	50(2)	0	0	0	0,99953	0
IBA2	1	0	39(3)	43(6)	0	11(5)	0	0	0	0	0	0	10(1)	0,99952	0
	2	0	37(3)	57(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	9(1)	0,99949	0
	3	0	51(3)	0	0	42(2)	0	0	0	0	0	0	9(1)	0,9993	25(1)
	4	0	48(5)	47(10)	0	7(7)	0	0	0	0	0	1(1)	0	0,99925	11(1)
	5	0	51(5)	41(9)	0	10(6)	0	0	0	0	1(1)	0	0	0,99924	12(1)
IBA3	1	11(1)	0	58(1)	15(2)	0	0	0	0	0	18(1)	0	0	0,99981	0
	2	7(1)	0	50(1)	22(2)	0	0	0	22(2)	0	0	0	0	0,99981	12(1)
	3	0	12(2)	46(1)	20(2)	0	0	0	22(2)	0	0	0	0	0,9998	11(1)
	4	12(1)	11(2)	56(2)	0	0	0	0	0	0	22(1)	0	0	0,99978	0
	5	14(1)	0	62(1)	0	0	0	10	0	0	16(2)	0	0	0,99978	0
IBA4	1	7(2)	0	67(2)	0	0	0	0	0	0	19(2)	0	8(2)	0,99928	0
	2	0	12(4)	62(3)	0	0	0	0	0	0	18(2)	0	7(2)	0,99927	0
	3	0	0	66(2)	12(4)	0	0	0	0	0	16(3)	0	7(2)	0,99926	0
	4	0	0	58(2)	15(4)	0	0	0	18(3)	0	0	0	9(2)	0,99924	0

		Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ S	CuCO ₃	CuCl	CuCl ₂	CuFe ₂ O ₄	CuO	CuS	CuSiO ₃	Cu_Malachit	Cu_Whit	R ² -factor	Summe HP14
	5	0	0	69(2)	0	0	7(4)	0	0	0	17(3)	0	7(2)	0,99923	0
FA	1	0	0	46(1)	29(2)	0	0	0	18(2)	0	0	0	7(1)	0,99983	0
	2	0	13(2)	47(1)	24(2)	0	0	0	0	0	15(1)	0	0	0,99982	0
	3	0	0	53(1)	27(2)	0	0	0	0	0	14(1)	0	5(1)	0,99982	0
	4	0	14(2)	39(1)	29(2)	0	0	0	18(2)	0	0	0	0	0,99978	0
	5	0	0	55(1)	25(3)	0	0	9	0	0	11(2)	0	0	0,99977	0

Tabelle A6: Beste fünf LC-Fits für das Zink-K-Kanten-XANES-Spektrum von IBA1-4 und FA; der Anteil der Verbindungen ist in Prozent angegeben; in Klammern ist die Standardabweichung angegeben.

		Zn	ZnO	ZnS	ZnCO ₃	ZnCl ₂	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	ZnFe ₂ O ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn_Whit	Zn(NO ₃) ₂	R ² -factor	Summe HP14
IBA1	1	50(3)	0	22(3)	6(2)	0	0	19(3)	0	0	0	0,99901	16(1)
	2	46(4)	0	22(3)	0	0	0	20(3)	0	9(3)	0	0,99901	15(1)
	3	51(3)	0	23(3)	0	0	2(1)	22(3)	0	0	0	0,99898	16(1)
	4	52(3)	0	21(3)	0	0	0	21(3)	3(1)	0	0	0,99897	17(1)
	5	51(3)	0	23(4)	0	0	0	22(3)	0	0	2(1)	0,99897	16(1)
IBA2	1	62(3)	1(1)	20(3)	0	0	0	15(3)	0	0	0	0,99907	13(1)
	2	61(3)	0	19(3)	0	0	0	15(3)	0	2	0	0,99907	13(1)
	3	62(3)	0	19(3)	1(1)	0	0	15(3)	0	0	0	0,99907	13(1)
	4	63(3)	0	18(3)	0	0	0	16(3)	1(1)	0	0	0,99907	13(1)
	5	63(3)	0	18(3)	0	0	0	17(3)	0	0	0	0,99906	13(1)
IBA3	1	61(3)	0	10(2)	0	0	0	27(2)	0	0	0	0,99929	19(1)
	2	69(2)	0	0	0	0	0	29(2)	0	0	0	0,99916	22(1)
	3	56(4)	4(1)	28(3)	0	0	0	0	0	11(3)	0	0,99852	18(1)
	4	65(4)	2(2)	25(4)	0	0	0	0	6(2)	0	0	0,99848	20(1)
	5	63(4)	2(2)	26(4)	8	0	0	0	0	0	0	0,99847	20(1)
IBA4	1	53(3)	0	21(3)	0	0	0	24(2)	0	0	0	0,99916	12(1)
	2	69(2)	0	0	0	0	0	30(2)	0	0	0	0,99864	15(1)
	3	48(4)	3(1)	36(3)	0	0	0	0	0	12(3)	0	0,99855	11(1)
	4	52(5)	0	33(3)	6(3)	0	0	0	0	7(6)	0	0,99853	12(1)

		Zn	ZnO	ZnS	ZnCO ₃	ZnCl ₂	ZnSO ₄ x7H ₂ O	ZnFe ₂ O ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn_Whit	Zn(NO ₃) ₂	R ² -factor	Summe HP14
	5	54(5)	0	33(3)	0	0	0	0	5(3)	7(6)	0	0,99852	12(1)
FA	1	43(3)	0	22(3)	0	0	0	29(3)	0	4(3)	0	0,9993	32(2)
	2	46(3)	0	20(3)	0	0	0	32(3)	0	0	0	0,99928	34(2)
	3	46(3)	0	20(3)	0	0	0	32(3)	0	0	0	0,99928	34(2)
	4	46(3)	0	20(2)	0	0	0	32(2)	0	0	0	0,99928	34(2)
	5	61(3)	0	0	0	0	0	37(3)	0	0	0	0,99879	45(2)

Tabelle A7: Beste fünf LC-Fits für das Kupfer-K-Kanten-XANES-Spektrum von IBA2 und IBA3 vor und nach SE und das Differenzspektrum; der Anteil der Verbindungen ist in Prozent angegeben; in Klammern ist die Standardabweichung angegeben. Bei einer angegebenen Standardabweichung von (0) liegt der Wert zwischen 0,0-0,4.

		Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ S	CuCO ₃	CuCl	CuCl ₂	CuFe ₂ O ₄	CuO	CuS	CuSiO ₃	Cu_Malachit	Cu_Whit	R ² -Factor	HP14
BA2	1	0	39(3)	43(6)	0	11(5)	0	0	0	0	0	0	10(1)	0,99952	0
	2	0	37(3)	57(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	9(1)	0,99949	0
	3	0	51(3)	0	0	42(2)	0	0	0	0	0	0	9(1)	0,9993	25(1)
	4	0	48(5)	47(10)	0	7(7)	0	0	0	0	0	1(1)	0	0,99925	11(1)
	5	0	51(5)	41(9)	0	10(6)	0	0	0	0	1(1)	0	0	0,99924	12(1)
BA2_SE	1	0	6(1)	76(0)	9(1)	0	0	0	9(1)	0	0	0	0	0,99998	0
	2	4	0	81(0)	8(1)	0	0	0	0	0	7(0)	0	0	0,99997	0
	3	3	0	78(0)	10(1)	0	0	0	9(1)	0	0	0	0	0,99997	0
	4	6	0	83(0)	0	0	0	6(1)	0	0	5(1)	0	0	0,99997	0
	5	5	0	81(0)	0	0	0	8(1)	5(1)	0	0	0	0	0,99997	0
Difference	1	10(2)	0	-	0	68(1)	14(2)	-	8(3)	-	-	0	0	0,99951	0
	2	9(2)	9(3)	-	0	66(2)	17(2)	-	0	-	-	0	0	0,99951	0
	3	11(2)	0	-	2(2)	69(1)	18(4)	-	0	-	-	0	0	0,99948	0
	4	11(2)	0	-	0	70(1)	20(1)	-	0	-	-	0	0	0,99947	0
	5	0	14(3)	-	0	64(2)	12(3)	-	9(3)	-	-	0	0	0,99947	0
BA3	1	11(1)	0	58(1)	15(2)	0	0	0	0	0	18(1)	0	0	0,99981	0
	2	7(1)	0	50(1)	22(2)	0	0	0	22(2)	0	0	0	0	0,99981	12(1)
	3	0	12(2)	46(1)	20(2)	0	0	0	22(2)	0	0	0	0	0,9998	11(1)

		Cu	Cu ₂ O	Cu ₂ S	CuCO ₃	CuCl	CuCl ₂	CuFe ₂ O ₄	CuO	CuS	CuSiO ₃	Cu_Malachit	Cu_Whit	R ² -Factor	HP14
BA3_SE	4	12(1)	11(2)	56(2)	0	0	0	0	0	0	22(1)	0	0	0,99978	0
	5	14(1)	0	62(1)	0	0	0	10	0	0	16(2)	0	0	0,99978	0
	1	14(1)	0	60(1)	8(2)	0	0	0	17(1)	0	0	0	0	0,99985	0
	2	16(1)	0	63(1)	0	0	0	6(1)	14(2)	0	0	0	0	0,99984	0
	3	17(1)	0	63(1)	0	0	0	0	17(2)	0	0	2(1)	0	0,99983	0
	4	16(1)	0	61(1)	0	0	0	0	21(1)	0	0	0	2(1)	0,99983	0
Difference	5	16(1)	0	63(1)	0	0	0	0	13(4)	0	6(2)	0	0	0,99982	0
	1	11	30(4)	-	45(5)	0	0	-	12	-	-	0	0	0,99866	0
	2	13	32(4)	-	50(6)	0	0	-	0	-	-	1(1)	0	0,99859	0
	3	12	27(6)	-	55(4)	2(2)	0	-	0	-	-	0	0	0,99858	0
	4	12	31(4)	-	52(10)	0	0	-	0	-	-	0	2(2)	0,99857	0
	5	12	30(4)	-	55(4)	0	0	-	0	-	-	0	0	0,99857	0

Tabelle A8: Beste fünf LC-Fits für das Zink-K-Kanten-XANES-Spektrum von BA2 und BA3 vor und nach SE und das Differenzspektrum; der Anteil der Verbindungen ist in Prozent angegeben; in Klammern ist die Standardabweichung angegeben. Bei einer angegebenen Standardabweichung von (0) liegt der Wert zwischen 0,0-0,4.

		Zn	ZnO	ZnS	ZnCO ₃	ZnCl ₂	ZnSO ₄ _7H ₂ O	ZnFe ₂ O ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn_Whit	Zn(NO ₃) ₂	R ² -Factor	HP14
BA2	1	62(3)	1(1)	20(3)	0	0	0	15(3)	0	0	0	0,99907	13(1)
	2	61(3)	0	19(3)	0	0	0	15(3)	0	2(1)	0	0,99907	13(1)
	3	62(3)	0	19(3)	1(1)	0	0	15(3)	0	0	0	0,99907	13(1)
	4	63(3)	0	18(3)	0	0	0	16(3)	1(1)	0	0	0,99907	13(1)
	5	63(3)	0	18(3)	0	0	0	17(3)	0	0	0	0,99906	13(1)
BA2_SE	1	44(3)	0	26(3)	0	0	0	28(2)	0	0	0	0,99912	0
	2	64(3)	0	0	0	0	0	35(2)	0	0	0	0,99832	0
	3	42(5)	0	41(3)	5(3)	0	0	0	0	11(6)	0	0,99829	0
	4	38(5)	2	42(4)	0	0	0	0	0	16(4)	0	0,99829	0
	5	43(6)	0	40(4)	0	0	0	0	3(3)	13(6)	0	0,99827	0
Difference	1	95(2)	2(1)	-	0	0	0	-	0	0	0	0,99679	11(1)
	2	96(1)	0	-	0	0	1(1)	-	0	0	0	0,99674	11(0)
	3	96(1)	0	-	0	0	0	-	0	0	1(1)	0,99673	11(0)
	4	96(2)	0	-	1(1)	0	0	-	0	0	0	0,99671	11(1)
	5	97(2)	0	-	0	0	0	-	0	0	0	0,9967	11(1)
BA3	1	0	10(2)	0	0	0	27(2)	0	0	0	61(3)	0,99929	19(1)
	2	0	0	0	0	0	29(2)	0	0	0	69(2)	0,99916	22(1)
	3	4(1)	28(3)	0	0	0	0	0	11(3)	0	56(4)	0,99852	18(1)

		Zn	ZnO	ZnS	ZnCO ₃	ZnCl ₂	ZnSO ₄ _7H ₂ O	ZnFe ₂ O ₄	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn_Whit	Zn(NO ₃) ₂	R ² -Factor	HP14
BA3_SE	4	2(2)	25(4)	0	0	0	0	6(2)	0	0	65(4)	0,99848	20(1)
	5	2(2)	26(4)	8	0	0	0	0	0	0	63(4)	0,99847	20(1)
	1	46(3)	0	27(3)	0	0	0	24(2)	0	0	0	0,999	0
	2	42(5)	1(1)	41(4)	0	0	0	0	0	15(4)	0	0,99829	0
	3	43(5)	0	40(3)	1(1)	0	0	0	0	15(6)	0	0,99829	0
	4	42(6)	0	40(4)	0	0	0	0	0	16(6)	0	0,99829	0
Difference	5	42(5)	0	40(3)	0	0	0	0	0	16(3)	0	0,99829	0
	1	81(4)	1(1)	-	0	8(6)	0	-	8(4)	0	0	0,99873	15(1)
	2	81(4)	0	-	2(2)	7(6)	0	-	8(5)	0	0	0,99873	15(1)
	3	82(4)	0	-	0	7(6)	0	-	10(2)	0	0	0,99873	15(1)
	4	86(2)	0	-	2(2)	0	0	-	11(4)	0	0	0,99871	16(0)
	5	86(1)	0	-	0	0	0	-	12(1)	0	0	0,99871	16(0)