Universität für Bodenkultur
Department für Wasser, Atmosphäre und Umwelt
Institut für Abfallwirtschaft

Entsorgung chromhaltiger Siedlungsabfälle in Österreich

Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur

eingereicht von
Iris Gruber BSc
Stud. Kennz.: 427 / Matr. Nr.: 0806310

Wien, Juni 2016

Danksagung

An dieser Stelle nutze ich die Gelegenheit, mich bei all jenen zu bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt und damit wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem BetreuerInnen-Team vom Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien (ABF-BOKU) für die wissenschaftliche Begleitung bedanken: bei Frau Dipl.-Ing. Gudrun Obersteiner für die fachliche und methodische Unterstützung sowie für ihre konstruktiven Denkanstöße, bei Herrn Mag. Peter Mostbauer für seine Unterstützung bei den chemischen Fragestellungen der Arbeit inklusive der Planung der Laborversuche, die ohne sein Mitwirken nicht hätten durchgeführt werden können, sowie bei Frau Univ. Prof. Dipl.-Ing. Dr. Marion Huber-Humer für die konstruktiven Anregungen und die schlussendliche Begutachtung der Arbeit.

Nicht unerwähnt lassen möchte ich des Weiteren Reinhold Ottner und Thomas Ebner vom Institut für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien (ABF-BOKU), die mir im Labor mit Rat und Tat zur Seite standen.

Zu guter Letzt gebührt mein Dank meiner Familie. Insbesondere meine Eltern waren mir durch ihre unendliche Geduld und Hilfsbereitschaft in dieser Zeit eine unersetzbare seelische und moralische Unterstützung.

Abstract

Durch chromhaltige Bestandteile in Siedlungsabfällen (z.B. Leder- oder Edelstahlprodukte) besteht grundsätzlich das Risiko der Bildung und Freisetzung von Chrom(VI) bei der Abfallbehandlung bzw. -deponierung und damit einer potentiellen Gefährdung von Mensch und Umwelt. In der vorliegenden Masterarbeit wurden daher die Entsorgungspraxis für chromhaltige Produkte, die durch österreichische Privathaushalte entsorgt werden, sowie Verhalten und Verbleib von Chrom bei der Abfallbehandlung und -deponierung näher untersucht. Zur vertiefenden Betrachtung wurden für das Beispielprodukt „Lederschuhe“ Materialflussanalysen zur Entsorgungspraxis (Mengen, Wege) und zu den damit verbundenen Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem erstellt sowie im Labor die Verbrennung von Lederschuhen als Teil des Restmülls simuliert.

Wie die Ergebnisse zeigen, können fast alle Fraktionen des Siedlungsabfalls chromhaltige Produkte enthalten. Ein Teil des in die Abfallwirtschaft eingebrachten Chroms wird durch das Recycling bestimmter getrennt gesammelter oder bei der Abfallbehandlung abgetrennter Abfallfraktionen (vorwiegend Metalle) aus dem Abfallwirtschaftssystem exportiert und in Wertstoffkreisläufe zurückgeführt. Die Senke für das im Abfallwirtschaftssystem verbleibende Chrom ist die Deponie, insbesondere die Reststoffdeponie.

Die derzeitigen Chromkonzentrationen im österreichischen Restmüll wirken weder bei der mechanisch-biologischen noch bei der thermischen Abfallbehandlung prozessstörend. Durch die teilweise Oxidation von Chrom bei der thermischen Behandlung liegt in den Verbrennungsrückständen jedoch mobiles Chrom(VI) vor, das bei der Deponierung dieser Rückstände potenziell über das Sickerwasser ausgetragen wird und Gewässer kontaminieren kann bzw. zumindest eine Sickerwasserbehandlung nach sich zieht. Bei der Deponierung von aufbereiteter Rostasche aus österreichischen Müllverbrennungsanlagen ist Chrom derzeit - abgesehen von einem einzigen Deponiestandort - jedoch kein Problem.

Abstract

Chromium-containing components in municipal solid waste (MSW) (e.g. products made from leather or stainless steel) may bear the risk of formation and release of chromium(VI) during waste treatment and landfilling, thus causing a potential to endanger man and environment. Therefore, the aim of this thesis was to examine the disposal practices for chromium-containing products disposed by Austrian private households as well as the behaviour and fate of chromium during waste treatment and landfilling. To this end, material flow analyses focusing on leather shoes were created to analyse disposal paths, the disposed quantities and the associated chromium loads in the Austrian waste management system. Furthermore, the combustion of leather shoes when part of residual waste was simulated at laboratory scale.

The results show, almost all fractions of MSW may contain chromium-containing products. Part of the chromium which enters the waste management system through the disposal of chromium-containing products is recycled. This is the case for predominantly metals which are separately collected or separated from other waste fractions during waste treatment. In the waste management system remaining chromium ends up in landfills, in particular in landfills for incineration residues ("Reststoffdeponie").

The current chromium concentrations in Austrian residual waste can be technically managed in mechanical-biological and thermal waste treatment. Nevertheless, during thermal treatment part of the chromium can oxidise to the highly mobile chromium(VI), which is transferred to the solid incineration residues. Landfilling these may lead to a direct contamination of water bodies due to a release of chromium(VI) via landfill leachates or, alternatively, may require further treatment of leachate. In general, however, landfilling of residues from the incineration of MSW causes no environmental problems in Austria.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung 1

2. Chrom Grundlagen 5

2.1 Chrom und seine Verbindungen 5

2.2 Vorkommen und Verwendung von Chrom 6

2.2.1 Chromvorkommen 6
2.2.2 Verwendung von Chrom in der metallurgischen Industrie 7
2.2.3 Verwendung von Chrom in der chemischen Industrie 7
2.2.4 Feuerfeste Materialien und Gießerei-Sande 8
2.2.5 Chromhaltige Konsumprodukte 8

2.3 Gesundheits- und Umweltrelevanz von Chrom 9

2.3.1 Chrom in der Umwelt 9
2.3.1.1 Boden 9
2.3.1.2 Wasser 10
2.3.1.3 Luft 10
2.3.2 Humanexposition 10
2.3.2.1 Chrom(III) - ein essenzielles Spurenelement 11
2.3.2.2 Humantoxizität von Chrom 11

3. Material und Methoden 13

3.1 Materialflussanalyse (MFA) 13

3.1.1 Grundlagen der Materialflussanalyse (ÖWAV, 2003) 13
3.1.2 Beschreibung des MFA-Systems zur Darstellung der Entsorgungspraxis für Lederschuhe in Österreich 15

3.2 Laborversuche zum Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen 16

3.2.1 Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden 16
3.2.2 Analyse des Oxidations- und Auslaugverhaltens von Chrom bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen 17
3.2.2.1 Beschreibung des Probenmaterials 17
3.2.2.2 Versuchsanordnung und Versuchsparameter 18
3.2.2.3 Versuchsablauf 20

4. Entsorgung chromhaltiger Siedlungsabfälle in Österreich am Beispiel „Lederschuhe“ 22

4.1 Beschreibung des Beispielprodukts „Lederschuhe“ 23

4.1.1 Materialzusammensetzung 23
4.1.2 Lederherstellung 24
4.1.3 Vor- und Nachteile der Chromgerbung 25
4.1.4 Chrom(VI) in Ledererzeugnissen 26

4.2 Schuhverbrauch in Österreich 27

4.2.1 Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der Grundmethode 27
4.2.2 Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach Methode 2 „Verbrauch“ 28
4.2.3 Die Inlandsverfügbarkeit von Schuhen in Österreich (Ergebnisse) 29

4.3 Entsorgung von Schuhen in Österreich 31

4.3.1 Entsorgungswege für Schuhe in Österreich 32
4.3.1.1 Schuhe im Restmüll 32
4.3.1.2 Schuhe in der Alttextilsammlung 34
4.3.2 Hochrechnung der Entsorgungsmengen für Schuhe in Österreich 34
4.3.3 Entsorgungspraxis für das Beispielprodukt „Lederschuhe“ 36

4.3.3.1 Beschreibung der Systemkomponenten des Entsorgungsszenarios 37
4.3.3.2 Beschreibung der Ergebnisse der Entsorgungsszenarien 39
4.3.4 Chromfrachten in der österreichischen Abfallwirtschaft durch die Entsorgung von Lederschuhen 42
4.3.4.1 Beschreibung der Systemkomponenten („MFA Chromfracht“) 42
4.3.4.2 Berechnung des Chrom-Imports in das System („MFA Chromfracht“) 43
4.3.4.3 Beschreibung der Ergebnisse („MFA Chromfracht“) 44

5. Verhalten von Chrom bei der Behandlung und Deponierung von Siedlungsabfällen 49

5.1 Verhalten von Chrom bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) 49

5.2 Verhalten von Chrom bei der thermischen Abfallbehandlung 51

5.2.1 Chromoxidation bei der Abfallverbrennung 52
5.2.1.1 Einfluss der Sauerstoffversorgung im Verbrennungsprozess auf die Chromoxidation 52
5.2.1.2 Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Chromoxidation 52
5.2.1.3 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die Chromoxidation 54
5.2.2 Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von Restmüll mit verschiedenen Lederanteilen 55
5.2.2.1 Einfluss der Temperatur auf das Ausmaß der Chromoxidation bei Leder-Restmüll-Mischungen 58
5.2.2.2 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf das Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom bei Leder-Restmüll-Mischungen 60

5.3 Verhalten und Verbleib von Chrom auf Deponien 62

5.3.1 Einflussfaktoren auf die Auslaugbarkeit von Chrom aus alkalischen Verbrennungsrückständen 63
5.3.1.1 Oxidationszustand von Chrom 64
5.3.1.2 Auslaugbarkeit von Chrom in Abhängigkeit vom pH-Wert 64
5.3.1.3 Einfluss von Adsorptionsprozessen und erhöhten Temperaturen im Deponiekörper auf die Auslaugbarkeit von Chrom 64
5.3.2 Verhalten von Chrom auf Deponien für alkalische Verbrennungsrückstände 65
5.3.3 Verhalten von Chrom auf Deponien für MBA-Material 66
5.3.4 Langzeitverhalten von Chrom auf Deponien 67

5.4 Chromhaltige Lederschuhe bei der Abfallbehandlung und -deponierung 68

5.4.1 Exkurs: Verhalten von Chrom bei der Ablagerung von unvorbehandelten Abfällen 70
5.4.2 Exkurs: Mögliches Zukunftsszenario - Recycling von Schuhen 71

6. Diskussion 73

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen 80

8. Verzeichnisse 86

8.1 Abbildungsverzeichnis 86

8.2 Formelverzeichnis 86

8.3 Tabellenverzeichnis 87

8.4 Abkürzungsverzeichnis 88

8.5 Literaturverzeichnis 89

8.5.1 Fachliteratur und online-Quellen 89
8.5.2 Rechtsvorschriften 99
8.5.3 Normen 99

Anhang 100
Anhang A Photometrische Chromatbestimmung 101
Anhang B Österreichischer Außenhandelssaldo: Warengruppe Schuhe (in kg bzw. Paar pro Jahr) 102
Anhang C Berechnung der Materialflussanalysen 110
Anhang D Ergebnisse der Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden 117
Anhang E Vollständige Auflistung der Messergebnisse der Eluat-Analyse 119

1. Einleitung und Problemstellung

Chromverbindungen werden zur Herstellung zahlreicher Produkte eingesetzt, um bestimmte Produkteigenschaften wie beispielsweise die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verschleiß, Korrosion oder biologischen Abbauprozessen zu verbessern. Die chromhaltige Produktpalette umfasst metallische sowie nicht-metallische Produkte und reicht von Edelstahl-Produkten (z.B. Kochgeschirr) über Produkte mit Chromlegierungen (z.B. verchromte Haushaltsarmaturen), Farben, Pigmente, Lederprodukte (z.B. Schuhe, Taschen, Kleidung) und Tonbänder bis hin zu Korrosionsschutzmitteln und Fliesenkleber (Winter et al., 2005). Das Gefahrenpotenzial von Chrom hängt von der chemischen Form ab, in der es vorliegt. Während elementares und dreiwertiges Chrom als inert bzw. weitgehend biologisch inaktiv eingestuft wird, gilt sechswertiges Chrom u.a. als allergen, toxisch, krebserregend und ätzend (Cohen, 2009). Konsumprodukte enthalten daher üblicherweise nur elementare oder dreiwertige Chromverbindungen. Sechswertige Chromverbindungen können jedoch als Zwischenprodukte in chemischen, thermischen und metallurgischen Prozessen gebildet werden und als Kontamination im Endprodukt verbleiben. Die Problematik von Chrom(VI) in Konsumprodukten wird von Verbraucherschutzorganisationen - neben anderen - immer wieder für Schuhe diskutiert. Da Chrom(VI) schon in relativ geringen Konzentrationen toxisch wirkt (Daunderer, 2006), hat die EU Chrom(VI) nach dem europäischen Chemikalienrecht als Substanz, die Anlass zu großer Besorgnis gibt („SVHC“ Substance of very high concern), eingestuft (REACH-Verordnung 1907/2006/EG) und seinen Einsatz entsprechend reglementiert.

Am Ende der Produktnutzungsphase gelangen die chromhaltigen Produkte über verschiedene Entsorgungswege ins Abfallwirtschaftssystem. In der Abfallwirtschaft wird Chrom als problematischer Stoff betrachtet (Winter et al., 2005), da grundsätzlich die Gefahr einer Freisetzung von Chrom(VI) im Zuge der Abfallbehandlung und -deponierung und damit einer Gefährdung von Mensch und Umwelt durch abfallwirtschaftliche Maßnahmen besteht. Potenziell freisetzbares Chrom(VI) stammt dabei entweder aus dem Abfall selbst (z.B. aus Chrom(VI) kontaminierten Produkten) oder kann im Zuge der thermischen Abfallbehandlung gebildet werden („Chromoxidation“). Durch die Deponierung Chrom(VI)-haltiger Verbrennungsrückstände besteht in Abhängigkeit von deren Chrom(VI)-Gehalt und Auslaugbarkeit potenziell ein Risiko, dass Chrom(VI) über das Sickerwasser aus Deponien freigesetzt wird und Böden und Gewässer kontaminiert.

Für die vorliegende Arbeit ergibt sich daher folgende - aus abfallwirtschaftlicher Sicht relevante - **Forschungsfrage**: Wo im österreichischen Abfallwirtschaftssystem verbleibt das Chrom, das durch die Entsorgung chromhaltiger Produkte durch private Haushalte in die Abfallwirtschaft gelangt, und wie verhält es sich bei Abfallbehandlung und -deponierung?

Der Fokus dieser Arbeit liegt dabei auf kurzlebigen Konsumgütern, die verhältnismäßig rasch im Abfall landen. Da nicht-metallische Produkte in der österreichischen Abfallwirtschaft differenziertere Wege gehen als metallische Produkte, sollte das Beispielprodukt, anhand dessen Verbleib und Verhalten von Chrom im Sinne der Forschungsfrage näher beleuchtet werden, ein nicht-

metallisches chromhaltiges Produkt sein. Unter den nicht-metallischen Anwendungen von Chrom hat die Ledergerbung die mengenmäßig größte Bedeutung (ICDA, 2015a). Von den möglichen Konsumprodukten aus Leder wurden Lederschuhe ausgewählt, weil sie im Vergleich zu Lederbekleidung und -taschen vermutlich in größeren Mengen verkauft und damit auch entsorgt werden. Schätzungen gehen davon aus, dass allein in der EU jährlich rund 1,2 Mio. Tonnen post-consumer Schuhe anfallen (Rahimifard et al., 2007). Laut Weigand und Marb (2006) machen Schuhe zwar weniger als 1 % der Restmüllmasse aus, ihnen kann jedoch mehr als 20 % des Chromgehalts von Restmüll zugerechnet werden.

Ziele der Arbeit

Zur Bearbeitung der Forschungsfrage wurden folgende Ziele formuliert:

Ziel 1: Darstellung der Entsorgungspraxis für chromhaltige Produkte, die von österreichischen Privathaushalten entsorgt werden

Die Entsorgungspraxis chromhaltiger Produkte soll anhand des Beispielprodukts „Lederschuh“ näher beleuchtet werden. Ziel ist es abzubilden, auf welchen Wegen ein nicht mehr benötigter Lederschuh in Österreich entsorgt wird und mit welchen Massenströmen zu rechnen ist. Anhand der aus der Analyse der Lederschuhentsorgung gewonnenen Erkenntnisse sowie grundlegender Informationen über die Behandlung bzw. Verwertung der verschiedenen Abfallfraktionen sollen die Entsorgung von chromhaltigen Abfällen aus Haushalten generell diskutiert und potenzielle Senken für Chrom im Abfallwirtschaftssystem identifiziert werden.

Ziel 2: Beschreibung des Verhaltens von Chrom in der Abfallbehandlung

In einem weiteren Schritt soll das Verhalten von Chrom bei der mechanisch-biologischen bzw. thermischen Abfallbehandlung allgemein beschrieben sowie im Speziellen für Lederschuhe näher betrachtet werden. Aus abfallwirtschaftlicher Sicht relevant sind u.a. folgende Fragestellungen: Kann Chrom im Zuge der Abfallbehandlung zu einem Problem werden (Stichwort Chromoxidation durch die thermische Behandlung der Lederschuhe)? In welcher chemischen Form (dreiwertig oder sechswertig) liegt Chrom in den Abfallbehandlungsrückständen vor?

Ziel 3: Beschreibung des Verhaltens und Verbleibs von Chrom auf Deponien

Verhalten und Verbleib von Chrom bei der Deponierung von Rückständen aus der mechanisch-biologischen und thermischen Abfallbehandlung sollen zunächst allgemein beschrieben werden. Weiterführend soll mit Fokus auf Österreich analysiert werden, ob Chrom(VI) bei österreichischen Deponien ein Problem darstellt.

In der vorliegenden Arbeit werden nur chromhaltige Abfälle im Siedlungsabfall[1], nicht jedoch die Entsorgung chromhaltiger Abfälle aus der Industrie betrachtet. Die nähere Untersuchung des Verhaltens von Chrom in Recyclingprozessen sowie eine detaillierte Beschreibung des Verhaltens und der Umweltauswirkungen von Chrom in Umweltmedien wie Boden oder Grundwasser sowie der Auswirkungen auf Menschen, Tiere und Pflanzen sind ebenfalls nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Stand des Wissens über Chrom in der Abfallwirtschaft

Für 2012 wurden die Chromflüsse der gesamten österreichischen Abfallwirtschaft bilanziert (Brunner et al., 2015). Die Chromflüsse im Abfallwirtschaftssystem werden in dieser Bilanzierung jedoch nicht auf Produkt- bzw. Produktgruppen-Ebene ausgewiesen, sondern als aggregierte Inputs und Outputs in/aus Behandlungsanlagen bzw. Deponien dargestellt. Über die Wege, die einzelne chromhaltige Produkte bzw. Produktgruppen im österreichischen Abfallwirtschaftssystem gehen, sowie die Mengen, mit denen zu rechnen ist, gibt es bisher kaum Literatur. In dieser Arbeit wird daher für die Produktgruppe „Lederschuhe“ detaillierter untersucht, welche Chromflüsse sich durch die Entsorgung von Lederschuhen im österreichischen Abfallwirtschaftssystem ergeben.

Zur Beschreibung des Verhaltens von Chrom bei der Abfallbehandlung konnte auf einschlägige Literatur zurückgegriffen werden. Bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) reicht die Bandbreite der verfügbaren Informationen von Informationen über die Kompostierbarkeit von Lederabfällen über die Abschätzung der Transferkoeffizienten für Chrom in einer MBA-Anlage bis hin zu Untersuchungen der Auslaugbarkeit von frischem und unterschiedlich lange biotechnisch behandeltem Restmüll. Zum (Oxidations-)Verhalten von Chrom im Zuge der thermischen Abfallbehandlung sowie zum Auslaugverhalten von Chrom aus den alkalischen Verbrennungsrückständen steht ebenfalls ausreichend Fachliteratur zur Verfügung. In dieser Arbeit wird durch Laborversuche das Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von unterschiedlich zusammengesetzten Leder-Restmüll-Mischungen untersucht, um das Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung des Beispielprodukts „Lederschuhe“ näher beleuchten zu können. Der Fokus der Untersuchung liegt dabei auf dem Einfluss von Temperatur und Brennstoffzusammensetzung auf das Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom.

Bezüglich Verhalten und Verbleib von Chrom auf Deponien befasst sich der Großteil der Literatur mit Deponien, auf denen Abfallverbrennungsrückstände abgelagert werden. Für einzelne Schlackedeponien stehen sogar Ergebnisse aus Langzeitbeobachtungen der Sickerwasserqualität zur Verfügung. Zu Verhalten und Verbleib von Chrom in abgelagertem MBA-Material liegen hingegen kaum publizierte Daten vor. Im Rahmen dieser Arbeit soll auf Basis der zur Verfügung stehenden Informationen analysiert werden, ob es bei österreichischen Deponien zu einer Freisetzung von Chrom(VI) kommt.

[1] „Siedlungsabfälle“ sind im Sinne des österreichischen Abfallwirtschaftsgesetzes Abfälle aus privaten Haushalten und andere Abfälle, die auf Grund ihrer Beschaffenheit oder Zusammensetzung den Abfällen aus privaten Haushalten ähnlich sind (§ 2 Abs. 4 Z 2 AWG 2002). Siedlungsabfälle setzen sich aus den Fraktionen gemischter Siedlungsabfall („Restmüll“), Sperrmüll, getrennt gesammelte Altstoffe (Papier, Glas, Metalle, Kunststoffe, Getränkeverbundverpackungen, Textilien etc. inkl. Verpackungsabfälle), biogene Abfälle, Problemstoffe und Elektro(nik)-Altgeräte zusammen (BMLFUW, 2015). Problemstoffe sind gefährliche Abfälle, die üblicherweise in privaten Haushalten anfallen (§ 2 Abs. 4 Z 4 AWG 2002).

Aufbau der Arbeit

Die einleitenden Kapitel enthalten grundlegende Informationen über Herstellung, Einsatzmöglichkeiten und Gesundheits- und Umweltrelevanz von Chrom (Kapitel 2) sowie eine Beschreibung der zur Bearbeitung des Themas dieser Arbeit eingesetzten Materialien und Methoden (Kapitel 3).

Im Hauptteil der Arbeit wird zunächst die Entsorgungspraxis für chromhaltige Produkte, die durch österreichische Haushalte entsorgt werden, diskutiert und anhand des Beispielprodukts „Lederschuh“ näher beleuchtet (Kapitel 4). Es folgen eine Beschreibung des Verhaltens und Verbleibs von Chrom bei der Behandlung von Abfällen mit Fokus auf die thermische und mechanisch-biologische Abfallbehandlung, die Analyse von Verhalten und Verbleib von Chrom auf Deponien (Kapitel 5) sowie die Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die Forschungsfrage (Kapitel 6).

Den Abschluss der Arbeit bilden eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse sowie die aus der Arbeit abgeleiteten Schlussfolgerungen (Kapitel 7).

2. Chrom Grundlagen

Chrom wurde Ende des 18. Jahrhunderts in den Mineralien Rotbleierz (Krokoit) und Chromeisenstein (Chromit) entdeckt. Den Namen Chrom - abgeleitet von „chroma“, dem griechischen Wort für Farbe - erhielt das Metall aufgrund der zahlreichen schönen Farben, die viele Chromverbindungen aufweisen (Latscha und Mutz, 2011).

2.1 Chrom und seine Verbindungen

Chrom ist das 24. Element im Periodensystem. Sein chemisches Symbol ist „Cr“. Neben Molybdän und Wolfram gehört es zu den Elementen der 6. Nebengruppe, auch „Chromgruppe“ genannt (Latscha und Mutz, 2011). Alle Metalle dieser Gruppe haben außerordentlich hohe Schmelz- und Siedepunkte und sind sehr hart und korrosionsbeständig (Briehl, 2008). Der Schmelzpunkt von Chrom liegt bei 1.890°C (2.163 K), der Siedepunkt bei 2.670°C (2.943 K) (RÖMPP, 2016).

Chrom ist ein stahlgrau glänzendes, hartes, sprödes und reaktionsträges Schwermetall. Gegen Einwirkungen von Luft und Wasser ist es bei Raumtemperatur inert (Briehl, 2008). In nichtoxidierenden Säuren (z.B. verdünnter Salz- und Schwefelsäure) löst sich Chrom unter Entwicklung von H_2 auf. Gegenüber stark oxidierenden Säuren (u.a. Salpetersäure, Königswasser) ist Chrom beständig, da sich an der Metalloberfläche eine sehr dünne Schutzschicht aus Chrom(III)-Oxid bildet (Passivierung) (Briehl, 2008, Latscha und Mutz, 2011). Mit den meisten Nichtmetallen reagiert Chrom erst bei sehr hohen Temperaturen (Briehl, 2008).

Formal kann Chrom in Verbindungen Wertigkeiten von -II bis +VI aufweisen. In der Natur kommt Chrom jedoch fast ausschließlich in den Oxidationsstufen +II, +III sowie +VI vor (Papp und Lipin, 2001). Die stabilste und daher die häufigste Oxidationsstufe ist Chrom(III) (Latscha und Mutz, 2011). Chrom(VI) ist in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft der zweit-stabilste Oxidationszustand von Chrom. Chrom(VI) in der Umwelt stammt in der Regel aus anthropogenen Quellen (z.B. Verbrennung fossiler Rohstoffen; Industrieemissionen) (ATSDR, 2012).

Chrom(II)-Verbindungen (z.B. $CrCl_2$) sind starke Reduktionsmittel. Sie können unter anderem bei hohen Temperaturen durch Reduktion von Chrom(III)-Verbindungen mit H_2 entstehen (Latscha und Mutz, 2011). $CrCl_2$ wird beispielsweise zum Inchromieren von Metalloberflächen eingesetzt (Briehl, 2008).

Chrom(III)-Verbindungen (z.B. $CrCl_3$, Cr_2O_3, $Cr_2(SO_4)_3$) weisen eine besonders hohe Stabilität auf. $Cr_2(SO_4)_3$ (Chromsulfat) und $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ (Chromalaun) beispielsweise werden bei der Ledergerbung eingesetzt (Latscha und Mutz, 2011).

Chrom(VI)-Verbindungen sind - besonders unter sauren Bedingungen - starke Oxidationsmittel. Der überwiegende Teil der Chrom(VI)-Verbindungen sind Chromate und Dichromate (Wang et al., 2001). (Di-)Chromate sind Verbindungen von Metallkationen (z.B. Ca^{2+}, Mg^{2+}, K_2^{2+}) mit einem Chromat-Anion (CrO_4^{2-}) bzw. Dichromat-Anion ($Cr_2O_7^{2-}$). Die meisten (Di-)Chromate sind leicht löslich. Schwerlöslich sind nur $BaCrO_4$, $PbCrO_4$, Ag_2CrO_4 und Hg_2CrO_4. Weitere Beispiele für sechswertige Chromverbindungen sind CrF_6 und CrO_3 (Latscha und Mutz, 2011).

Aufgrund ihrer intensiven Färbung wurden (Di-)Chromate früher zahlreich zur Herstellung von Farben und Pigmenten eingesetzt (z.B. gelb: $BaCrO_4$ („Barytgelb“),

$PbCrO_4$ („Chromgelb“), Ag_2CrO_4; rot: Hg_2CrO_4). Teilweise wurden sie auch als Korrosionsschutzmittel verwendet (Latscha und Mutz, 2011) oder als Stabilisatoren und Farbstoffe in Reinigungsmitteln (z.B. Bleichmitteln) (Cohen, 2009). Heutzutage ist der Einsatz von Chrom(VI)-Verbindungen wegen ihrer toxischen und cancerogenen Eigenschaften rückläufig. $PbCrO_4$ (Chromgelb) und $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$ (Chromrot) beispielsweise werden kaum noch als Pigmente eingesetzt, da sie krebserregend sind, wenn sie als Staub bzw. Aerosol eingeatmet werden (Latscha und Mutz, 2011). Auch Korrosionsschutzschichten von Kraftfahrzeugen sowie mit Schrauben und Muttern befestigte Teile des Fahrzeuggestells dürfen gemäß der EU-Altfahrzeuge-Richtlinie (RL 2000/53/EG) seit 2007 keine Chrom(VI)-Verbindungen mehr enthalten (Briehl, 2008). Ein Beispiel für heutzutage noch eingesetzte Chrom(VI)-Verbindungen ist $K_2Cr_2O_7$ (Kaliumdichromat). $K_2Cr_2O_7$ färbt sich bei Anwesenheit von Alkohol von gelb zu grün und wird aufgrund dieser Eigenschaft zum Alkoholnachweis in der Atemluft eingesetzt (Latscha und Mutz, 2011).

2.2 Vorkommen und Verwendung von Chrom

Chrom kommt auf der Erde überwiegend mineralisch gebunden vor. Es gehört zu den 20 häufigsten Elementen der Erde (Papp und Lipin, 2001). Die durchschnittliche Chromkonzentration der Erdkruste beträgt rund 400 ppm (ICDA, 2011a). Einzelne Gesteinsarten der äußeren Erdkruste können jedoch bis zu 3.000 ppm Chrom enthalten (Papp und Lipin, 2001).

2.2.1 Chromvorkommen

Weltweit sind über 40 chromhaltige Gesteine und Mineralien bekannt. Von kommerzieller Bedeutung ist jedoch nur **Chromit**, ein komplexes Mineral mit der chemischen Formel $(Mg, Fe^{2+}) (Cr, Al, Fe^{3+})_2O_4$). Je nach Lagerstätte weist es eine unterschiedliche Zusammensetzung von Magnesium, Eisen, Aluminium und Chrom auf. Der Chromgehalt der Chromit-Vorkommen liegt zwischen 10 - 54 Gew.-% (Papp und Lipin, 2001).

Die weltweiten Chromit-Reserven[2] betragen rund 475 Mio. Tonnen (BGR, 2013). Die Chromit-Ressourcen werden auf mehr als 11 Milliarden Tonnen geschätzt und reichen laut Einschätzung der International Chromium Development Association (ICDA, 2011b) aus, um den weltweiten Bedarf an Chromerz für mehrere Jahrhunderte zu decken. Südafrika und Simbabwe besitzen rund 90 % der weltweiten Chromit-Reserven und -Ressourcen. Weitere bedeutende Lagerstätten befinden sich in Kasachstan, Indien, Finnland, Brasilien, China, Tibet, Russland, kleinere Lagerstätten im Oman, Iran, in Albanien und der Türkei. Durch Brechen, Mahlen und Auftrennung in verschiedene Fraktionen wird das aus den Chromit-Lagerstätten geförderte Rohmaterial zu Chromerz aufbereitet (Papp und Lipin, 2001).

Chromerz wird in der metallurgischen und chemischen Industrie sowie zur Herstellung von Gießerei-Sanden und feuerfesten Materialien eingesetzt. Die ersten

[2] **Reserven** = identifizierte und wirtschaftlich abbaubare Rohstoffmenge; **Ressourcen** = Reserven + identifizierte und geschätzte Ressourcen; **identifizierte Ressourcen** = nachgewiesene, nicht ausreichend explorierte Rohstoffmengen, derzeitig technisch und/oder wirtschaftlich nicht abbaubar; **geschätzte Ressourcen** = aus geologischer Sicht wahrscheinliche, nicht nachgewiesene Rohstoffmengen (Potenzial) (BGR, 2013).

Anwendungen von Chrom waren der Einsatz als Farbpigmente sowie die Verwendung in der Textilfärbung, der Ledergerbung und zur Konservierung von Holz. Chrom-Beschichtungen gibt es seit den 1850er Jahren. Der Einsatz von Chrom zur Herstellung feuerfester Materialien und Gießereisande begann Ende des 19. Jahrhunderts. Heutzutage wird der überwiegende Teil des aufbereiteten Chromerzes in der Stahlindustrie eingesetzt (ICDA, 2015b). Aufgrund von Bedenken hinsichtlich der Umweltschädlichkeit von Chrom ist der Einsatz von chromhaltigen feuerfesten Materialien sowie Chemikalien rückläufig (Papp, 2014). Abbildung 1 zeigt, welche Anteile des Chromerzes 2014 in welchen Industriezweigen eingesetzt worden sind (ICDA, 2015a).

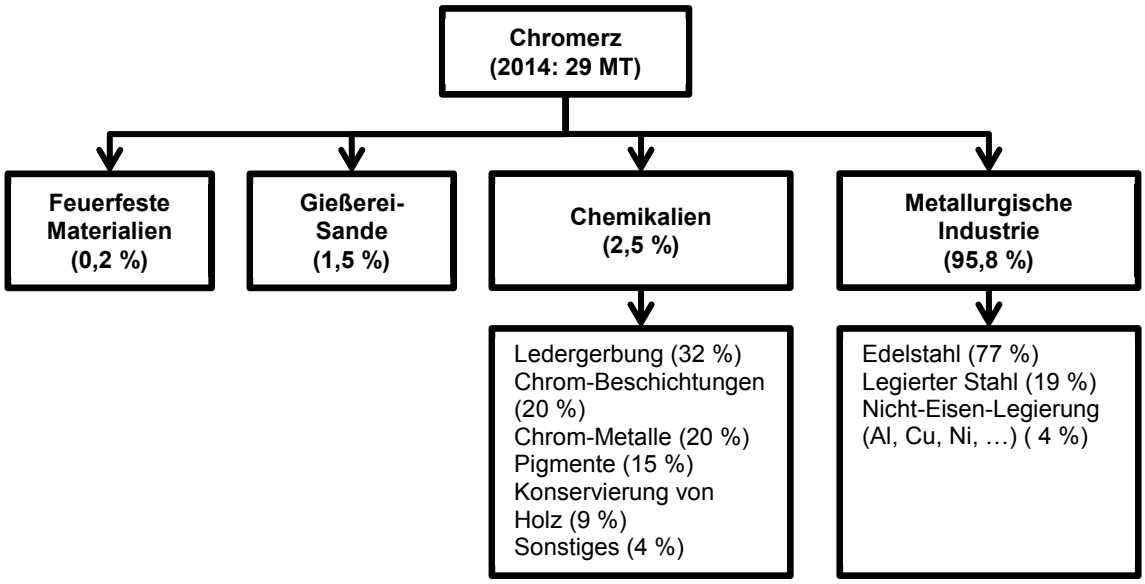

Abbildung 1: Einsatzbereiche und -mengen von Chromerz (2014) (verändert nach ICDA, 2015a)

2.2.2 Verwendung von Chrom in der metallurgischen Industrie

2014 wurden weltweit rund 29 Mio. Tonnen Chromerz produziert. Über 95 % davon wurden von der metallurgischen Industrie zur Herstellung von Spezialstählen (z.B. Chromstahl), Edelstahl und Metalllegierungen eingesetzt (ICDA, 2015a). Durch den Zusatz von Chrom werden die Metalle besonders stoß- und abriebfest sowie korrosions- und hitzebeständig (Briehl, 2008). Edelstähle enthalten mindestens 11 - 12 % Chrom, können aber Chromanteile von bis zu 30 % aufweisen. Durch das Chrom bildet sich in Anwesenheit von Luft an der Oberfläche des Edelstahls unverzüglich eine dünne, durchgehende Chrom-Oxid-Schicht, die sie inert gegen chemische Reaktionen und damit korrosionsresistent macht und für die glänzende Oberfläche verantwortlich ist (ICDA, 2015b).

2.2.3 Verwendung von Chrom in der chemischen Industrie

Etwa 2,5 % des weltweit geförderten Chromerzes werden zur Produktion chromhaltiger Chemikalien eingesetzt (ICDA, 2015a). Zur Herstellung von Natriumdichromat, das als Ausgangsstoff für zahlreiche weitere chromhaltige Chemikalien dient, wird Chromerz zunächst gemeinsam mit Natriumcarbonat und gemahlenem Kalk, Kalkstein oder Dolomit im Drehrohrofen „geröstet“. Aus dem dabei entstehenden Gemisch wird Natriumchromat ausgelaugt und durch den Einsatz von Säure zu Natriumdichromat umgewandelt (ICDA, 2015b). Eingesetzt

werden chromhaltige Chemikalien beispielsweise zum Veredeln von Metalloberflächen sowie in Farbpigmenten, Gerbstoffen, Katalysatoren, Beiz-, Ätz-, Oxidations- und Färbemitteln. Eine ausführliche Auflistung chromhaltiger Chemikalien sowie ihrer jeweiligen Anwendungsbereiche bieten Papp und Lipin (2001).

Gemäß ICDA (2015b) ist der Einsatz vom Chromsulfat zur Ledergerbung mit einem Anteil von 32 % (Abbildung 1) das derzeit größte Anwendungsgebiet für chromhaltige Chemikalien. Das zweitgrößte Anwendungsgebiet heutzutage ist die Veredelung von Metalloberflächen (z.B. Hart- und Glanzverchromung[3] von Werkstücken). Auch der Einsatz von chromhaltigen Pigmenten in Farben, Kunststoffen und Keramik ist heutzutage noch von Bedeutung. Weniger bedeutende Einsatzgebiete chromhaltiger Chemikalien sind die Verwendung als Katalysatoren und Oxidationsmittel in chemischen Prozessen (ICDA, 2015b). Aufgrund von Bedenken hinsichtlich der Umwelt- und Gesundheitsschädlichkeit von Chrom (Papp, 2014) und entsprechender Regulative (z.B. REACH-Verordnung EG 1907/2006 oder RoHS-Richtlinie 2011/65/EU) ist der Einsatz von chromhaltigen Chemikalien generell rückläufig.

2.2.4 Feuerfeste Materialien und Gießerei-Sande

Aus weniger als 2 % des Chromerzes werden Gießerei-Sande und feuerfeste Materialien hergestellt. Eingesetzt werden diese u.a. in der Eisen- und Stahlindustrie, der Zement-, Glas- und Keramikindustrie sowie im Maschinenbau (ICDA, 2015b).

2.2.5 Chromhaltige Konsumprodukte

Durch den Einsatz von Chrom können u.a. die Härte und Beständigkeit von metallischen Werkstoffen oder Produkten gegenüber Korrosion, Temperatur und Verschleiß verbessert (Briehl, 2008) oder biogene Materialien wie Holz oder Leder vor biologischen Abbauprozessen geschützt werden (ICDA, 2016). Chrom wird daher zur Herstellung zahlreicher metallischer und nicht-metallischer Konsumprodukte eingesetzt. Je nach Art des Produkts liegt das darin enthaltene Chrom in bestimmten Oxidationsstufen vor. Produkte aus Edelstahl (z.B. Edelstahl-Kochgeschirr[4], chirurgische Implantate) bzw. mit Chrom-Beschichtung (z.B. verchromte Haushaltsarmaturen) enthalten elementares Chrom. Trivalentes Chrom wird beispielsweise in Pigmenten oder Gerbstoffen eingesetzt und ist darum in zahlreichen (Konsum-)Produkten enthalten. Es kann auch als Nahrungsergänzungsmittel eingesetzt werden. Hexavalentes Chrom wird aufgrund seiner Toxizität und Bioverfügbarkeit nicht in Konsumprodukten eingesetzt. Es wird jedoch als Zwischenprodukt in chemischen und metallurgischen Prozessen gebildet (Tegtmeyer und Kleban, 2013).

[3] Beim galvanischen **Verchromen** wird eine dünne, metallische Korrosionsschutzschicht auf den metallischen Werkstoff abgeschieden. Beim **Hartverchromen** wird die Chromschicht direkt auf dem Stahl fixiert. Die entstehende Oberfläche ist sehr resistent gegen Verschleiß. Beim **Glanzverchromen** wird die Chromschicht auf einer Zwischenschicht aus Kupfer oder Nickel fixiert, wodurch das Werkstück bessere (dekorative) Glanzeigenschaften aufweist. Auch durch „**Inchromieren**“ kann ein Werkstück vor Korrosion geschützt werden. Bei diesem Metallisierungsverfahren wird über Diffusionsprozesse ein Teil der Eisenatome des zu schützenden Werkstücks gegen Chromatome ausgetauscht (Briehl, 2008).

[4] Elementares Chrom ist für den Kontakt mit Lebensmitteln sowie für die Anwendung in Medizinprodukten zugelassen (Tegtmeyer und Kleban, 2013).

2.3 Gesundheits- und Umweltrelevanz von Chrom

Das von Chrom ausgehende Gefährdungspotenzial hängt in erster Linie von der Wertigkeit der Chromverbindungen ab. Bioverfügbarkeit[5] und Mobilität und infolgedessen auch die Toxizität von Chrom(III) und Chrom(VI) unterscheiden sich deutlich (Umweltbundesamt, 2016). Dreiwertiges Chrom wird als weitgehend biologisch inaktiv eingestuft (Cohen, 2009), ist in Wasser mehrheitlich nur schwer löslich und für die meisten Organismen nicht toxisch (Umweltbundesamt, 2016). Sechswertiges Chrom dagegen wird u.a. als allergen, mutagen, krebserregend und ätzend eingestuft (Cohen 2009). Da die meisten dieser Verbindungen in Wasser gut löslich und damit sehr mobil und bioverfügbar sind, weist Chrom(VI) eine hohe Toxizität auf (Umweltbundesamt, 2016). Nach Daunderer (2006) ist sechswertiges Chrom im Allgemeinen etwa 100 bis 1.000 Mal giftiger als dreiwertiges Chrom und wirkt daher schon in relativ geringen Konzentrationen toxisch (Daunderer, 2006). Aus dem Gesamtgehalt an Chrom in einem Produkt oder Umweltmedium kann folglich keine Aussage über die Toxizität getroffen werden. Derartige Aussagen sind nur durch die Bestimmung der Wertigkeit von Chrom („Speziationsanalyse“) möglich (Umweltbundesamt, 2016).

2.3.1 Chrom in der Umwelt

Neben den Vorkommen in Mineralien und Gesteinen ist Chrom auch in Boden, Wasser und Luft enthalten. Die natürlichen Chromgehalte von Boden und Wasser werden von der Verwitterung chromhaltiger Gesteine sowie durch atmosphärische Chromdeposition bestimmt (ATSDR, 2012). In der Natur liegt Chrom am häufigsten dreiwertig vor, da dies die stabilste Form von Chrom ist (Latscha und Mutz, 2011). Der zweit-stabilste Oxidationszustand in Gegenwart von Sauerstoff bzw. Luft ist Chrom(VI). Chrom(VI) in der Umwelt stammt in der Regel aus anthropogenen Quellen wie Chrom-produzierenden bzw. -verarbeitenden Industriezweigen (z.B. Gerbereien, Stahl- und Zementindustrie) sowie aus der Verbrennung von Erdgas, Öl und Kohle (ATSDR, 2012).

2.3.1.1 Boden

Die natürlichen Chromgehalte nicht kontaminierter Böden schwanken weltweit zwischen 5 und 3.000 ppm. Der weltweite Durchschnitt für nicht kontaminierte Böden liegt bei rund 100 ppm (vanLoon und Duffy, 2011). Chrom(III) ist in der Regel fest an Bodenpartikel gebunden. Chrom(VI) dagegen kann potenziell in tiefere Bodenschichten ausgewaschen werden und zu einer Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser führen (Prokisch et al., 1997). Eine Verunreinigung von Grundwasservorkommen durch aus dem Boden ausgewaschenes Chrom ist im Allgemeinen jedoch selten, da Böden ein natürliches Potenzial zur Chromreduktion besitzen (Cohen, 2009). Organisches Material und Sulfide im Boden beispielsweise können Chrom(VI) zu Chrom(III) reduzieren (Abbas et al., 2001). Solange die Chrom(VI)-Belastung der Böden deren natürliches Reduktionspotenzial nicht übersteigt, ist keine Migration von Chrom(VI) ins Grundwasser zu erwarten (Cohen, 2009).

[5]Schnelligkeit und Umfang, in dem ein Stoff in einem Organismus wirkt (Umweltbundesamt, 2016)

Im Boden ist Chrom(III) stark an die Bodenkolloide (Ton- und Humuskomplexe) gebunden und daher kaum pflanzenverfügbar. Aufgrund dieser starken Bindung können Pflanzen nur geringe Mengen Chrom aufnehmen. Phytotoxisch relevante Chromkonzentrationen in den Pflanzen werden daher im Regelfall nicht erreicht (Blume et al., 2010). Die Aufnahmemenge sowie die Verteilung des Chroms innerhalb der Pflanze (z.B. Transfer in essbare Teile) sind stark von der Pflanzenart abhängig (Daunderer, 2006). Studien haben gezeigt, dass ein Chrommangel in landwirtschaftlichen Böden zu geringerem Ertrag und verminderter Pflanzenqualität führt. Bei übermäßigem Einsatz von chromhaltigen Düngemitteln wird Chrom im Boden jedoch zum Schadstoff (Cohen, 2009). Lösliche Chrom(III)- und Chrom(VI)-Verbindungen im Boden können bei Pflanzen zu Chlorose, Verkümmerung Missgestaltung sowie bei Nutzpflanzen zu Ertragsminderung führen (RÖMPP, 2016).

Die Wirkung von Chrom auf Mikroorganismen ist von den Bodeneigenschaften abhängig, da Mikroorganismen Metalle nur in gelöster Form aufnehmen können (Blume et al., 2010).

2.3.1.2 Wasser

Spuren von Chrom sind auch in Meeren und Flüssen zu finden. Meerwasser (offenes Meer) enthält rund 0,175 ± 0,010 µg Cr / L (vanLoon und Duffy, 2011), Flüsse und Seen in den USA durchschnittlich 1 - 30 µg Cr / L (Cohen, 2009). Neben hexavalenten Chromverbindungen wirken in der aquatischen Umwelt auch lösliche trivalente Chromverbindungen toxisch auf niedrige Organismen wie Algen oder Daphnien (RÖMPP, 2016). In natürlichen wässrigen Systemen können Eisen(II), organisches Material und Sulfide Chrom(VI) reduzieren (Abbas et al., 2001).

2.3.1.3 Luft

In ländlichen Gebieten weist die Umgebungsluft geringere Chromkonzentrationen auf als in städtischen Gebieten (bis zu 30 ng / m³). Durch Rauchen kann die Chromkonzentration in geschlossenen Räumen auf das 10- bis 400-fache der Freiluftkonzentration ansteigen. Der Großteil des atmosphärischen Chroms wird durch die Chrom-verarbeitende Industrie sowie die Verbrennung fossiler Rohstoffe freigesetzt (ATSDR, 2012). Das Verhältnis von Chrom(III) zu Chrom(VI) bei industriellen Chrom-Emissionen beträgt etwa 2:1. Durch verschiedene Luftbestandteile kann atmosphärisches Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert werden (Cohen, 2009). Chrom verbleibt üblicherweise nicht lange in der Atmosphäre, sondern gelangt durch nasse oder trockene Deposition in Gewässer und Böden (ATSDR, 2012).

2.3.2 Humanexposition

Die Aufnahme von Chrom kann über die Haut, die Atemwege sowie durch Nahrungsaufnahme erfolgen (ATSDR, 2012).

Chrom(VI)-Verbindungen können die **Haut**barriere leichter überwinden als Chrom(III)-Verbindungen. Durch den Kontakt mit chromhaltigen Haushaltsmaterialien sowie das Tragen chromhaltiger Lederbekleidung ist die Haut einer signifikanten Menge Chrom ausgesetzt. Durch Hautverletzungen etc. können erhöhte Mengen aufgenommen werden (Cohen, 2009). Studien konnten zeigen, dass bei Hautkontakt

mit chromgegerbtem Leder beispielsweise bereits bei einer Chrom(VI)-Konzentration von 5 mg / kg Leder eine Immunsensibilisierung einsetzt und zu Chromat-Allergien führen kann (Rausch, 2015).

Über die **Atemwege** kann lösliches Chrom(VI) leichter aufgenommen werden als Chrom(III) (Cohen, 2009). Die Menge an Chrom, die über die Atemwege aufgenommenem wird, ist üblicherweise jedoch gering (< 0,001 mg Chrom pro Tag) (Daunderer, 2006). Aufgrund des hohen Siedepunkts von Chrom liegt es selten gasförmig vor, sondern haftet meist an Staubpartikeln und Aerosolen. Das Einatmen von Chrom(VI)-Verbindungen kann zu Lungenkrebs führen (ATSDR, 2012). Die Inhalation von mehr als 2 µg Chrom pro m³ Luft über mehrere Stunden hinweg kann bereits zu Geschwürbildung im Nasaltrakt sowie zu Atemwegserkrankungen führen (Reichl, 1997 zitiert in Umweltbundesamt, 2010).

Auch über **Nahrung und Trinkwasser** kann Chrom aufgenommen werden. Chromhaltige Lebensmittel sind beispielweise nicht-raffinierter Zuckerrohr- und Zuckerrübensaft, Weizenkeime, schwarzer Pfeffer, Leber und Käse (Daunderer, 2006). In Früchten, Gemüse, Nüssen, Pflanzenölen, Fisch und Fleisch sind dagegen nur geringe Mengen Chrom enthalten (Daunderer, 2006, Cohen, 2009). Auch über das Trinkwasser kann Chrom aufgenommen werden. Für Trinkwasser gilt in Österreich ein Grenzwert von 50µg Cr / L (Trinkwasserverordnung 2001). Zu der Frage, ob die Aufnahme von Chrom(VI) über das Trinkwasser zu Krebs führt, gibt es widersprüchliche Studienergebnisse (ATSDR, 2012).

2.3.2.1 Chrom(III) - ein essenzielles Spurenelement

Chrom(III) spielt bei Menschen und Säugetieren eine essenzielle Rolle im Glucose-, Fett- und Proteinstoffwechsel (ATSDR, 2012). Es interagiert beispielsweise mit der Schilddrüse und steigert die Aktivität von Insulin. Bei Tieren kann Chrommangel Diabetes und kardiovaskuläre Erkrankungen auslösen (Cohen, 2009). Der tägliche Chrombedarf des Menschen liegt bei 0,01 bis 0,04 mg organisch gebundenem Chrom bzw. 0,1 bis 0,3 mg anorganischem Chrom. Insgesamt enthält der menschliche Körper zwischen 5 und 20 mg Chrom. Die höchsten Konzentrationen befinden sich in Milz und Leber (Daunderer, 2006). Auch in den Nieren sowie im Gehirn kann Chrom gespeichert werden (Umweltbundesamt, 2010).

2.3.2.2 Humantoxizität von Chrom

Aus toxikologischer Sicht ist überwiegend hexavalentes Chrom von Bedeutung. Metallisches Chrom ist biologisch inert und auch trivalentes Chrom ist weitgehend inaktiv in lebendigen Organismen. Chrom(VI)-Verbindungen dagegen werden als allergen, mutagen, krebserregend, (geno)toxisch[6], teratogen[7] oder ätzend eingestuft (Cohen, 2009).

Im Körper wird Chrom(VI) zu Chrom(III) umgewandelt. Chrom(VI), das nicht reduziert wird, kann beispielsweise in rote Blutkörperchen eindringen, an Hämoglobin binden und damit z.B. den Sauerstofftransport stören (Cohen, 2009). Im Vergleich zu Chrom(III) kann Chrom(VI) wesentlich leichter Zellmembranen überwinden und damit ins Zellinnere vordringen (ATSDR, 2012). Die Reduktion von Chrom(VI) im Körper

[6] DNA-verändernd
[7] fruchtschädigend

kann außerhalb der Zellen oder im Zellinneren ablaufen. Es wird vermutet, dass die Reduktion von Chrom(VI) zu Chrom(III) im Zellinneren ein bedeutender Bestandteil der toxischen Wirkungen von Chromverbindungen ist, da die Zellen dabei geschädigt werden. Die Reduktion außerhalb der Zellen wirkt dagegen nicht toxisch, sondern scheint eine Art Schutzmechanismus zu sein, der Zellschädigungen verhindert (ATSDR, 2012). Während der Großteil des aufgenommenen Chroms den Körper über den Urin binnen einer Woche verlässt, kann im Zellinneren gefangenes Chrom für mehrere Jahre im Körper gespeichert bleiben (ATSDR, 2012).

Die gesundheitlichen Folgen akuter bzw. chronischer Chromexposition umfassen u.a. (Cohen, 2009; ATSDR, 2012):

- Schädigung der Atemwege (Nasenbluten, rinnende Nase, Geschwüre, Verlust des Geruchssinns, Atemprobleme wie Asthma, …)
- Verätzungen von Haut und Schleimhaut
- Kontaktallergien
- Geschwüre im Magen-Darm-Trakt, Verdauungsstörungen
- Anämie (Blutarmut)
- Schädigung von Spermien und männlichem Reproduktionssystem, embryonale Fehlbildungen
- Schädigung von Leber, Lunge, Niere und diversen Zelltypen (z.B. Blutzellen)
- Lungen- und Magen-Darm-Krebs

Aus klinischen Studien ist bekannt, dass bereits geringste Mengen Chrom(VI) ausreichen können, um bei sehr empfindlichen Menschen beispielsweise schwere Kontaktallergien auszulösen. Ist eine solche Chrom(VI)-Sensibilisierung einmal ausgebildet, bleibt sie meist ein Leben lang (ECHA, 2012).

Die Höhe der für Menschen letalen Dosis ist von der Art der Chrom(VI)-Verbindung sowie vom Aufnahmeweg abhängig. Die letale Dosis für oral aufgenommenes Kaliumbichromat beispielsweise liegt bei 2 g (Umweltbundesamt, 2010), jene für über die Haut aufgenommene Chromsäure beispielsweise bei 1 - 2 g (Daunderer, 2006).

Aufgrund dieser Gefahren für die menschliche Gesundheit wird Chrom(VI) nach dem europäischen Chemikalienrecht als Substanz, die Anlass zu großer Besorgnis gibt („SVHC“ Substance of very high concern), eingestuft (REACH-Verordnung 1907/2006/EG) und sein Einsatz entsprechend reglementiert. Bei Ledererzeugnissen, die mit der Haut in Berührung kommen können, darf der Chrom(VI)-Gehalt beispielsweise 3 mg / kg des gesamten Trockengewichts von Leder nicht überschreiten (REACH-Verordnung 1907/2006/EG, Anh. XVII, Eintrag 47, Spalte 2, gültig ab 01.05.2015). Dieser Grenzwert entspricht der aktuellen analytischen Nachweisgrenze (Stiftung Warentest, 2008). Auch in Elektro- und Elektronikgeräten ist der Chrom(VI)-Gehalt in Werkstoffen nach der europäischen ROHS-Richtlinie[8] (Richtlinie 2011/65/EU) mit wenigen Ausnahmen auf 0,1 Gew.-% beschränkt.

[8] Richtlinie 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten

3. Material und Methoden

Die zur Erstellung der vorliegenden Arbeit eingesetzten Methoden umfassen Literaturrecherche, Gespräche mit ExpertInnen, Materialflussanalyse sowie Versuche im Labor.

Die grundlegenden Informationen über Herstellung, Einsatzmöglichkeiten und Gesundheits- sowie Umweltrelevanz von Chrom wurden auf Basis einschlägiger Literatur zusammengestellt.

Zur Darstellung der Entsorgungspraxis (Kapitel 4) wurde die Methodik der Materialflussanalyse eingesetzt, um die Materialflüsse (Begriffsbestimmung in Kapitel 3.1.1) für „Lederschuhe“ bzw. „Chrom“, die durch die Entsorgung von Lederschuhen in der österreichischen Abfallwirtschaft anfallen, zu beschreiben und zu analysieren. Zur Ermittlung der Entsorgungsmengen und -wege für Lederschuhe wurden einschlägige (abfallwirtschaftliche) Fachliteratur, Auskünfte eines Sortierfachbetriebs für Alltextilien sowie Informationen über die österreichische Inlandsproduktion und den nationalen Außenhandel herangezogen. Die der Berechnung der Materialflüsse (Lederschuhe bzw. Chrom) zugrunde liegenden Transferkoeffizienten basieren auf einschlägigen Literaturdaten. Einige Transferkoeffizienten wurden empirisch erhoben (z.B. die Transferkoeffizienten für Chrom in der thermischen Behandlung), andere sind „stochastische Transferkoeffizienten“, die auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme basieren (z.B. TK für Restmüll und Alttextilien). Zur Bestimmung der Transferkoeffizienten für Schuhe im Prozess „MBA-Splitting“ musste aus Datenmangel auf Literatur zu ähnlichen Fragestellungen sowie Expertenmeinungen zurückgegriffen werden. Die Berechnungen für das Entsorgungsszenario wurden mit MS-Excel bzw. der kostenlosen Software STAN (kurz für **ST**offfluss**AN**alyse) durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte ebenfalls mit STAN.

Die allgemeine Beschreibung des Verhaltens von Chrom bei der mechanisch-biologischen und thermischen Abfallbehandlung sowie bei der Deponierung basiert auf einschlägiger Fachliteratur. Die Grundlage für die Analyse des Verhaltens von Chrom im Speziellen bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen bilden die Ergebnisse der im Zuge dieser Masterarbeit im Labor des Instituts für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur Wien durchgeführten Versuche zum Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom (Kapitel 5).

3.1 Materialflussanalyse (MFA)

Zur Beschreibung und Analyse der Materialflüsse „Lederschuhe“ bzw. „Chrom“, die durch die Entsorgung von Lederschuhen in der österreichischen Abfallwirtschaft anfallen, wurden jeweils Materialflussanalysen durchgeführt.

3.1.1 Grundlagen der Materialflussanalyse (ÖWAV, 2003)

Die Materialflussanalyse ist ein Werkzeug zur Beschreibung und Analyse des Stoff- bzw. Güterhaushalts eines zeitlich und räumlich abgegrenzten Systems. Es ermöglicht die Quantifizierung von Stoff- bzw. Güterflüssen in einem System Sowie

die Bilanzierung von Prozessen innerhalb des Systems. Analog können die Begriffe Stoffflussanalyse bzw. Materialflussanalyse verwendet werden.

Der Begriff **Material** umfasst Stoffe und Güter. Ein **Stoff** ist aus identischen Einzelteilen zusammengesetzt. Er kann ein chemisches Element sein (z.B. **Chrom**) oder eine chemische Verbindung in Reinform (z.B. CO_2-Moleküle). Ein **Gut** besteht aus einem oder mehreren Stoffen und ist handelbar (z.B. **Lederschuhe**).

Ein **Prozess** (Abbildung 2) kann eine biologisch, chemische oder physikalische Umwandlung, der Transport oder die Lagerung von Gütern und Stoffen sein. Prozesse sind als „Blackbox" definiert. Die genauen Vorgänge im Inneren werden nicht betrachtet. Materialflüsse (Güter, Stoffe) in einen Prozess hinein werden als **Inputs** bezeichnet, Materialflüsse aus einem Prozess heraus als **Outputs**. Die innerhalb eines Prozesses ablaufende Verteilung der Inputs auf die verschiedenen Outputs wird durch Transferkoeffizienten beschrieben. Der **Transferkoeffizient** $k_{x,j}$ ist definiert als der Anteil des gesamten in den Prozess eingeführten Inputs x, der in den Output j transferiert wird. Die Summe der Transferkoeffizienten aller Outputs eines Prozesses muss immer 1 ergeben. Ein Lageraufbau (Transfer ins Lager) wird dabei als Output berücksichtigt.

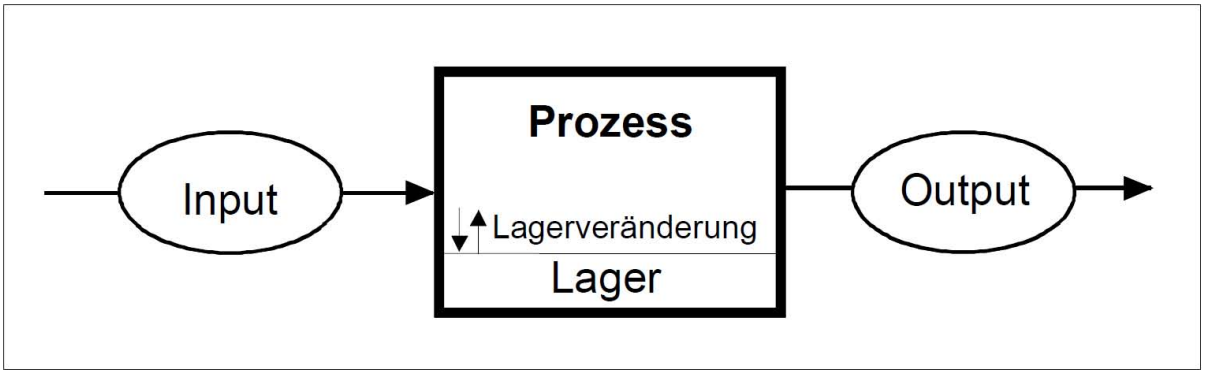

Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Prozesses (ÖWAV, 2003)

Ein **Lager** bezeichnet den Bestand an Gütern bzw. Stoffen eines Prozesses. Inputs und Outputs können den Lagerbestand verändern.

Die pro Zeiteinheit zwischen zwei Prozessen bewegte Masse an Gütern wird als **Fluss** bzw. „**Fracht**" bezeichnet (Einheit: Masse / Zeit).

Ein **System** (Abbildung 3) ist eine zeitlich und räumlich abgegrenzte Einheit, in der die Beziehung bestimmter Prozesse und Materialflüsse zueinander abgebildet ist. Durch **Systemgrenzen** wird das zu untersuchende System definiert. Materialflüsse in ein System hinein werden als **Importe** bezeichnet, Materialflüsse aus einem System hinaus als **Exporte**.

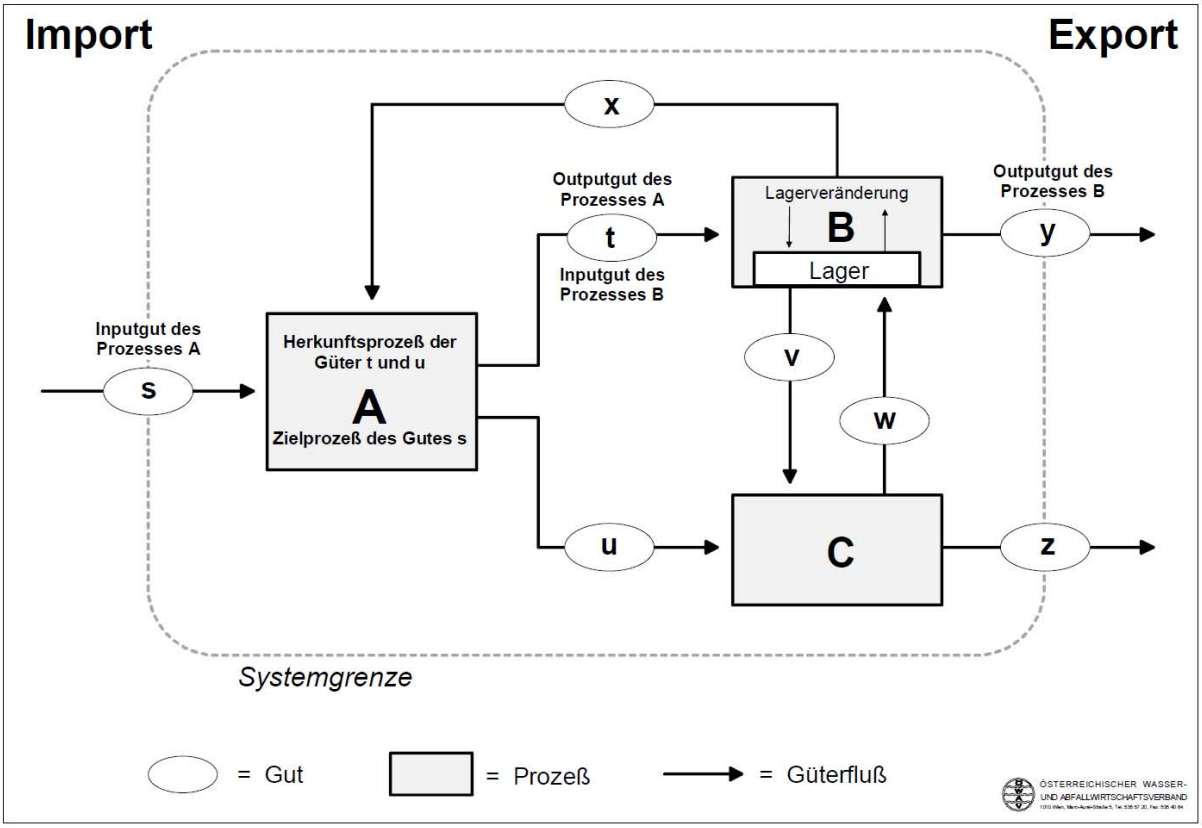

Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Systems und seiner Komponenten (ÖWAV, 2003)

3.1.2 Beschreibung des MFA-Systems zur Darstellung der Entsorgungspraxis für Lederschuhe in Österreich

In Tabelle 1 sind die für die Darstellung der Entsorgungspraxis für Lederschuhe in Österreich mittels einer MFA notwendigen Systemkomponenten zusammengefasst. In den Materialflussdiagrammen in Kapitel 4 werden Materialflüsse als Pfeile und Prozesse als Rechtecke dargestellt.

Tabelle 1: Beschreibung der MFA-Systemkomponenten zur Darstellung der Entsorgungspraxis für Lederschuhe in Österreich (eig. Darstellung)

MFA-Systemkomponenten	**Beschreibung**
Stoff	Chrom (Einheit: Tonnen pro Jahr)
Gut	Lederschuhe (Einheit: Tonnen pro Jahr)
Prozesse	Alttextilsammlung und -sortierung Restmüllsammlung MBA Splitting MBA biotechnische Behandlung Thermische Behandlung Deponie
Transferkoeffizienten	siehe Tabelle 12 (Kapitel 4.3.3)
System	Abfallwirtschaft
Systemgrenzen	Zeitlich: 1 Jahr Räumlich: Österreich

3.2 Laborversuche zum Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen

Ziel der Laborversuche war es, den Einfluss der Verbrennungstemperatur auf das Oxidationsverhalten von Chrom sowie die von der Brennstoffzusammensetzung abhängigen Unterschiede im Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom in Bezug auf das gewählte Beispielprodukt näher zu beleuchten. Dazu wurde im Labor die thermische Behandlung von Restmüll mit variablen Lederanteilen bei drei verschiedenen Zieltemperaturen simuliert. Die produzierten Ascherückstände wurden anschließend ausgelaugt und im Eluat die Konzentrationen von Chrom(VI) und Gesamtchrom (Cr_{tot}) (zur Abbildung der Temperaturtrends) sowie die Gesamtgehalte an Kalium (K), Kalzium (Ca) und Natrium (Na) (zur Abbildung brennstoffspezifischer Unterschiede im Oxidations- und Auslaugverhalten) bestimmt.

Anhand der durch die Laborversuche generierten Ergebnisse sollen folgende Annahmen überprüft werden:

- Annahme 1: Die Chromoxidation zeigt ein temperaturbedingtes Trendverhalten: Mit steigender Temperatur steigt das Ausmaß der Chromoxidation.
- Annahme 2: Aufgrund der jeweiligen Brennstoffzusammensetzung zeigt Chrom bei den Brennstoffen Leder und Restmüll unterschiedliches Oxidations- und Auslaugverhalten

Die Laborversuche wurden im Zeitraum von Juni 2014 bis Jänner 2015 im Labor des Instituts für Abfallwirtschaft (ABF-BOKU) durchgeführt. Die Bestimmung von Gesamtchrom (Cr_{tot}), Kalium (K), Kalzium (Ca) und Natrium (Na) wurde extern von ESW Consulting, einem akkreditierten analytischen Labor in Wien, durchgeführt.

Folgende Geräte wurden für die Laborversuche verwendet:

- Muffelofen: Nabertherm, C6
- Spritzenfilter, Rotilabo, 0,45 µm, Durchmesser 33 mm
- pH-Meter: WTW, pH 531
- LF-Messgerät: WTW, LF 318
- Photometer: Hach Lange, DR 5000
- sowie Trockenschrank, Überkopfschüttelgerät, Aufschlussapparatur udgl.

3.2.1 Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden

Im Vorfeld der Versuche zum Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom aus Leder-Restmüll-Mischungen wurden für 12 verschiedene Lederproben Cr_{tot}, K, Ca, Na [mg / kg TM] sowie Wassergehalt [%] und Aschegehalt [%] bestimmt. Bei den Lederproben handelt es sich um vegetabil und chromgegerbte Leder aus unterschiedlichen Herstellungsorten, die in der Schuhproduktion als Oberleder, Futterleder und Leder für Innensohlen verwendet werden. Sie wurden von einem österreichischen Schuhhersteller für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

Das analysefeine Aufmahlen der vorzerkleinerten Lederproben in einer Mühle war auch mit der Zugabe von Trockeneis nicht möglich, da das Material nicht spröde genug war. Die Lederproben wurden daher mit einer Edelstahlschere manuell fein zerkleinert (Korngröße der Lederstückchen ca. 2x2x2 mm). Da Leder keine harten Bestandteile enthält, die zu einem Abrieb an der Schere führen könnten, ist nicht davon auszugehen, dass es durch diese Art der Probenaufbereitung zu einer Kontamination der Probenmaterialien kommt.

Die Bestimmung von Wassergehalt (WG) und Aschegehalt (AG) erfolgte im institutseigenen Labor. Zur Bestimmung des Wassergehalts (Formel 1) wurden die zerkleinerten Lederproben über Nacht im Trockenschrank bei 105°C getrocknet. Die Bestimmung des Aschegehalts (Formel 2) erfolgte durch Veraschen je einer Mischprobe aus allen vegetabil bzw. chromgegerbten Ledersorten im *Muffelofen (Nabertherm, C6)* bei 850°C und 3 Stunden Verweilzeit auf Zieltemperatur. Für die Bestimmung von Cr_{tot}, Na, K, und Ca durch ein externes Labor wurden die zerkleinerten Lederproben mit Königswasser[9] aufgeschlossen. Die Ergebnisse der Analyse sind in Anhang A dargestellt.

Formel 1: Berechnung des Wassergehalts (WG) [%]

$$WG\ [\%] = \left(1 - \frac{TM\ [g]}{FM\ [g]}\right) * 100$$

TM … Trockenmasse, FM … Feuchtmasse

Formel 2: Berechnung des Aschegehalts (AG) [%]

$$AG\ [\%] = \frac{Asche\text{r}\ddot{u}ckstand\ [g\ TM]}{Einwaage\ [g\ TM]} * 100$$

TM … Trockenmasse, FM … Feuchtmasse

3.2.2 Analyse des Oxidations- und Auslaugverhaltens von Chrom bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen

Um die thermische Behandlung von Lederschuhen näher beleuchten zu können, wurde im Labor die thermische Behandlung von mit Leder dotiertem Restmüll simuliert. Zur Abbildung des Oxidations- und Auslaugverhaltens von Chrom wurden in den Eluaten der produzierten Aschen Chromat, Gesamtchrom sowie weitere Parameter bestimmt. Im Folgenden werden das eingesetzte Probenmaterial sowie Versuchsprogramm, -parameter und -ablauf im Detail beschrieben.

3.2.2.1 Beschreibung des Probenmaterials

Der für die Versuche verwendete Restmüll stammt aus einer ehemaligen Linzer Aufbereitungsanlage und wurde aus zahlreichen Rückstellproben zusammen gemischt. Diese Restmüll-Proben waren 15 bis 30 Wochen vorgerottet und bereits abgesiebt, vorgetrocknet, von Metallstücken befreit[10] und analysefein gemahlen

[9] Königswasser ist ein Gemisch aus 1 Volumensteil HNO_3 und 3 Volumensteilen HCl.
[10] Anmerkung: Aus prozesstechnischen Gründen müssen Metallstücke vor dem Aufmahlen aus dem Probenmaterial entfernt werden (mittels Magneten oder manuellem Aussortieren).

(Korngröße < 0,5 mm). Der Aschegehalt dieser Mischung ist höher als der von frischem Restmüll, da die organischen Bestandteile in einer 15- bis 30-wöchigen Rotte großteils bereits abgebaut wurde. Eine Restmüll-Probe mit reduzierter Organik wurde bewusst gewählt, um einen (möglichen) Einfluss der anorganischen Bestandteile der Restmüll-Matrix / Asche auf die Chromoxidation deutlicher sehen zu können. Durch Entfernung der Metallstücke im Zuge der Probenaufbereitung ist der Chromgehalt der analysefein gemahlenen Restmüll-Rückstellproben geringer als der von frischem Restmüll.

Das für die Versuche verwendete Leder wurde aus den im Vorfeld hinsichtlich ihrer anorganischen Zusammensetzung untersuchten Lederproben ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Analyse befinden sich in Anhang D. Aus allen analysierten Lederproben wurden das chromgegerbte Leder mit dem höchsten Chromgehalt (29.909 mg / kg TM; Tabelle 26) ausgewählt sowie ein vegetabil gegerbtes Leder als Referenz mit einem Chromgehalt von 16 mg / kg TM (Tabelle 26). Die Zerkleinerung der Lederproben erfolgte wie in den Versuchen zur anorganischen Zusammensetzung der Lederproben manuell mit einer Edelstahlschere (Korngröße der Lederstückchen ca. 2x2x2 mm).

3.2.2.2 Versuchsanordnung und Versuchsparameter

Ansätze für die Durchführung der Laborversuche stammen aus der Literatur, es gibt jedoch keine exakte Vorlage für Versuchsablauf oder Untersuchungsprogramm. Eine Literaturrecherche ergab keine Treffer für Studien, die sich spezifisch mit dem Oxidationsverhalten von Chrom bei der Verbrennung bzw. Veraschung von Leder-Restmüll-Mischungen beschäftigen.

Die Versuchsanordnung wurde so gewählt, dass bei der Verbrennung unterschiedlicher Leder-Restmüll-Mischungen im Muffelofen verschiedene Parameter der konventionellen Müllverbrennung simuliert werden können (Tabelle 2, Tabelle 3).

Temperaturniveau: Die Veraschungsversuche wurden mit drei verschiedenen Temperaturniveaus durchgeführt, um ein mögliches temperaturbedingtes Trendverhalten der Chromoxidation abbilden zu können. Folgende Temperaturniveaus wurden gewählt: 700°C, 850°C und 1.000°C. 850°C simulieren die gesetzlich geforderten Verbrennungstemperaturen der konventionellen Müllverbrennung (Verbrennungsgase müssen mind. 2 Sekunden 850°C haben¸ Abfallverbrennungsverordnung 2002 § 7, Abs. 2). Bei der Steuerung der MVA-Temperatur auf 850°C werden lokal bzw. temporär auch Temperaturen von 1.000°C erreicht. Mit 700°C sollen die Bedingungen in einem Wirbelschichtofen simuliert werden, der spezifisch mit dem Ziel minimaler NO_X-Bildung betrieben wird.

Verweildauer auf Zieltemperatur: Die Verweildauer des Probenmaterials im Muffelofen auf Zieltemperatur sollte die Verweilzeiten von Restmüll am Rost einer Rostfeuerung abbilden (40 - 45 Minuten). Ein Testlauf hat jedoch gezeigt, dass - unter den für diese Masterarbeit zur Verfügung stehenden Bedingungen - diese Verweilzeit nicht ausreicht, um das Material vollständig durchzuglühen und die gesamte Organik zu oxidieren. Auf Basis weiterer Testläufe wurde die Verweilzeit auf Zieltemperatur auf 3 Stunden erhöht, um auch bei 700°C einen vollständigen Ausbrand zu erreichen. Die Aufheizrate war bei allen Temperaturniveaus gleich mit einer maximalen Aufheizleistung von 1.000°C in 90 Minuten.

Tabelle 2: Übersicht über Zieltemperatur, Aufheizdauer und Verweilzeit im Muffelofen

Zieltemperatur (°C)	Aufheizdauer* bis zur Zieltemperatur (Min)	Verweilzeit auf Zieltemperatur (Min)	Gesamtzeit (Min)
700	63	180	243
850	77	180	257
1.000	90	180	270

* Die gewählte Aufheizrate entspricht der maximalen Aufheizleistung des Muffelofens (1.000°C in 90 Minuten). Sie war für alle Temperaturniveaus gleich.

Tabelle 3: Übersicht über die Mischungsvarianten

Bezeichnung der Mischungs-variante	Anteil Leder [% TM]	Anteil Restmüll [% TM]	Anmerkung
Cr1,25 bzw. Veg1,25	1,25	98,75	Anteil von 1,25 % Leder in der Mischung liegt in der Größenordnung des Anteils von Schuhen im Restmüll (Basis: österr. Restmüllanalysen; eine genauere Beschreibung befindet sich in Kapitel 4.3.1.1)
Cr12,5 bzw. Veg12,5	12,5	87,5	Anteil von 12,5 % soll mögliche lokale Rostverhältnisse in der Müllverbrennung abbilden (Annahme: Schuhe sind nicht homogen im Restmüll verteilt) bzw. eine erhöhte Menge an Schuhen im Restmüll abbilden
Cr100	100	0	zur Abbildung brennstoffspezifischer Unterschiede im Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom im Vergleich zu Restmüll
RM100	0	100	Referenz; Hintergrundwert für Restmüll

Cr … chromgegerbtes Leder,
Veg … vegetabil gegerbtes Leder,
L … Restmüll

Mischungsvarianten: Im Muffelofen wurden Proben mit drei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (Tabelle 3) von Leder und Restmüll verascht. Mischungen mit einem Lederanteil von 1,25 % bzw. 12,5 % wurden für sowohl für vegetabil als auch für chromgegerbtes Leder hergestellt. „Mischungen“ aus reinem Leder wurden nur für chromgegerbtes Leder hergestellt, da vegetabil gegerbtes Leder einen Aschegehalt von ca. 1 % hat (Tabelle 26; Anhang D) und damit sehr große Mengen an Leder zu zerkleinern gewesen wären, um auf die erforderliche Probenmenge zu kommen. Chromgegerbtes Leder dagegen weißt einen Aschegehalt von rund 5 % auf (Tabelle 26; Anhang D). Eine „Mischung“ von Restmüll ohne Leder wurde ebenfalls untersucht, um Hintergrundwerte für Restmüll zu erhalten.

3.2.2.3 Versuchsablauf

Bestimmung der Gesamtgehalte von Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium im Restmüll

Der Restmüll wurde mit Königswasser aufgeschlossen. Die Bestimmung der Gesamtgehalte von Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium in den Aufschlüssen wurde von einem akkreditierten analytischen Labor mittels ICP-OES durchgeführt. (Anm.: Eine entsprechende Analyse der Lederproben war bereits von der im Vorfeld durchgeführten Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von verschieden gegerbtem Leder vorhanden).

Veraschen der unterschiedlichen Mischungsvarianten im Muffelofen (bei 700°C, 850°C, 1.000°C)

Die Veraschung der unterschiedlichen Mischungsvarianten erfolgte im *Muffelofen (Nabertherm, C6)* bei 700°C, 850°C und 1.000°C. Die Anzahl der Parallelansätze bzw. Tiegeleinwaagen wurde so festgelegt, dass ausreichend Ascherückstände (etwa 5 g je Ansatz) für die weitere Analytik zur Verfügung stehen. Die Veraschung der Leder-Restmüll-Mischungen sowie des reinen Restmülls (L100) wurde für alle Mischungsvarianten und Temperaturniveaus jeweils in einem Dreifachansatz durchgeführt mit einer Tiegeleinwaage von 15 g. Für Cr100 wurde aufgrund des geringen Aschegehalts von Leder und der dadurch benötigten großen Probenmenge auf einen Mehrfachansatz verzichtet und aufgrund des hohen organischen Anteils mit einer reduzierten Tiegeleinwaage von 7,5 g gearbeitet.

Elution der Asche

Die Ascherückstände wurden in Anlehnung an die ÖNORM EN 12457-4 (Deponieverordnung 2008, Anhang 4, Teil 1, 5.1) mit einem Flüssigkeits-/ Feststoff-verhältnis von 10 l/kg (L/S = 10) eluiert. Nach 24 h +/- 0,5 h im Überkopfschüttler wurde das Eluat für die weitere Analytik filtriert (Filtertyp: Rotilabo, Spritzenfilter, 0,45 µm, Durchmesser 33 mm).

Für die Leder-Restmüll-Mischungen sowie L100 stand durch den Dreifachansatz in der Veraschung ausreichend Asche zur Verfügung um 3 Eluate je Mischungsvariante und Temperaturniveau herzustellen. Ausnahme: Die Masse der Ascherückstände von Cr100 (reines Leder) reichten nur für 1 Eluat je Temperaturniveau aus.

Bestimmung von pH, LF, Chromat sowie den Gesamtgehalten von Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium im Eluat

Im Eluat wurden zunächst pH-Wert *(pH-Meter: WTW, pH 531)* und elektrische Leitfähigkeit *(LF-Messgerät: WTW, LF 318)* gemessen.

Die photometrische Chromatbestimmung im Eluat wurde gemäß DIN 38.405 Teil 24 zusammengestellt. Die hergestellten Eluate wurden mit ortho-Phosphorsäure und 1,5-Diphenylcarbazid versetzt und 10 Minuten zur Farbreaktion stehen gelassen. Unter sauren Bedingungen bilden die Chromat-Ionen mit 1,5-Diphenycarbazid einen rotvioletten Farbstoff. Dabei oxidiert das Chrom(VI) das Diphenylcarbazid zum Diphenylcarbazon und wird dabei selbst zu Chrom(III) reduziert. Das entstandene Chrom(III) bildet mit dem Diphenycarbazon die intensiv rotviolett gefärbte Komplexverbindung. Anschließend wurde die Extinktion im Photometer *(Hach Lange,*

DR 5000) bei 540 nm bestimmt. Hier ergibt sich eine kleine Abweichung zu der in der in Norm festgelegten Wellenlänge von 550 nm (DIN 38405-24). Die Änderung der Wellenlänge erfolgte nach einem im Vorfeld der Messungen durchgeführten Wellenlängenscan, der das Extinktionsmaximum bei 540 nm zeigte und nicht bei 550 nm. Bei Bahillo et al. (2004) beispielsweise wurden Chromate in Eluaten von Lederaschen photometrisch ebenfalls bei 540 nm bestimmt. Eine genaue Beschreibung der Reagenzien und Durchführung befindet sich in Anhang A.

Zur Lagerung wurden die Eluate mit 2 ml HNO_3 angesäuert. Die Gesamtgehalte von Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium im Eluat wurden von einem akkreditierten analytischen Labor mittels ICP-OES bestimmt.

Da die ICP-OES-Bestimmung in mit HNO_3verdünnten Eluaten erfolgt ist, müssen die dabei ermittelten Gesamtgehalte mit einem entsprechenden HNO_3-Korrekturfaktor (Formel 3) korrigiert werden.

Formel 3: Berechnung des HNO_3-Korrekturfaktors

$$HNO3 - Korrekturfaktor = Verdünnungsverhältnis = \frac{Eluat\ [ml]}{Eluat\ [ml] + HNO3\ [ml]}$$

4. Entsorgung chromhaltiger Siedlungsabfälle in Österreich am Beispiel „Lederschuhe“

Als chromhaltige Bestandteile von Siedlungsabfällen werden in der Literatur neben Edelstahl-Produkten und verchromten Haushaltsarmaturen auch Lederschuhe, Lederbekleidung, Tonbänder, farbige Printmedien und Kunststoffe, Farben, Pigmente, Korrosionsschutzmittel, Zementprodukte, Fliesenkleber und imprägniertes Holz genannt (Hasselriis und Licata, 1996, Winter et al., 2005).

Die in Haushalten anfallenden verschiedenartigen Abfälle werden unter dem Begriff „Siedlungsabfälle“ zusammengefasst (BMLFUW, 2015). Tabelle 4 zeigt, über welche Fraktionen des Siedlungsabfalls oben genannte chromhaltige Produkte entsprechend des Wiener Abfallentsorgungssystems entsorgt werden sollten. Die Zuordnung der Produkte zu den jeweiligen Abfallfraktionen erfolgte wenn möglich gemäß dem „Trenn-ABC“ der MA 48 (2016). Da im „Trenn-ABC“ nicht alle oben genannten Produktgruppen enthalten sind, mussten einige Produkte auf Basis eigener Annahmen zugeordnet werden. Diese Produkte sind in Tabelle 4 mit einem * gekennzeichnet. Fehlwürfe werden in nachstehender Tabelle nicht berücksichtigt.

Wie Tabelle 4 zeigt, werden zahlreiche nicht-metallische chromhaltige Produkte über den Restmüll entsorgt. Der Chromgehalt von Restmüll ist von der jeweiligen Restmüllzusammensetzung abhängig, da die unterschiedlichen Abfallbestandteile in unterschiedlichem Ausmaß zum Chrom-Gesamtgehalt des Restmülls beitragen. Die größten Beiträge zur Gesamtkonzentration von Chrom im Restmüll haben die Stoffgruppen „Leder, Kork, Gummi“, „Schuhe“ sowie „sonstige Verbunde“. Diese drei Gruppen machen gemeinsam weniger als 4 % der Restmüllmasse aus, sind aber für rund zwei Drittel des Gesamtchromgehalts im Restmüll verantwortlich (Weigand und Marb, 2006). Die Stoffgruppe „Schuhe“ allein liefert mehr als 20 % des Gesamtchromgehalts im Restmüll, macht aber weniger als 1 % seiner Masse aus (Weigand und Marb, 2006). In weniger starkem Ausmaß tragen zahlreiche weitere Stoffgruppen wie beispielsweise Glas, Textilien und Elektronikschrott zum Chrom-Gesamtgehalt des Restmülls bei (Weigand und Marb, 2006). Der Chromgehalt von österreichischem Restmüll wird von Skutan und Brunner (2005) mit 190 mg bis 390 mg / kg (Trockenmasse) angegeben. Er bewegt sich damit in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie der Chromgehalt von bayerischem Restmüll, den Marb et al. (2003) mit durchschnittlich 336 mg / kg TM angeben.

Da Konsumprodukte überwiegend metallisches oder dreiwertiges Chrom enthalten (Verweis Kapitel 2.2.5) enthalten auch Siedlungsabfälle hauptsächlich Chrom-verbindungen dieser beiden Oxidationsstufen. Nach Kolomaznik et al. (2008) kann durch Verunreinigungen im Produktionsprozess (z.B. den Einsatz von mit Chromaten verunreinigter Gerbsalze) oder spontane Chromoxidation durch ungünstige Umweltbedingungen dennoch Chrom(VI) in Konsumprodukten und in weiterer Folge im Abfall enthalten sein.

Tabelle 4: Zuordnung chromhaltiger Produkte zu den einzelnen Fraktionen der Siedlungsabfälle entsprechend des Wiener Abfallentsorgungssystems (MA 48, 2016)

Abfallfraktion		**Beispiele für chromhaltige Bestandteile dieser Abfallfraktion**
Restmüll („gemischter Siedlungsabfall)		Lederprodukte (Schuhe, Taschen, Bekleidung), Tonbandkassetten, Videokassetten, farbige Kunststoffe (z.B. Kunststofffolien), „pinselreine“ Farbkübel, Fliesenkleber* [1)], Zementprodukte* [1)]
Sperrmüll (Haushaltsschrott, sonst. sperriges Material)		große, sperrige chromhaltige Metallteile
getrennt gesammelte Altstoffe	Kunststoffe[2)]	farbige Kunststoffflaschen
	Metall[2)]	kleinteilige metallische chromhaltige Produkte z.B. Edelstahl-Kochgeschirr*, verchromte Haushaltsarmaturen*
	Papier[2)]	Illustrierte
	Textilien	Lederschuhe, Lederbekleidung
Problemstoffsammlung / gefährliche Abfälle		Farben / Farbreste, Korrosionsschutzmittel*, imprägniertes Holz

Anmerkung

* Zuordnung zu den Fraktionen entsprechend eigener Annahmen

[1)] in kleineren Mengen. Größere Mengen Fliesenkleber und Zement, die z.B. durch Abbrucharbeiten anfallen, müssen als Baustellenabfälle bzw. Bauschutt entsorgt werden.

[2)] In Wien werden über die getrennte Kunststoffsammlung nur Plastikflaschen (für Getränke, Wasch- und Putzmittel, Körperpflegemitte, Lebensmittel) gesammelt. Bei der Metallsammlung werden neben Metallverpackungen (z.B. Getränke- und Konservendosen) auch kleinteilige Metalle wie Pfannen, Töpfe, Besteck, Metallgeschirr, Werkzeug, Armaturen, Kabel, etc. gesammelt. Sperrige, große Metallteile können auf den Wiener Mistplätzen gratis abgegeben werden. Für den Altpapier-Behälter sind Zeitungen, Illustrierte, Bücher, Telefonbücher, Kartonagen etc. geeignet (MA 48, 2016). Die Zusammensetzung der getrennt gesammelten Altstoffe unterscheidet sich in den Bundesländern teilweise vom Wiener System.

4.1 Beschreibung des Beispielprodukts „Lederschuhe“

Leder ist robust und atmungsaktiv, gut form- und vernähbar, kann gefärbt und imprägniert werden und wird daher seit Jahrhunderten in der Schuhherstellung eingesetzt (Rausch, 2015). Aus der Außenhandelsstatistik der Statistik Austria (2013) geht hervor, dass rund 36 % (Tabelle 6) der nach Österreich importierten bzw. aus Österreich exportierten Schuhe Bestandteile aus Leder enthalten. Ob es sich dabei um „chromhaltiges“ chromgegerbtes oder „chromfreies“ beispielsweise vegetabil gegerbtes Leder handelt, ist aus der Außenhandelsstatistik nicht ersichtlich.

4.1.1 Materialzusammensetzung

Schuhe können aus bis zu 40 verschiedenen Materialien zusammengesetzt sein. Die Hauptmaterialien dabei bilden Leder, synthetische Materialien, Kunststoffe und Textilien (UNIDO, 2000). Die durchschnittliche Materialzusammensetzung eines Lederschuhs konnte durch Literaturrecherche nicht ermittelt werden. Bei den im

Rahmen dieser Masterarbeit untersuchten Schuhen[11] machten die Lederbestandteile (Oberteil und Innensohle) 39 % bis 48 % des Gesamtgewichts des Schuhs aus.

Der Chromgehalt von Leder ist primär von der Gerbart abhängig. Chromgegerbtes Leder weist typischerweise Chromgehalte von 1 % bis 3 Gew.-% Chrom pro kg Leder (Trockenmasse) auf (Zeiner et al., 2006, Ozgunay et al., 2007, Nogueira et al., 2010, Danish EPA, 2011, Zeiner et al., 2011). Der Chromgehalt von vegetabil gegerbtem Leder dagegen bewegt sich im Bereich von 28 bis 43 mg / kg TM (Ozgunay et al., 2007). Diese geringen Chromkonzentrationen entsprechen der natürlichen Hintergrundkonzentration[12] von Chrom und stammen nicht aus dem Gerbprozess (Zeiner et al., 2006). Das zur Schuhherstellung eingesetzte Leder ist überwiegend chromgegerbt. Bei Schuhoberleder beträgt der Anteil des chromgegerbten Leders rund 95 % (Rausch, 2015). Schuhsohlen dagegen bestehen überwiegend aus vegetabil gegerbtem Leder (Tatàno et al., 2012).

4.1.2 Lederherstellung

Leder kann auf verschiedene Arten hergestellt werden. Je nach späterem Verwendungszweck (z.B. Bekleidung, Schuhe, Möbel, Interieur-Material für Autos, …) wird Leder unterschiedlich gegerbt und zugerichtet[13] (Giese, 2015). Zur Lederherstellung wird die sogenannte Lederhaut verwendet. Neben Fett und Wasser besteht Säugetierhaut zu 98 % aus Eiweißstoffen. Bei der Gerbung wird das eiweißreiche Gewebe aus der Lederhaut gelöst und durch den aufgenommenen Gerbstoff ersetzt (Rausch, 2015). Dadurch werden die Häute haltbar und erhalten die je nach Verwendungszweck gewünschten, unterschiedlichen Eigenschaften (Umweltbundesamt, 2003).

Die gängigsten Gerbmethoden sind die Chromgerbung (fast alle Bekleidungs- und Schuhoberleder), die vegetabile (pflanzliche) Gerbung (z.B. Gürtel, Sohlenleder, Reitleder) sowie die synthetische Gerbung. 2014 wurden etwa 85 % des weltweit hergestellten Leders mit Chromgerbung erzeugt. Vegetabil gegerbt werden heutzutage nur etwa 10 - 12 % des Leders. Weitere Gerbverfahren sind die Trangerbung (z.B. Trachtenleder), die Weißgerbung sowie die Alaungerbung. Diese drei Gerbarten zählen zu den ältesten Gerbverfahren. Häufig werden die unterschiedlichen Gerbarten kombiniert, um bestimmte Eigenschaften im Endprodukt zu erhalten (Rausch, 2015).

Der Ablauf der eigentlichen Gerbung ist bei allen Gerbarten ähnlich. Die wichtigsten Prozessschritte sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Der Unterschied zwischen den Gerbverfahren liegt in der Art der eingesetzten Gerbstoffe. Gerbstoffe können mineralisch (z.B. Chrom-, Aluminium-, Zirkonium- und Titansalze), pflanzlich (z.B. Tannine) oder sonstige (künstlich hergestellte „Syntane“, Aldehyde, Ölbasierte Gerbstoffe) sein (Umweltbundesamt, 2003). Bei der **Chromgerbung** werden dreiwertige Chromsalze (meist basisches Chromsulfat) als Gerbstoff eingesetzt. Bei der **vegetabilen Gerbung** werden aus Pflanzen extrahierte Polyphenolverbindungen

[11] Im Vorfeld der im Zuge dieser Masterarbeit durchgeführten Laborversuche wurden die einzelnen Komponenten eines Lederschuhs für Erwachsene sowie von drei modellgleichen Lederschuhen für Kinder verwogen. Der Anteil des Leders am Gesamtgewicht des Schuhs betrug rund 39 % bis 48 %.
[12] Nicht gegerbte Rinderhäute enthalten bis zu 100 mg Chrom pro kg Leder (Zeiner et al., 2006).
[13] Unter Zurichtung sind alle Arbeitsschritte nach dem eigentlichen Gerbprozess zusammengefasst, die nötig sind um die gewünschten Zieleigenschaften des Leders zu erhalten (Giese, 2015).

(überwiegend Tannine) eingesetzt. Diese sind in unterschiedlichen Konzentrationen in Pflanzen wie Eichen, Fichten, Kastanie, Mimosarinde, Akazien, Weiden und Birken vorhanden und erzeugen je nach Pflanze Leder mit unterschiedlichen Eigenschaften (Umweltbundesamt, 2003). Weltweit werden etwa 300 verschiedene pflanzliche Gerbstoffe verwendet. Bei der **synthetischen Gerbung** werden künstlich hergestellt, nicht natürlich vorkommende Syntane (z.B. Formaldehyd) eingesetzt. Je nach gewünschten Zieleigenschaften (Optik, Haptik, …) wird das Leder im Anschluss an die eigentliche Gerbung zugerichtet (Rausch, 2015).

Tabelle 5: Überblick über die wichtigsten Prozesse der Lederherstellung (Umweltbundesamt, 2003)

Lagerung und Konservierung	Haltbarmachung der Felle und Häute durch Salz, Kühlung oder Einfrieren der Felle/Häute, selten Trocknung (nur in Ländern mit passendem Klima für Lufttrocknung eine wirtschaftliche Option)
Prozesse der Wasser-werkstatt	Vorbereitung der Felle/Häute für die eigentliche Gerbung: o Weichen: Schmutz und Konservierungssalze werden entfernt o Enthaaren (Äschern): Zugabe von Kalk und Schwefelverbindungen o Entfleischen: mechanisches Entfernen von restlichem Gewebe, Fleisch, Fett o Spalten: Leder wird auf einheitliche Dicke gebracht
Prozesse in der Gerberei	o Entkälken: Entfernung des zugesetzten Kalks, Absenkung des pH-Werts o Beizen: Tw. Abbau von nicht-Kollagen-Eiweißen. Entfernung der Haarwurzeln o Entfetten o Pickeln: Absenkung des pH-Werts der Felle o Gerben: Stabilisierung der Kollagenfasern durch die Gerbstoffe
Zurichtung	„finishing“: Verbesserung der optischen Eigenschaften des Leders sowie Bearbeitung, um gewünschte Zieleigenschaften (Farbe, Glanz, Weichheit, Widerstandsfähigkeit) zu erhalten: z.B. Auftragen einer Oberflächenbeschichtung, Einstellen der gewünschten Weichheit des Leders **Nasszurichtung** o Neutralisation: Entfernung der Säuren aus dem Gerbprozess o Ggf. Bleichen des Leders o Nachgerbung: zur Erreichung bestimmter Ledereigenschaften o Färbung o Fettung: ersetzt das im Gerbprozess verlorene Fett im Leder, bestimmt die Weichheit des Leders o Trocknung **Trockenzurichtung** (Umweltbundesamt, 2003) o Z.B. Schleifen, Prägen, etc.

4.1.3 Vor- und Nachteile der Chromgerbung

In den 1850er Jahren wurden erstmals Chromsalze zur Gerbung eingesetzt. Aufgrund der ökonomischen Vorteile im Vergleich zur damals vorherrschenden vegetabilen Gerbung, hat sich die Chromgerbung rasch zum weltweit vorherrschenden Gerbverfahren entwickelt und ist es heute immer noch. Im Vergleich zu anderen Gerbarten ist die Chromgerbung schneller sowie weniger materialintensiv (Gerbstoffeinsatz, etc.) und damit auch kostengünstiger. Des Weiteren kann mittels Chromgerbung Leder mit besonderen Eigenschaften (z.B. Widerstandsfähigkeit) erzeugt werden. Chromgegerbtes Leder ist weicher, lässt sich

einfacher imprägnieren und wasserundurchlässig machen (hydrophobieren) und ist doppelt so reißfest wie vegetabil gegerbtes Leder. Des Weiteren ist chromgegerbtes Leder leichter als vegetabil gegerbtes Leder, da die Chromsalze nur 1,5 -4 % des Ledergewichts ausmachen, bei pflanzlich gegerbtem Leder dagegen bis zu 20 % (Rausch, 2015). Frisches chromgegerbtes Leder (wegen seiner bläulichen Färbung auch „Wet Blue“ genannt) lässt sich weltweit transportieren bzw. ist gut lagerfähig und begünstigt globalen Handel und Weiterverarbeitung. (Rausch, 2015).

Problematisch dagegen sind die großen Mengen an chrombelasteten Abfällen und Abwässern, die bei der Chromgerbung anfallen. Aus 1 t Rohhaut entstehen 200 - 250 kg Leder (Umweltbundesamt, 2003), der Rest fällt als Nebenprodukte bzw. gegerbte und ungegerbte Abfälle an (Kolomaznik et al., 2008). Des Weiteren fallen pro Tonne Rohhaut etwa 50.000 kg Abwasser an, die rund 5 kg Chrom enthalten. Im normalen Prozessablauf werden etwa 60 % der eingesetzten Chromsalze ins Leder aufgenommen, der Rest verbleibt in der Gerblösung. Wird diese ungeklärt entsorgt (wie es beispielsweise in Indien oft der Fall ist), können die überschüssigen Chromsalze zu einem Umweltproblem werden (vanLoon und Duffy, 2011). Wasserlösliche Verbindungen trivalenten Chroms sind in der Regel Salze starker mineralischer Säuren und selbst säurebildend, wodurch sie auf aquatische Organismen akut toxisch wirken (Umweltbundesamt, 2003). Thermodynamische Berechnungen lassen weiters darauf schließen, dass das Chrom(III) im Abwasser zum Großteil zu $Cr_2O_7^{2-}$ oxidiert (vanLoon und Duffy, 2011).

Durch alkalisches Ausfällen und Abtrennen kann Chrom aus dem Abwasser rückgewonnen werden. Aufgrund der hohen Chrombelastung können Schlämme aus der Behandlung von Gerbereiabwässern nicht uneingeschränkt in der Landwirtschaft eingesetzt, verbrannt oder deponiert werden (Umweltbundesamt, 2003).

4.1.4 Chrom(VI) in Ledererzeugnissen

Bei der **Chromgerbung** wird meist 33 %iges basisches Chromsulfat mit einem Chrom(III)oxid-Gehalt von 26 % als Gerbstoff eingesetzt (Rausch, 2015). Zur Gerbung verbleiben die Häute zwischen 4 und 24 Stunden in der Chromsalzlösung (Nazer et al., 2006). Dabei wird das dreiwertige Chrom aus der Gerblösung ins Leder aufgenommen und in seiner Matrix fixiert. Im Leder stabilisierte Chrom(III)-Verbindungen sind kaum bis gar nicht humantoxisch (Umweltbundesamt, 2003).

Im Gerbprozess werden nur Chrom(III)-Salze eingesetzt, da sechswertige Chrom-Verbindungen keine gerbenden Eigenschaften aufweisen (Rausch, 2015). Dennoch wird in Lederprodukten immer wieder Chrom(VI) in gesundheitlich relevanten Konzentrationen nachgewiesen (z.B. (Stiftung Warentest, 2008, Greenpeace Magazin, 2014). Diese können zum einen durch den Einsatz mit Chromaten verunreinigter Gerbmittel bedingt sein. Zum anderen kann es durch hohe pH-Werte der Gerb-Lösungen, hohe Temperaturen, UV-Licht, ungeeignete Lagerung und den Einsatz bestimmter Fettungsmittel während und nach der Ledergerbung spontan zu einer Oxidation von Chrom(III)-Verbindungen zu Chromaten (Chrom(VI)-Verbindungen) kommen (Basaran et al., 2008, Kolomaznik et al., 2008).

Auch bei der Schuhproduktion kann die Kombination von Hitze und dem Einsatz alkalischer Klebstoffe das Entstehen von Chrom(VI) begünstigen (Kolomaznik et al., 2008, Rausch, 2015). Leder mit einem höheren Chromgehalt neigt eher zur Bildung von Chromaten als Leder mit einem niedrigen Chromgehalt (Rausch, 2015). Selbst

beim Tragen von Schuhen, die aus chromgegerbtem Leder gefertigt worden sind, können durch Fußschweiß und Wärme gesundheitsschädliche Chromate gebildet werden (Greenpeace Magazin, 2014).

Eine Untersuchung des Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR, 2007) konnte nachweisen, dass zahlreiche Bedarfsgegenstände aus Leder (z.B. Schuhe, Handschuhe, Bekleidung) gesundheitsschädliche Chrom(VI)-Gehalte aufweisen. Bei mehr als die Hälfte der zwischen 2000 und 2006 getesteten Bedarfsgegenstände (n = 850) konnte Chrom(VI) nachgewiesen werden. Bei etwa einem Sechstel der Proben wurden mehr als 10 mg Chrom(VI) pro kg Leder und damit eine deutliche Grenzwertüberschreitung nachgewiesen. Bereits 5 mg / kg Leder können bei sensiblen Menschen allergische Reaktionen auslösen.

4.2 Schuhverbrauch in Österreich

Schuhverkaufszahlen für Österreich waren für die Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht zugänglich. Zur Abschätzung der jährlich In-Verkehr-gebrachten Schuhe wurde stattdessen die Inlandsverfügbarkeit ermittelt. Die Inlandsverfügbarkeit bezeichnet jene Menge an Schuhen, die den VerbraucherInnen in einem Bezugsjahr zur Verfügung steht (bvse, 2015).

Die Inlandsverfügbarkeit setzt sich aus unterschiedlichen Daten zusammen und kann nach verschiedenen Methoden berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Inlandsverfügbarkeit in Anlehnung an die Studie „Konsum, Bedarf und Wiederverwendung von Bekleidung und Textilien in Deutschland“ des Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V. (bvse, 2015) auf zwei Arten berechnet: nach der „Grundmethode“ sowie über den Pro-Kopf-Verbrauch.

4.2.1 Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der Grundmethode

Bei der Grundmethode (Formel 4) setzt sich die Inlandsverfügbarkeit aus Inlandsproduktion, Außenhandelssaldo sowie privater und illegaler Einfuhr zusammen.

Formel 4: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der Grundmethode (bvse, 2015)

Grundmethode
Inlandsverfügbarkeit = Inlandsproduktion + Außenhandelssaldo + private Einfuhr + illegale Einfuhr

Da Österreich-spezifische Daten zu privater und illegaler Einfuhr von Schuhen nicht verfügbar sind und diese im Vergleich zum offiziellen Handel vermutlich nur einen sehr geringen Anteil ausmacht, wird im Folgenden mit einer Vereinfachung der Grundmethode (Formel 5) gerechnet. Die vereinfachte Grundmethode berücksichtigt nur Inlandsproduktion sowie Außenhandelssaldo (Import - Export).

Formel 5: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der vereinfachten Grundmethode (verändert nach bvse, 2015)

Grundmethode (vereinfacht)
Inlandsverfügbarkeit = Inlandsproduktion + Außenhandelssaldo

Die Daten zur **industriellen Schuhproduktion im Inland (Inlandsproduktion)** wurden von der Wirtschaftskammer Österreich (WKO, 2014) zur Verfügung gestellt.

Die **Außenhandelsdaten** (Import und Export von Schuhen) entstammen der Außenhandelsstatistik der Statistik Austria (Statistik Austria, 2013). Die Warengruppe „Schuhe, Gamaschen und ähnliche Waren“ (KN8-Warencode 64) ist in zahlreiche Unterkategorien gegliedert, für die die Ein- und Ausfuhrmengen jeweils in Paar / Jahr sowie kg / Jahr angegeben sind. Eine vollständig gegliederte Auflistung der Ein- und Ausfuhrmengen der Warengruppe Schuhe befindet sich in Anhang B.

Durch die detaillierte Untergliederung der Außenhandelsstatistik (Statistik Austria, 2013) können Lederschuhe von der Gesamtzahl der Schuhe gesondert betrachtet und die Inlandsverfügbarkeit gesondert berechnet werden. Die Kategorie „Lederschuhe“ bezeichnet Schuhe mit Oberteilen und/oder Sohlen aus Leder. Die Kategorie „Schuhe gesamt“ umfasst alle in der Außenhandelsstatistik erfassten Schuhtypen. Teile von Schuhen, Einlagen udgl., welche ebenfalls in der Außenhandelsstatistik erfasst werden (Warencode 6406), wurden nicht in die Berechnung der Inlandsverfügbarkeit miteinbezogen.

4.2.2 Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach Methode 2 „Verbrauch“

Bei Methode 2 werden Bevölkerungszahl und der Pro-Kopf-Verbrauch zur Berechnung der Inlandsverfügbarkeit herangezogen (Formel 6).

Formel 6: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach Methode 2 „Verbrauch“ (bvse, 2015)

Methode 2 „Verbrauch“
Inlandsverfügbarkeit = (Ø Pro-Kopf-Verbrauch) * Einwohnerzahl

Die Bevölkerungszahlen für Österreich stammen von der Statistik Austria (Statistik Austria, 2015a). Zum durchschnittlichen **Pro-Kopf-Verbrauch** an Schuhen [kg/(EW*a)] gibt es keine Österreich-spezifischen Daten. Schätzungen des Deutschen Schuhinstituts zufolge lag der durchschnittliche Pro-Kopf-Verbrauch in Europa 2011 bei rund 5 Paar Schuhen pro Jahr (TextilWirtschaft, 2013). Der durchschnittliche Pro-Kopf-Verbrauch in Deutschland lag 2010 bei rund 4,8 Paar Schuhen (FNP, 2013), 2011 bei 5,26 Paar (TextilWirtschaft, 2013) und 2012 bei 4,7 Paar (Der Handel, 2014). Mit nur 1,61 Paar pro EinwohnerIn wurden 2011 dabei weniger Lederschuhe gekauft als Schuhe aus anderen Materialien (TextilWirtschaft, 2013).

Der deutsche bzw. europäische Pro-Kopf-Verbrauch liegt über dem weltweiten Durchschnitt von 3 Paar Schuhen pro Kopf und Jahr. Weltweite Spitzenreiter bei Schuhkonsum sind die USA mit einem Pro-Kopf-Verbrauch von 6 Paar Schuhen pro Jahr (Rausch, 2015).

Da sowohl der deutsche als auch europäische Pro-Kopf-Verbrauch geschätzt rund 5 Paar Schuhe pro Jahr betragen, wurde dieser Pro-Kopf-Verbrauch zur Berechnung der Inlandsverfügbarkeit über den Verbrauch (Methode 2) herangezogen.

4.2.3 Die Inlandsverfügbarkeit von Schuhen in Österreich (Ergebnisse)

Die Inlandsverfügbarkeit für die Kategorien „Schuhe gesamt“ sowie „Lederschuhe“ wurde jeweils als Paar / Jahr sowie Tonnen / Jahr berechnet. Während für den Außenhandelssaldo immer auf Originaldaten zurückgegriffen werden konnte, lagen Informationen über die Inlandsproduktion nur als Paar / Jahr vor und mussten in die weiteren Einheiten umgerechnet werden. Die dazu herangezogenen Umrechnungsfaktoren (Tabelle 6) wurden aus den Außenhandelsdaten der Statistik Austria (2013) abgeleitet.

Tabelle 6: Zur Berechnung der Inlandsverfügbarkeit herangezogene Umrechnungsfaktoren (abgeleitet aus der Außenhandelsstatistik von Statistik Austria, 2013)

	Umrechnungsfaktoren				
	U1	**U2**	**U3**	**U4**	**U5**
	Anteil Anzahl Paar "Leder-schuhe" an "Schuhe gesamt"	**Anteil Masse "Lederschuhe" an "Schuhe gesamt"**	**Durchschnitts-gewicht 1 Paar "Lederschuhe"**	**Durchschnitts-gewicht 1 Paar "Schuhe gesamt"**	**Durchschnitts-gewicht 1 Paar lederfreier Schuhe***
Jahr	**%**	**%**	**kg**	**kg**	**kg**
2007	32,8 %	42,6 %	0,87	0,67	0,57
2008	31,8 %	41,4 %	0,87	0,67	0,58
2009	30,8%	40,6 %	0,82	0,63	0,54
2010	30,2 %	38,8 %	0,79	0,62	0,54
2011	27,0 %	37,8 %	0,83	0,59	0,51
2012	26,3 %	36,4 %	0,83	0,60	0,52

* Lederfreie Schuhe = „Schuhe gesamt“ abzüglich „Lederschuhe“

Die Ergebnisse der Berechnung der österreichischen Inlandsverfügbarkeit für „Schuhe gesamt“ und „Lederschuhe“ mittels Grundmethode und Methode 2 für den Zeitraum 2007 bis 2012 sind in Tabelle 7 dargestellt. 2012 lag die Inlandsverfügbarkeit von „Schuhe gesamt“ bei rund 45,8 Mio. Paar bzw. 27.000 Tonnen. Das Durchschnittsgewicht eines Paar Schuhe liegt bei rund 0,6 kg (Tabelle 6). Die Inlandsverfügbarkeit von „Lederschuhen“ lag 2012 bei rund 12,0 Mio. Paar bzw. 10.000 Tonnen. Das Durchschnittsgewicht eines Paar Lederschuhe liegt bei rund 0,8 kg. „Lederschuhe“ machten 2012 einen Anteil von rund 26 % der Gesamtzahl bzw. 36 % der Gesamtmasse der „Schuhe gesamt“ aus.

Tabelle 7: Inlandsverfügbarkeit von Schuhen in Österreich 2007 bis 2012 (eig. Darstellung)

"Schuhe gesamt"

Jahr	Grundmethode (vereinfacht)			Methode 2 "Verbrauch"			Abweichung zur Grundmethode (%)
	Inlands-produktion[1] (Paar / a)	Außenhandels-saldo[2] (Paar / a)	Inlands-verfügbarkeit (Paar / a)	Einwohner-zahl[3] (EW)	Pro-Kopf-Verbrauch[4] (Paar / EW*a)	Inlands-verfügbarkeit (Paar / a)	
2007	2.560.000	39.108.128	41.668.128	8.295.189	5	41.475.945	-0,46%
2008	2.220.000	44.173.699	46.393.699	8.321.541	5	41.607.705	-10,32%
2009	1.790.000	39.801.778	41.591.778	8.341.483	5	41.707.415	0,28%
2010	1.730.000	45.399.918	47.129.918	8.361.069	5	41.805.345	-11,30%
2011	1.310.000	46.837.140	48.147.140	8.388.534	5	41.942.670	-12,89%
2012	1.470.000	44.366.026	45.836.026	8.426.311	5	42.131.555	-8,08%

Jahr	Grundmethode (vereinfacht)		
	Inlands-produktion[5] (t / a)	Außenhandels-saldo[2] (t / a)	Inlands-verfügbarkeit (t / a)
2007	1.707	26.078	27.785
2008	1.489	29.626	31.115
2009	1.120	24.910	26.031
2010	1.065	27.959	29.025
2011	778	27.805	28.583
2012	879	26.523	27.402

"Lederschuhe"

Jahr	Grundmethode (vereinfacht)			Methode 2 "Verbrauch"			Abweichung zur Grundmethode (%)
	Inlands-produktion[6] (Paar / a)	Außenhandels-saldo[2] (Paar / a)	Inlands-verfügbarkeit (Paar / a)	Einwohner-zahl[3] (EW)	Pro-Kopf-Verbrauch[4] (Paar / EW*a)	Inlands-verfügbarkeit (Paar / a)	
2007	839.440	12.823.802	13.663.242	8.295.189	1,61	13.355.254	-2,25%
2008	705.450	14.037.098	14.742.548	8.321.541	1,61	13.397.681	-9,12%
2009	552.099	12.276.263	12.828.362	8.341.483	1,61	13.429.788	4,69%
2010	522.023	13.699.318	14.221.341	8.361.069	1,61	13.461.321	-5,34%
2011	353.454	12.637.238	12.990.692	8.388.534	1,61	13.505.540	3,96%
2012	385.878	11.646.172	12.032.050	8.426.311	1,61	13.566.361	12,75%

Jahr	Grundmethode (vereinfacht)		
	Inlands-produktion[7] (t / a)	Außenhandels-saldo[2] (t / a)	Inlands-verfügbarkeit (t / a)
2007	728	11.117	11.844
2008	616	12.260	12.876
2009	455	10.109	10.563
2010	414	10.857	11.271
2011	294	10.517	10.811
2012	320	9.667	9.988

1) WKO, 2014
2) Statistik Austria, 2013
3) Statistik Austria, 2015a
4) TextilWirtschaft, 2013
5) Eig. Berechnung (Inlandsproduktion * Umrechnungsfaktor U4)
6) Eig. Berechnung (Inlandsproduktion * Umrechnungsfaktor U1)
7) Eig. Berechnung („5)“ * Umrechnungsfaktor U3)

Die Umrechnungsfaktoren sind Tabelle 6 entnommen.

Der Vergleich der Ergebnisse beider Berechnungsmethoden zeigt, dass die Ergebnisse im Wesentlichen gut übereinstimmen und maximal rund 13 % voneinander abweichen. Diese Abweichungen sind vermutlich auf unsichere und unvollständige Daten zurückzuführen. Wie zuvor schon erwähnt sind beispielsweise die private und illegale Einfuhr von Schuhen in der Berechnung nicht berücksichtigt. Des Weiteren ist ein Teil des Außenhandels in unbekannter Höhe durch die Daten der Statistik Austria nicht erfasst, da „Einfuhren und Ausfuhren“ in der EU erst ab einem Handelsvolumen von 750.000 € gemeldet werden müssen (Statistik Austria, 2015b). Bei der Berechnung der Inlandsverfügbarkeit über den Verbrauch liegt die Unsicherheit in der Abschätzung des Pro-Kopf-Verbrauchs an Schuhen pro Jahr. Aus der guten Übereinstimmung der Ergebnisse beider Berechnungsmethoden lässt sich jedoch schließen, dass ein Pro-Kopf-Verbrauch von rund 5 Paar Schuhen pro Jahr ein recht plausibler Schätzwert ist.

Trotz der oben genannten Unsicherheiten hinsichtlich Datenqualität kann die berechnete Inlandsverfügbarkeit als sinnvoller Indikator dafür herangezogen werden, in welcher Größenordnung sich die jährlich In-Verkehr gebrachte Menge an Schuhen bewegt. In weiterer Folge wird die hier berechnete Inlandsverfügbarkeit dazu herangezogen, um sie mit den in Kapitel 4.3.2 berechneten jährlichen Entsorgungsmengen für „Schuhe gesamt“ bzw. „Lederschuhe“ zu vergleichen und abzuschätzen, in welchem Verhältnis die jährlich In-Verkehr gebrachte Menge an Schuhen bzw. Lederschuhen zu der jährlich entsorgten Menge steht.

4.3 Entsorgung von Schuhen in Österreich

Die Inlandsverfügbarkeit soll die Größenordnung der In-Verkehr gebrachten Menge an Schuhe abbilden, die zu einem späteren Zeitpunkt einmal entsorgt werden. Sie kann jedoch nicht ohne weiteres mit der jährlich entsorgten Menge gleichgesetzt werden. Um von der Inlandsverfügbarkeit auf die tatsächliche jährlich entsorgte Masse an Schuhen schließen zu können, müssten zusätzliche Information über z.B. Nutzungsdauer, Reserve und Gewichtsverluste durch Verschleiß / Abrieb herangezogen werden (bvse, 2015). Eine durchschnittliche Nutzungsdauer von 3 Jahren beispielsweise würde bedeuten, dass die Inlandsverfügbarkeit von vor 3 Jahren im heurigen Jahr entsorgt wird. Zur Nutzungsdauer von Schuhen gibt es jedoch keine konkreten Zahlen. Staikos et al. (2006) geben an, dass die Nutzungsdauer von Schuhen relativ kurz ist, da sich Schuhmarkt und Fashion Trends sehr schnell ändern. Andererseits zeigen informelle Gespräche unter FreundInnen und KollegInnen, dass die Nutzungsdauer von Schuhen abhängig von der Qualität der Schuhe bis zu 10 Jahren und mehr betragen kann.

Auch bezüglich Reserve und Gewichtsverlust gibt es kaum verwertbare Informationen. Die Reserve bezeichnet jene angenommene Menge, die die VerbraucherInnen daheim lagern (bvse, 2015). Rausch (2015) schätzt die Anzahl von Schuhen im Schrank deutscher Frauen auf 17,3 Paar, von deutschen Männern auf 8,2 Paar. Der Gewichtsverlust entspricht dem Gewichtsverlust des Produkts durch Verschleiß während der Nutzungsphase (bvse, 2015). Bei Schuhen würde hier wohl am ehesten der Abrieb der Sohlen von Bedeutung sein.

Der in dieser Arbeit gewählte Zugang zur Abschätzung der jährlich entsorgten Menge an Schuhen bzw. Leder besteht aus einer Hochrechnung der Gesamtmenge auf Basis von Informationen über einzelne Teilströme.

4.3.1 Entsorgungswege für Schuhe in Österreich

Generell können ausgediente Schuhe über folgende Wege entsorgt werden:

- Restmüll
- Alttextilsammlung (Container, Mistplatz)
- Rücknahmesysteme des Schuhhandels
- „privater Re-Use“: Abgabe an Second-Hand-Läden, private Weitergabe, etc.

Die Wahl des Entsorgungswegs hängt nicht zuletzt davon ab, aus welchen Gründen die Schuhe entsorgt werden. Ein kaputter und somit nicht mehr tragbarer Schuh wird eher im Restmüll oder in Rücknahmesystemen des Schuhhandels landen, ein noch tragbarer Schuh, der aus bestimmten Gründen nicht mehr gefällt oder passt, eher in der Alttextilsammlung.

In Zusammenarbeit mit der I:Collect GmbH (I:CO) nimmt ein Teil der in Österreich tätigen Schuhhandelsketten alte Schuhe wieder retour. Bei Vögele Shoes beispielsweise wird die Schuhrückgabe mit 1 € pro Paar abgegebene Schuhe vergütet (Vögele Shoes, 2015). Weitere I:CO-Partner in Österreich sind laut Firmenhomepage Adler, H&M, Mammut, Name it, Puma, Reno und Sport 2000 (I:CO, 2015). Abgesehen von den i:co-Partnern ergab die Recherche keine weiteren Handelsketten, die alte Schuhe zurücknehmen. Laut der Werbegemeinschaft der österreichischen Schuhwirtschaft werden auch vom österreichischen Schuheinzelhandel immer wieder zeitlich beschränkte Schuhrücknahme-Aktionen organisiert (Werbeschuh, 2015).

Konkrete Zahlen gibt es für die Menge an Schuhen im Restmüll sowie die Menge an Schuhen, die über die Alttextilsammlung erfasst werden. Über die Menge an Schuhen, die über Rücknahmesysteme des Schuhhandels entsorgt bzw. dem Recycling oder Re-Use zugeführt werden, liegen keine Daten vor. Zum „privaten“ Re-Use (Privatweitergabe, Second-Hand-Shops) konnten ebenfalls keine Informationen beschafft werden. Informationen über Re-Use- und Second-Hand-Schuhe sind womöglich auch gar nicht relevant, weil sie am Ende ihrer Nutzung ebenfalls im Restmüll oder in der Alttextilsammlung landen und somit bereits in den Daten zu Schuhen im Restmüll bzw. in der Alttextilsammlung miterfasst sind. Diese Massenströme werden in der Materialflussanalyse daher nicht berücksichtigt.

4.3.1.1 Schuhe im Restmüll

In Österreich fallen im Jahr rund 1,4 Mio. Tonnen Restmüll („Gemischte Siedlungsabfälle“ 2013) an und werden durch die Müllabfuhr abgeführt (BMLFUW, 2015). Davon gelangen 63,5 % direkt in die thermische Behandlung (Müllverbrennungsanlage, MVA) und 36,5 % in die mechanisch-biologische Abfallbehandlung (MBA) als ersten Behandlungsschritt (Tabelle 8). Durch das MBA-Splitting (mechanischen Aufbereitung) wird der Gesamtinput aufgeteilt in 3,2 % sortierte Altstoffe, 24,9 % heizwertreiche Fraktion und 72,2 % heizwertarme Fraktion (Rotte-Input; Input zur

biotechnischen Behandlung). Die heizwertreiche Fraktion gelangt in die thermische Behandlung. Somit werden vom gesamten Aufkommen an gemischten Siedlungsabfällen 72,6 % thermisch und 26,3 % biotechnisch behandelt. Die (festen) Rückstände aus biotechnischer und thermischer Behandlung werden deponiert (BMLFUW, 2015).

Tabelle 8: Massenströme und Transferkoeffizienten für Restmüll („Gemischte Siedlungsabfälle“, 2013) (BMLFUW, 2015)

Massenströme	**Transferkoeffizienten**		
	Masse in Tonnen (2013) [gerundet]	in % (Basis = M 0) [gerundet]	in % (Basis = M 2) [gerundet]
M 0 Gemischte Siedlungsabfälle	**1.421.300**	**100,0%**	
M 1 Thermische Behandlung (Gesamtinput)	**1.032.000**	**72,6%**	-
M 1.1 "unbehandelter gemischter Siedlungsabfall direkt in die MVA"	903.000	63,5%	-
M 1.2 "heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting"	129.000	9,1%	-
M 2 Mechanisch-biologische Abfallbehandlung ("MBA") (Gesamtinput)	**518.300**	**36,5%**	**100,0%**
M 2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechanischen Aufbereitung von Siedlungsabfällen (Splitting)	16.000	1,1%	3,1%
M 2.2 Heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting	129.000	9,1%	24,9%
M 2.3.Heizwertarme Fraktion (Rotteinput; Input zur biotechnischen Behandlung)	374.000	26,3%	72,2%

Der Anteil der Schuhe im Restmüll beträgt in Österreich im Mittel rund 1,8 Gew.-%. Als Berechnungsgrundlage stehen die Ergebnisse von fünf Sortieranalysen zur Verfügung, bei denen Schuhe als eigene Fraktion der Restmüllzusammensetzung ausgewiesen wurden (Tabelle 9). Die Schwankungsbreite der einzelnen Stichprobenmittelwerte reicht von 0 % bis 20 %. Diese Schwankungen ergeben sich daraus, dass Schuhe in einem Haushalt nicht regelmäßig als Abfall anfallen, sondern aus bestimmten Gründen entsorgt werden, z.B. weil sie kaputt sind oder zu Hause ausgemistet wird. Im Vergleich ist der Anteil von Schuhen im Restmüll in Wien deutlich niedriger als in den Bundesländern. Dies könnte dadurch bedingt sein, dass die Dichte an Altkleider-Containern in Wien höher ist als in den Bundesländern und daher mehr alte Kleidung in den Sammelcontainern caritativer Organisationen landet. Laut Gordon (2013) stehen im Wiener Stadtgebiet mehr als 2.000 Sammelcontainer. In beispielsweise der Steiermark gibt es dagegen landesweit nur rund 1.500 Container (Kleine Zeitung, 2013).

Tabelle 9: Anteil der Schuhe im Restmüll - Zusammenfassung der Datengrundlage (eig. Darstellung)

Restmüllsortier-analyse	Anteil Schuhe im Restmüll [Gew.-%]	Quelle
Oberösterreich 2004	1,1	Taibon et al., 2004a
Steiermark 2003	2,5	berechnet aus den einzelnen Stichproben-mittelwerte aus Taibon et al. (2004b)
Steiermark 2008	2,2	berechnet aus den einzelnen Stichproben-mittelwerte aus Vogel et al. (2009)
Steiermark 2013	2,6	IUT und SDAG, 2014
Wien 2009	0,6	MA 48, 2014
Mittelwert	**1,8**	

4.3.1.2 Schuhe in der Alttextilsammlung

Die Akteure am Markt für Alttextilien umfassen gewerbliche Unternehmen (Sammlung und Sortierung), karitative/gemeinnützige Organisationen (z.B. Containersammlung, Sacksammlung) und kommunale Akteure (z.B. Sammlung im Altstoffsammelzentrum). Gemeinnützige und kommunale Akteure sortieren die gesammelte Ware in der Regel nicht selbst, sondern geben sie an Sortierfachbetriebe weiter. Zusätzlich können Alttextilien noch von illegalen Sammlern[14] gesammelt werden. Seit mehreren Jahren besteht auch die Möglichkeit alte Bekleidung und alte Schuhen bei Mode- und Schuhgeschäften gegen Einkaufsgutscheine einzutauschen (bvse, 2015). Die über die Alttextilsammlung erfassten Altkleider, Schuhe und sonstigen Textilien werden in einer Sortieranlage in verschiedene Fraktionen (z.B. Schuhe, T-Shirts, Hosen, Jacken usw.) unterschiedlicher Qualitäten getrennt. Nicht mehr tragbare Kleidung bzw. Schuhe werden zum Recycling bzw. zur Entsorgung aussortiert (Gordon, 2013).

Das Altkleideraufkommen von Österreich beträgt rund 80.000 Tonnen pro Jahr (ÖPULA, 2016). Die Zusammensetzung der österreichischen Alttextilien ist nicht bekannt. Der europaweit größte Sortierbetrieb für Alttextilien in Wolfen (Deutschland) gibt an, dass Schuhe etwa 7 Gew.-% der Alttextilien ausmachen. 75 % davon sind noch tragbar und werden weiterverkauft (SOEX, 2015). Die besseren Qualitäten werden nach Osteuropa verkauft („Cremeware“), die minderen Qualitäten nach Afrika (Gordon, 2013). 25 % der sortierten Schuhe sind nicht mehr tragbar und werden entsorgt (SOEX, 2015).

4.3.2 Hochrechnung der Entsorgungsmengen für Schuhe in Österreich

Die aus den Informationen über Schuhe in Restmüll und Alttextilsammlung hochgerechneten Entsorgungsmengen für „Schuhe gesamt“ bzw. „Lederschuhe“ in Österreich sind in Tabelle 10 dargestellt. Die Berechnungsbasis für die über den Restmüll erfasste Menge an Schuhen ist das Aufkommen an gemischten Siedlungsabfällen im Jahr 2013 von rund 1,4 Mio. Tonnen (BMLFUW, 2015). Die

[14] Im Gegensatz zu offiziellen karitativen und kommunalen Sammlern besitzen illegale Sammler keine rechtliche Befugnis zur Abfallsammlung und erbringen daher auch keine Nachweise darüber, ob und wie die Alttextilien verwertet bzw. entsorgt werden (bvse, 2015).

Grundlage zur Berechnung der über die Alttextilsammlung erfassten Schuhe ist das Alttextilaufkommen von Österreich von rund 80.000 Tonnen pro Jahr (ÖPULA, 2016). Zur Darstellung der möglichen Schwankungsbreite der Entsorgungsmengen wurden zwei Szenarien berechnet. Das sogenannte „Status-Quo-Szenario“ basiert auf dem durchschnittlichen Anteil von Schuhen im Restmüll (1,8 %, Tabelle 9) und bildet jene Entsorgungsmengen ab, die derzeit am wahrscheinlichsten sind. Das „Minimum-Szenario“ soll die Situation darstellen, bei der sich durch eine österreichweite Forcierung der Alttextilsammlung der Anteil von Schuhen im Restmüll reduziert. Für die Berechnung wird von 0,6 % Schuhen im Restmüll ausgegangen. Dieser Anteil entspricht dem Anteil an Schuhen im Restmüll in Wien und ist vermutlich durch die hohe Dichte an caritativen Alttextil-Sammelcontainern bedingt. Die übrigen Parameter zur Hochrechnung der Entsorgungsmengen sind bei beiden Szenarien gleich.

Beim „Status-Quo-Szenario“ werden über die Entsorgungswege Restmüll und Alttextilsammlung jährlich rund 31.000 Tonnen bzw. rund 52,4 Mio. Paar Schuhe entsorgt. Allein die Lederschuhe machen dabei rund 11.000 Tonnen bzw. rund 13,7 Mio. Paar aus. Beim „Minimum-Szenario“ beträgt die hochgerechnete Entsorgungsmenge jährlich rund 14.000 Tonnen bzw. rund 23,6 Mio. Paar Schuhe. Die Lederschuhe machen rund 5.000 Tonnen bzw. rund 6,2 Mio. Paar aus. Bei beiden Szenarien werden die nicht mehr gebrauchten bzw. gewünschten Schuhe mehrheitlich über den Restmüll entsorgt.

Tabelle 10: Hochrechnung der Entsorgungsmengen für „Schuhe gesamt“ sowie „Lederschuhe“ in Österreich (eig. Darstellung)

Entsorgungsweg	**Aufkommen in Tonnen [gerundet]**	**Anteil Schuhe [%]**	**Masse der "Schuhe gesamt" [Tonnen]**	**Anzahl "Schuhe gesamt"[5)] [Paar]**	**Masse der "Lederschuhe"[5)] [Tonnen]**	**Anzahl "Lederschuhe"[5)] [Paar]**
Status-Quo-Szenario						
Restmüll	1.421.300[1)]	1,8%[3)]	25.713	43.011.681	9.372	11.290.654
Alttextilsammlung	80.000[2)]	7,0%[4)]	5.600	9.367.367	2.041	2.458.953
Gesamt			**31.313**	**52.379.047**	**11.413**	**13.749.606**
Minimum-Szenario						
Restmüll	1.421.300[1)]	0,6%[3)]	8.528	14.264.827	3.108	3.744.546
Alttextilsammlung	80.000[2)]	7,0%[4)]	5.600	9.367.367	2.041	2.458.953
Gesamt			**14.128**	**23.632.193**	**5.149**	**6.203.499**

Verteilung der Entsorgungswege:

Entsorgungsweg	Status-Quo-Szenario	Minimum-Szenario
Restmüll	82 %	60 %
Alttextilsammlung	18 %	40 %

Quellen:

1) „Gemischte Siedlungsabfälle 2013“ (BMLFUW, 2015)
2) ÖPULA, 2016
3) Tabelle 9
4) SOEX, 2015
5) Umrechnungsfaktoren abgeleitet aus Statistik Austria (2013),Tabelle 6

Der Vergleich der hochgerechneten Entsorgungsmengen mit der Inlandsverfügbarkeit zeigt, dass die Inlandsverfügbarkeit mit den hochgerechneten Entsorgungsmengen des „Status-Quo-Szenario“ sehr gut übereinstimmt (Tabelle 11). Da nicht nur hochgerechnete Entsorgungsmenge und Inlandsverfügbarkeit zusammen passen, sondern auch die Ergebnisse der beiden Methoden, mit der die Inlandsverfügbarkeit berechnet worden ist, sehr gut übereinstimmen, ist anzunehmen, dass die Größenordnung von rund 30.000 Tonnen entsorgter „Schuhe gesamt“ bzw. rund 10.000 Tonnen entsorgter „Lederschuhe“ eine plausible Annäherung an die derzeit realen Entsorgungsmengen darstellt.

Tabelle 11: Vergleich der Inlandsverfügbarkeit von Schuhen (2007 bis 2012) mit den hochgerechneten Entsorgungsmengen für Österreich (eig. Darstellung)

	Inlandsverfügbarkeit*		**Entsorgungsmenge****			
			Status-Quo-Szenario		**Minimum-Szenario**	
Jahr	**„Schuhe gesamt“ [t / a]**	**„Leder-schuhe [t / a]“**	**Schuhe gesamt“ [t / a]**	**„Leder-schuhe [t / a]“**	**Schuhe gesamt“ [t / a]**	**„Leder-schuhe [t / a]“**
2007	27.785	11.844				
2008	31.115	12.876				
2009	26.031	10.563				
2010	29.025	11.271				
2011	28.583	10.811				
2012	27.402	9.988				
2013			31.313	11.413	14.128	5.149

Anmerkung:
*) Inlandsverfügbarkeit berechnet nach der vereinfachten Grundmethode (Tabelle 7)
**) Hochrechnung der Entsorgungsmengen (Tabelle 10)

Ohne die Nutzungsdauer von Schuhen zu beachten, zeigen die Ergebnisse für Inlandsverfügbarkeit und Entsorgungsmengen, dass die jährlich entsorgte Menge an Schuhen (t/a) je nach Szenario-Annahmen 50 % (Minimum-Szenario) bis 100 % (Status-Quo-Szenario) der jährlich in Verkehr gebrachten Menge an Schuhen (t/a) entspricht. Anders ausgedrückt werden für jedes Paar Schuhe, das entsorgt wird, 1 bis 2 Paar neue gekauft bzw. pro gekauftes Paar Schuhe 0,5 bis 1 Paar Schuhe entsorgt.

4.3.3 Entsorgungspraxis für das Beispielprodukt „Lederschuhe“

Auf Basis der Informationen über Entsorgungsmengen, Entsorgungswege und Anteile der Schuhe im Restmüll bzw. in der Alttextilsammlung wurde mittels Materialflussanalyse (MFA) ein **Entsorgungsszenario für Lederschuhe** entwickelt. Dieses bildet in vereinfachter Weise ab, welche Wege entsorgte Lederschuhe in der Abfallwirtschaft gehen und in welcher Art von Abfallbehandlungsanlage sie behandelt werden. Die Grundlagen der MFA sind in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Entsprechend der hochgerechneten Entsorgungsmengen wird das Entsorgungsszenario sowohl als „Status-Quo-Szenario“ (Abbildung 4) als auch „Minimum-Szenario“ (Abbildung 5)

dargestellt. Diese beiden Varianten unterscheiden sich nur beim Import ins System sowie in der anteilsmäßigen Verteilung der Lederschuhe auf die Entsorgungswege Restmüll und Alttextilsammlung. Die restlichen Systemparameter und Transferkoeffizienten sind gleich.

4.3.3.1 Beschreibung der Systemkomponenten des Entsorgungsszenarios

Die im Entsorgungsszenario dargestellten Materialflüsse bilden das **Gut** „Lederschuhe“ ab und haben die Einheit Tonnen pro Jahr. Den **Import** ins System bildet die hochgerechnete Entsorgungsmenge für Lederschuhe in Österreich (Tabelle 10). Es handelt sich dabei um jene Lederschuhe, die über Restmüll und Alttextilsammlung erfasst werden. **Exporte** aus dem System bilden jene Lederschuhe, die nach der Sortierung der Alltextilien als noch tragbare Schuhe weiterverkauft werden. Die der Berechnung der Materialflüsse im System zugrunde liegenden **Transferkoeffizienten** sind in Tabelle 12 aufgelistet. Die in dieser Übersicht enthaltenen „Chrom-spezifischen“ Transferkoeffizienten sind erst in Kapitel 4.3.4 relevant. Der Großteil der Transferkoeffizienten (TK) konnte direkt aus der Literatur entnommen bzw. aus Literaturangaben berechnet werden. Zur Bestimmung der TK für Schuhe im Prozess „MBA-Splitting“ mussten eigene Annahmen getroffen werden. Wikipedia lieferte zwar den Hinweis, dass Schuhe im MBA-Splitting in der heizwertreichen Fraktion landen (N.N., 2016), belastbarere Informationen darüber, ob Schuhe im Zuge der mechanischen Restmüllaufbereitung in die heizwertreiche Grobfraktion (= Input in die thermische Behandlung) oder die heizwertarme Feinfraktion (= Input in die biotechnische Behandlung) gelangen, fehlten jedoch.

Zur Entscheidungsfindung wurde daher auf Ergebnisse einer Untersuchung der Wiener Restmüll-Splitting-Anlage sowie auf die mündliche Auskunft eines MBA-Experten zurückgegriffen. In der Restmüll-Splitting-Anlage Wien landen Schuhe in der heizwertreichen Fraktion 50 - 250 mm, welche als Ersatzbrennstoff verwendet wird (Denner and Kügler, 2006). Laut Einschätzung des MBA-Experten (Binner, 2016) gelangen Schuhe aufgrund ihrer Stückgröße beim MBA-Splitting vermutlich überwiegend in die heizwertreiche Fraktion. Da MBA-Anlagen in Österreich das Inputmaterial zwischen 10 mm und 160 mm absieben, kann es jedoch vorkommen, dass in manchen Anlagen kleinere Schuhe (z.B. Kinderschuhe) in der heizwertarmen Fraktion landen, die biotechnisch behandelt wird („Rottefraktion“). Schuhe werden im Verlauf der Rotte nicht abgebaut (Binner, 2016). Am Ende der Rotte wird das Rottegut erneut fein abgesiebt (nach Neubauer und Öhlinger (2006) je nach Anlage auf 10 bis 40 mm) und wieder eine heizwertreiche Grobfraktion (Siebüberlauf) abgetrennt, die in die thermische Behandlung gelangt. Die Feinfraktion (Siebdurchgang) wird auf Massenabfalldeponien abgelagert. Schuhe landen aufgrund ihrer Stückgröße beim Absieben des Rotteguts in der heizwertreichen Fraktion und nicht auf einer Massenabfalldeponie (Binner, 2016). Ob Schuhe bei der mechanischen Restmüllaufbereitung (Splitting) in die heizwertarme Fraktion (Rotte-Input) oder in die heizwertreiche Fraktion gelangen, hängt folglich primär von der Größe des Schuhes ab sowie von den Maschenweiten der in den jeweiligen MBA-Anlagen eingesetzten Sieben.

Tabelle 12: Transferkoeffizienten der Materialflussanalyse (eig. Darstellung)

Flussname	Transfer-koeffizienten Entsorgungsweg [%]	„Stochastische“ Transfer-koeffizienten[2)] [%]	Chrom-spezifische Transfer-koeffizienten [%]	Produkt-spezifische Transfer-koeffizienten [%]	Quelle
F 1 Subsystem Sammlung und Behandlung von Restmüll	82 %[1)]				eigene Berechnung
F 1.1 MVA		63,5 %			BMLFUW (2015)
F 1.1.1 Deponierung von Schlacke / Schlacke zur Deponierung			92,0 %		Belevi und Moench (2000)
F 1.1.2 Deponierung von Flugasche			1,6 %		Belevi und Moench (2000)
F 1.1.3 Deponierung von Rückständen der Rauchgasreinigung			6,1 %		Belevi und Moench (2000)
F 1.1.4 Luftseitige diffuse Emissionen ("Verluste")			< 0,3 %		Belevi und Moench (2000)
F 1.2 MBA (Splitting)		36,5 %			BMLFUW (2015)
F 1.2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechanischen Aufbereitung von Abfällen (Splitting)				0,0 %	eig. Annahme
F 1.2.2 heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting				100,0 %	eig. Annahme
F 1.2.3 heizwertarme Fraktion aus dem Splitting (Rotteinput, biotechnische Behandlung)				0,0 %	eig. Annahme
F 1.2.3.1 Massenverlust durch biologischen Abbau ("Rotteverlust")			0,0 %		Skutan und Brunner (2005)
F 1.2.3.2 Deponierung von Reststoffen aus der biotechnischen Behandlung ("Rotterest")			100,0 %		Skutan und Brunner (2005)
F 2 Subsystem Altkleidersammlung	18 %[1)]				eigene Berechnung
F 2.1 noch tragbare Schuhe (Weiterverkauf)		75,0 %			SOEX (2015)
F 2.2 nicht mehr tragbare Schuhe (Entsorgung)		25,0 %			SOEX (2015)

Legende

Eigene Berechnungen bzw. Hochrechnungen (Anteil der Entsorgungswege)

Eigene produktspezifische Annahmen (aus Literatur mit ähnlicher Fragestellung abgeleitet)

Chrom-spezifische Annahmen basierend auf publizierten Studien (Experimente etc.)

Annahmen basieren auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme (stochastischer Ansatz, nicht Chrom-spezifisch)

1) Beim „Minimum-Szenario“ sind die Anteile der Entsorgungswege 60 % Restmüll und 40 % Alttextilsammlung. Die restlichen Transferkoeffizienten sind in beiden Szenarien gleich.

2) Transferkoeffizienten der Massenströme Restmüll sowie Schuhe in der Altkleidersammlung

Aufgrund der Informationen von Binner (2016) sowie Denner und Kügler (2006) wurde für das Entsorgungsszenario vereinfachend angenommen, dass 100 % der Schuhe, die in den Prozess „MBA-Splitting“ gelangen, in die heizwertreiche Fraktion transferiert werden. Grund für die vereinfachte Darstellung ist u.a., dass - obwohl in verschiedenen Prozessschritten abgetrennt - alle Schuhe schlussendlich in der heizwertreichen Fraktion und damit in der thermischen Behandlung landen. Des Weiteren ist die Größenverteilung der entsorgten Schuhe unbekannt. Diese wäre jedoch nötig um abschätzen zu können, welcher Anteil der Schuhe klein genug ist, um in die biotechnische Behandlung zu gelangen.

4.3.3.2 Beschreibung der Ergebnisse der Entsorgungsszenarien

Im „Status-Quo-Szenario“ (Abbildung 4) werden in Österreich jährlich 11.413 Tonnen Lederschuhe entsorgt (Import ins System). 18 % der Schuhe werden über die Alttextilsammlung erfasst, 82 % über den Restmüll. 1.514 Tonnen pro Jahr bzw. 13,5 % des Imports werden als noch tragbare Schuhe weiterverkauft und bilden die Exporte aus dem System. Die im Abfallwirtschaftssystem verbleibenden Schuhe (9.873 Tonnen bzw. 86,5 % des Imports) werden thermisch behandelt. In die thermische Behandlung gelangen die Schuhe zum einen durch die Entsorgung nicht mehr tragbarer Schuhe, die bei der Alttextilsortierung anfallen, sowie über jenen Restmüll, der nach der Sammlung direkt in die MVA transportiert wird. Zum anderen gelangen Schuhe, die über die Restmüllabfuhr als ersten Behandlungsschritt im MBA-Splitting landen, über die heizwertreiche Fraktion schlussendlich auch in die thermische Behandlung.

Im „Minimum-Szenario“ (Abbildung 5) werden in Österreich jährlich 5.149 Tonnen Lederschuhe entsorgt (Import ins System). 40 % der Schuhe werden über die Alttextilsammlung erfasst, 60 % über den Restmüll. 1.545 Tonnen pro Jahr bzw. 30,0 % des Imports werden als noch tragbare Schuhe weiterverkauft und bilden die Exporte aus dem System. Die im Abfallwirtschaftssystem verbleibenden Schuhe (3.605 Tonnen bzw. 70,0 % des Imports) werden thermisch behandelt. In die thermische Behandlung gelangen die Schuhe zum einen durch die Entsorgung nicht mehr tragbarer Schuhe, die bei der Alttextilsortierung anfallen, sowie über jenen Restmüll, der nach der Sammlung direkt in die MVA transportiert wird. Zum anderen gelangen Schuhe, die über die Restmüllabfuhr als ersten Behandlungsschritt im MBA-Splitting landen, über die heizwertreiche Fraktion schlussendlich auch in die thermische Behandlung.

Die hinter den in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellten Entsorgungsszenarien stehenden Berechnungen befinden sich in Anhang C.

In der in Abbildung 4 und Abbildung 5 dargestellten Analyse werden die Outputs aus den Prozessen „Thermische Behandlung“ sowie „MBA biotechnische Behandlung“ nicht berücksichtigt, da unbekannt ist, wie viel % der Masse eines Lederschuhs nach der thermischen bzw. biotechnischen Behandlung als Output verbleiben würde. Die als Lagerzuwachs ausgewiesenen Tonnen Lederschuhe pro Jahr (z.B. rd. 9.873 t / a in Abbildung 4) entsprechen der Masse an Lederschuhen, die jährlich in diesen Behandlungsprozess gelangt.

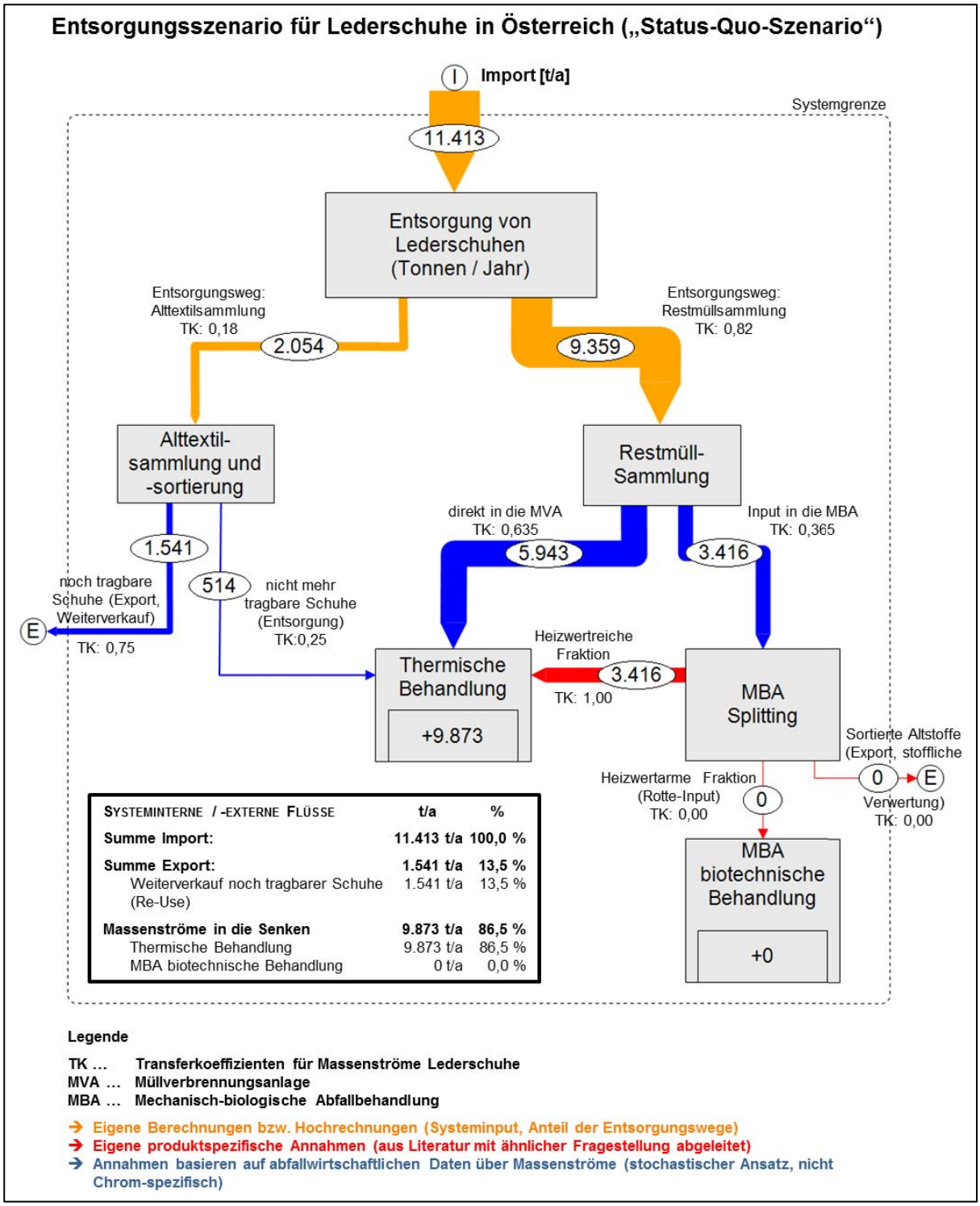

Abbildung 4: Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich („Status-Quo-Szenario“) (eig. Darstellung)

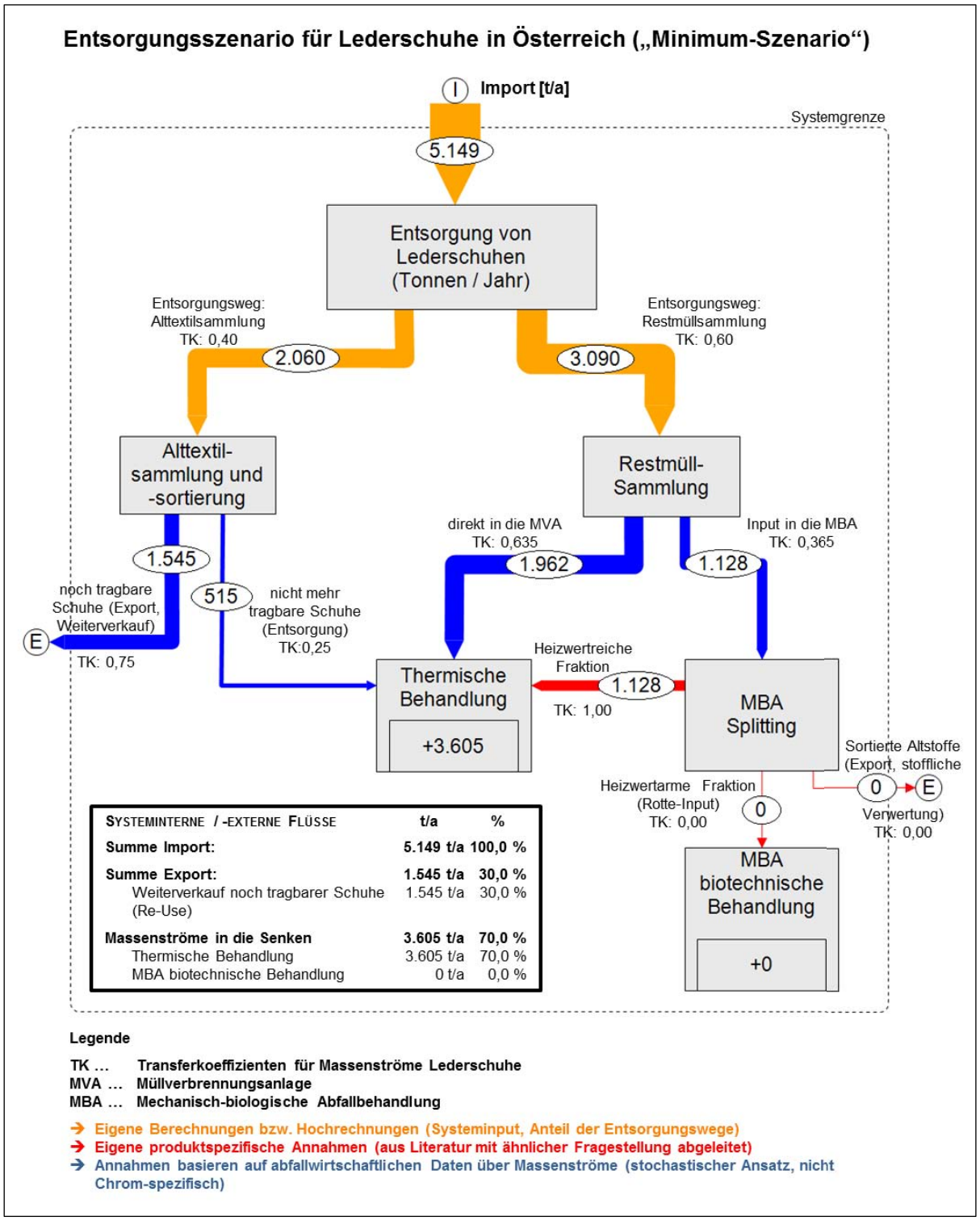

Abbildung 5: Entsorgungsszenario für Lederschuhen in Österreich („Minimum-Szenario“) (eig. Darstellung)

4.3.4 Chromfrachten[15] in der österreichischen Abfallwirtschaft durch die Entsorgung von Lederschuhen

In einer weiteren Materialflussanalyse wurden die jährlichen Chromflüsse durch die Entsorgung von chromhaltigen Lederschuhen im österreichischen Abfallwirtschaftssystem abgeschätzt („MFA Chromfracht“). Analog zum Entsorgungsszenario für Lederschuhe (Kapitel 4.3.3) wurden auch für die Chromfrachten ein „Status-Quo-Szenario“ sowie ein „Minimum-Szenario“ berechnet. Die beiden Varianten unterscheiden sich nur beim Import ins System sowie in der anteilsmäßigen Verteilung der Lederschuhe auf die Entsorgungswege Restmüll und Alttextilsammlung. Die restlichen Systemparameter und Transferkoeffizienten sind gleich.

4.3.4.1 Beschreibung der Systemkomponenten („MFA Chromfracht“)

Die in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellten **Material**flüsse bilden das **Chrom** ab, das in den entsorgten Lederschuhen enthalten ist (Einheit: Tonnen pro Jahr). Dabei handelt es sich um „Gesamtchrom“, welches Chrom unabhängig seiner Wertigkeit erfasst. Die Berechnung des Chrom-**Import**s, der durch die Entsorgung von Lederschuhen ins betrachtete System (Abfallwirtschaft) gelangt, ist in Tabelle 13 dargestellt. Die **Export**e aus dem System setzen sich aus Exporten zur stofflichen Verwertung sowie aus Chrom-Verlusten im Zuge der Abfallbehandlung zusammen. Zusätzlich zu den im Entsorgungsszenario für Lederschuhe verwendeten **Transferkoeffizienten** werden für die Darstellung der Chromfrachten noch ausschließlich literaturbasierte Chrom-spezifische Transferkoeffizienten benötigt (Tabelle 12).

Zur Beschreibung des Verhaltens von Chrom in der MBA standen österreichspezifische Daten von Skutan und Brunner (2005) zur Verfügung. Zur Beschreibung des Verhaltens von Chrom in der thermischen Behandlung wurden beispielhaft Transferkoeffizienten für Chrom bei der Verbrennung von Abfällen aus Schweizer Haushalten (Belevi und Moench, 2000) herangezogen. Da diese Transferkoeffizienten anlagenspezifisch sind, können österreichische MVAs leicht abweichende Transferkoeffizienten für Flugasche und Filterkuchen aufweisen. Der in der Materialflussdarstellung als „thermische Behandlung“ bezeichnete Prozess umfasst jedoch mehr als die klassische Müllverbrennung. Die aus der MBA abgetrennte heizwertreiche Fraktion beispielsweise wird in der Regel in Anlagen verbrannt, die für Brennstoffe mit höherem Heizwert konzipiert sind (z.B. Wirbelschichtöfen). Transferkoeffizienten, die alle Varianten der thermischen Abfallbehandlung umfassen, standen jedoch nicht zur Verfügung. Da die Verteilung von Chrom auf die jeweiligen festen Verbrennungsrückstände u.a. von Anlagentyp, Art der Rauchgasreinigung und eingesetztem Brennstoff abhängt, können die Transferkoeffizienten in die diversen festen Verbrennungsrückstände je nach Art der thermischen Behandlung variieren. Die Freisetzung von Chrom an die Umwelt ist jedoch unabhängig von Art der Feuerungsanlage sehr gering, da Chrom nach Paoletti (2002) aufgrund seines lithophilen Charakters fast ausschließlich in den festen Verbrennungsrückständen zu finden. Für Müllverbrennungsanlagen wird der Transferkoeffizient für Chrom ins Reingas (= Freisetzung an die Umwelt) beispielsweise mit 0,003 angeben (Belevi und Moench, 2000), für österreichische Anlagen zur thermischen Behandlung von Abfällen und Reststoffen in der Zellstoff-,

[15] „Fracht“ = transportierte Stoffmasse pro Zeiteinheit

Papier-, Span- und Faserplattenindustrie mit 0,001 (Boubela et al. 2004), für Zementwerke mit 0,*000*24 (Zeschmar-Lahl, 2001) bzw. 0,*000*005 (Braun, 2001) sowie für Sonderabfallverbrennungsanlagen mit 0,*000*000*033* (Zeschmar-Lahl, 2001).

4.3.4.2 Berechnung des Chrom-Imports in das System („MFA Chromfracht“)

Der jährliche Chrom-Import in System beträgt rund 115 Tonnen beim Status-Quo-Szenario bzw. rund 52 Tonnen beim Minimum-Szenario. Die zur Berechnung des Imports herangezogenen Daten sind in Tabelle 13 zusammengefasst. Im Anschluss an die Tabelle werden die einzelnen Komponenten der Berechnung näher erläutert.

Tabelle 13: Berechnung des Chrom-Imports ins österreichische Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von chromhaltigen Lederschuhen (eig. Darstellung)

	Szenario			
Zusammensetzung Chrom-Import	**Min.**	**Status-Quo**	**Einheit**	**Quelle**
1) Masse der jährlich entsorgten Lederschuhe	5.149	11.413	t/a	eig. Berechnung, Tabelle 10
2) Anteil der Lederschuhe mit potenziell chromgegerbten Bestandteilen (= Schuhe mit Lederoberteil) an der Gesamtheit der Lederschuhe	99,0		Gew.-%	Statistik Austria, 2013
3) Anteil der Chromgerbung bei Schuhoberleder	95,0		%	Rausch (2015)
4) Anteil des Leders an der Masse eines Lederschuhs	43,0		Gew.-%	unveröffentlichte Daten (ABF-BOKU, 2014)
5) Chromkonzentration im Leder	2,5		Gew.-%	eig. Annahme, basierend auf Tabelle 26
Chrom-Import durch die Lederschuhentsorgung	**52,1**	**115,4**	**t/a**	

Ad 2) Anteil der Lederschuhe mit potenziell chromgegerbten Bestandteilen

Bei Lederschuhen können Schuhoberteil und/oder Schuhsohle aus Leder sein. Chrom ist in der Regel nur im Lederoberteil enthalten, da für Schuhoberleder hauptsächlich chromgegerbtes Leder eingesetzt wird, während Schuhsohlen meist aus vegetabil gegerbtem Leder bestehen (Tatàno et al., 2012). Im Vergleich zu chromgegerbtem Leder ist der Chromgehalt von vegetabil gegerbtem Leder verschwindend gering (10.000 - 30.000 mg / kg TM bzw. 5 - 40 mg / kg TM). Eine genauere Beschreibung der Chromgehalte von Leder verschiedener Gerbart befindet sich in Kapitel 4.1.1.

Bei der MFA wird aufgrund der sehr geringen Chromgehalte von vegetabil gegerbtem Leder davon ausgegangen, dass Schuhe, die nur eine Ledersohle enthalten, keine signifikante Menge Chrom ins System einbringen. Der „*Anteil der Lederschuhe mit potenziell chromgegerbten Bestandteilen*“ entspricht somit dem Anteil der Lederschuhe, die ein Oberteil aus Leder besitzen, an der Gesamtheit der Lederschuhe. Aus den Außenhandelsdaten der Statistik Austria (2013) geht hervor, dass rund 99 % der Schuhe mit Lederbestandteilen („Lederschuhe“) ein Oberteil aus

Leder besitzen. Nur etwa 1 % der Schuhe hat ausschließlich eine Ledersohle (Anhang B).

Ad 3) Anteil der Chromgerbung bei Schuhoberleder

95 % des zur Schuhherstellung eingesetzten Schuhoberleders ist chromgegerbt (Rausch, 2015).

Ad 4) Anteil des Leders an der Masse eines Lederschuhs

Literaturangaben zur durchschnittlichen Materialzusammensetzung eines Lederschuhs waren nicht verfügbar. Bezüglich des Anteils von Leder an der Gesamtmasse eines Lederschuhs wird daher auf Daten des Instituts für Abfallwirtschaft der Universität für Bodenkultur, Wien (ABF-BOKU, 2014) zurückgegriffen, die im Rahmen eines anderen Projekts erhoben wurden. Für besagtes Projekt wurden die einzelnen Komponenten eines Lederschuhs für Erwachsene sowie von drei Lederschuhen gleichen Modells für Kinder verwogen. Die Massenanteile des Leders lagen bei rund 39 % bis 48 % mit einem Mittelwert von rund 43 %. Dieser wird für die Berechnung der Inputmenge herangezogen.

Ad 5) Chromkonzentration im Leder

Die zur Berechnung herangezogene Chromkonzentration von chromgegerbtem Leder basiert auf den Ergebnissen der im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Analyse der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden. Die ermittelten Chromgehalte der untersuchten Lederproben sind Anhang D dargestellt. Das in den Laborversuchen eingesetzte chromgegerbte Leder weist einen Chromgehalt von rund 20.000 bis 30.000 mg / kg TM und damit bis zu 3 Gew.-% Chrom auf. Dieser Konzentrationsbereich deckt sich mit Angaben aus der Literatur, in der der Chromgehalt von chromgegerbtem Leder mit rund 1 bis 3 % angegeben wird (Zeiner et al., 2006, Ozgunay et al., 2007, Nogueira et al., 2010, Danish EPA, 2011, Zeiner et al., 2011). Der Mittelwert der eigenen Analyseergebnisse liegt bei einem Chromgehalt von etwa 2,5 %. Dieser Wert wird zur Berechnung der Inputmenge herangezogen.

4.3.4.3 Beschreibung der Ergebnisse („MFA Chromfracht“)

Die durch die MFA ermittelten Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen sind in Abbildung 6 („Status-Quo-Szenario“) und Abbildung 7 („Minimum-Szenario“) dargestellt. Die dahinter stehenden Berechnungen befinden sich als Tabellen in Anhang C.

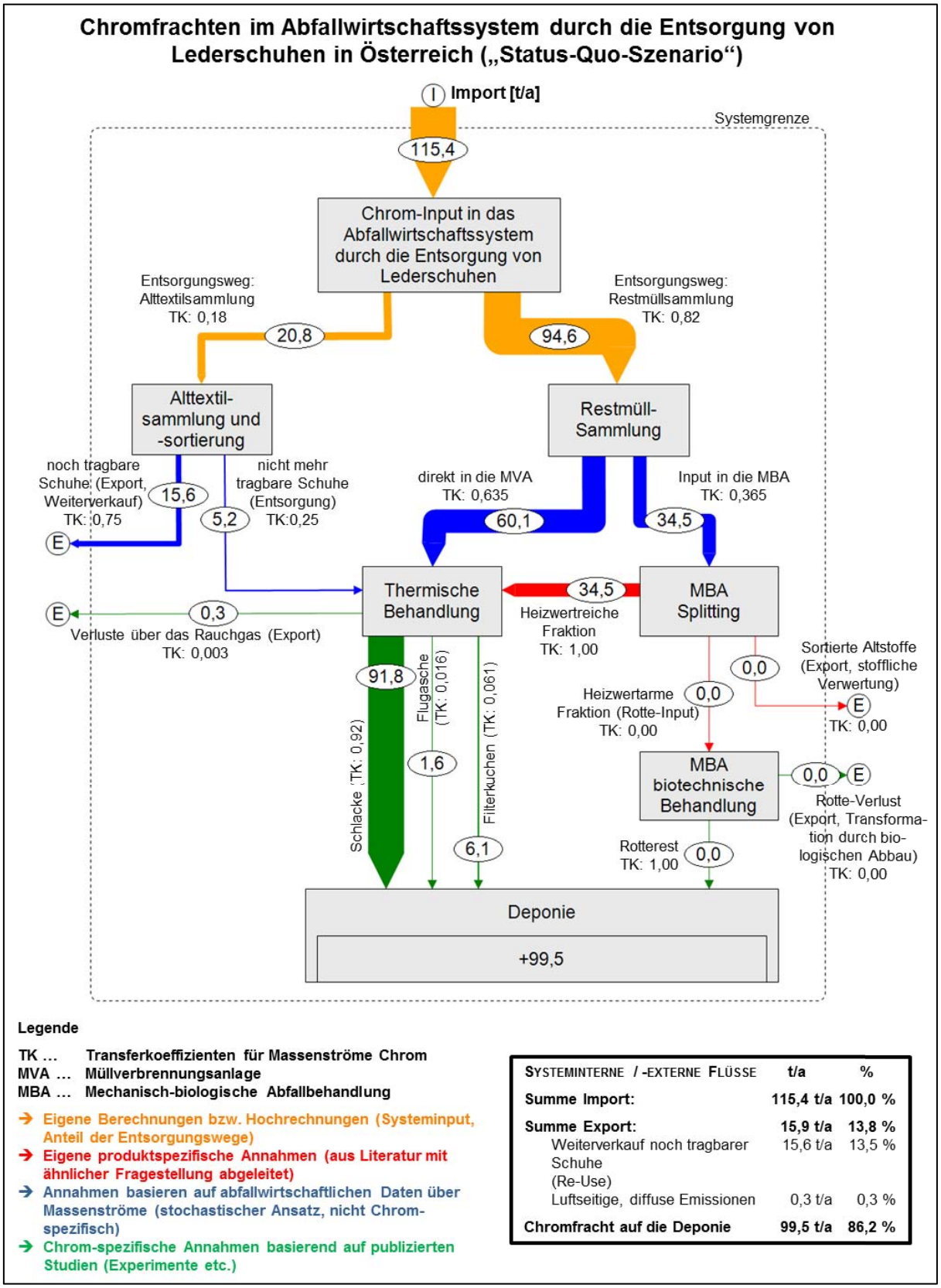

Abbildung 6: Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich („Status-Quo-Szenario“) (eig. Darstellung)

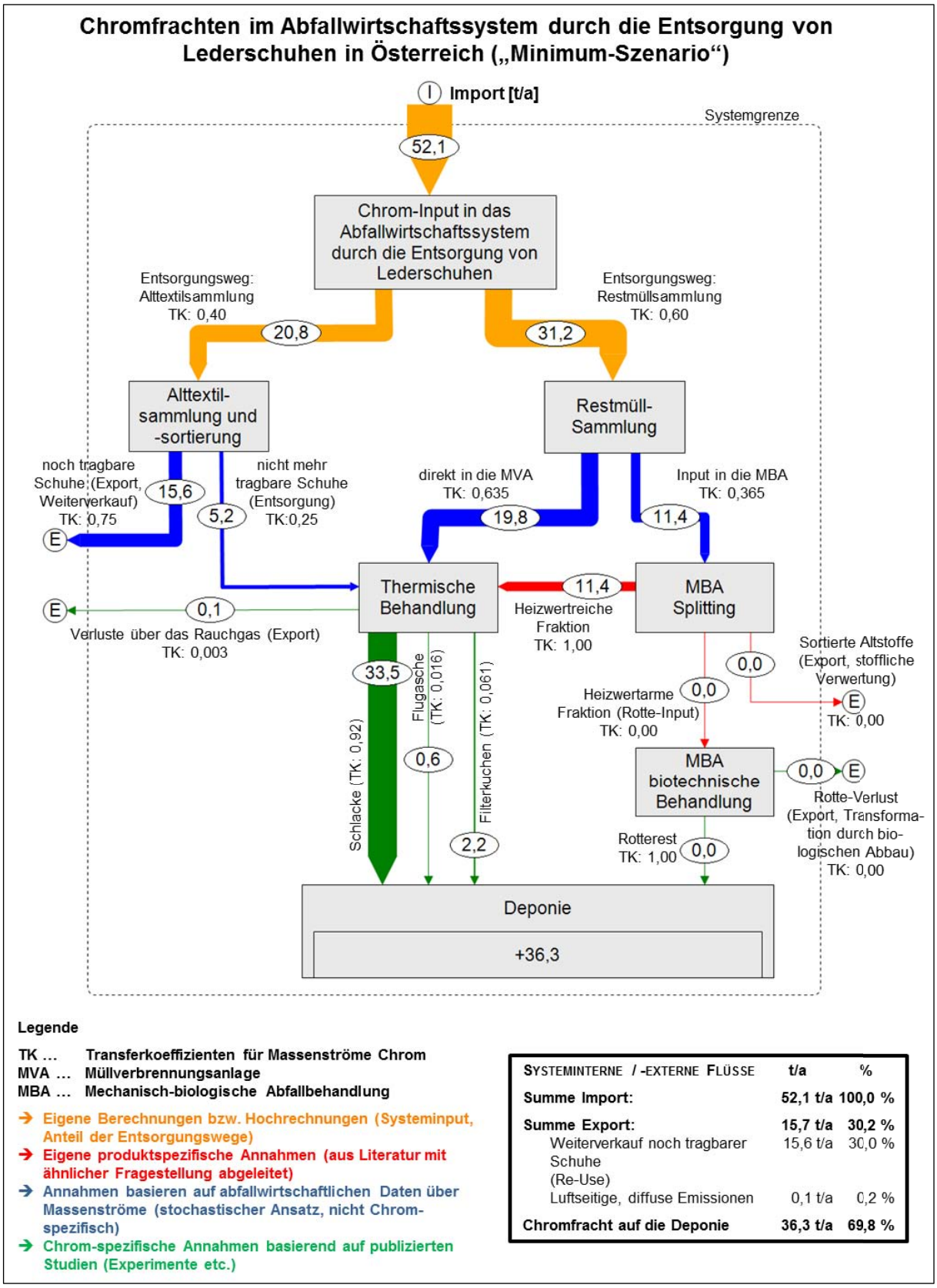

Abbildung 7: Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich („Minimum-Szenario“) (eig. Darstellung)

Beim **Status-Quo-Szenario** beträgt der Import ins System rund 115 Tonnen Chrom pro Jahr. Davon werden rund 16 Tonnen bzw. 14 % des Imports aus dem System exportiert. Die exportierten Chromfrachten sind fast zur Gänze dem Weiterverkauf noch tragbarer Schuhe aus der Alttextilsammlung zuzurechnen. Die Verluste über das Rauchgas im Zuge der thermischen Behandlung betragen maximal 0,3 Tonnen Chrom pro Jahr. Rund 100 Tonnen bzw. 86 % des Chrom-Imports verbleiben im Abfallwirtschaftssystem und landen in der Senke Deponie.

Beim **Minimum-Szenario** beträgt der Import ins System rund 52 Tonnen Chrom pro Jahr. Davon werden rund 16 Tonnen bzw. 30 % des Imports aus dem System exportiert. Die exportierten Chromfrachten sind fast zur Gänze dem Weiterverkauf noch tragbarer Schuhe aus der Alttextilsammlung zuzurechnen. Die Verluste über das Rauchgas im Zuge der thermischen Behandlung betragen maximal 0,1 Tonnen Chrom pro Jahr. Rund 36 Tonnen bzw. 70 %des Chrom-Imports verbleiben im Abfallwirtschaftssystem und landen in der Senke Deponie.

Wie die Ergebnisse der Materialflussanalyse für die mit der Lederschuhentsorgung verbundenen Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem zeigen, werden von Haushalten entsorgte Schuhe, die nicht über die Alttextilsammlung weiterverkauft werden, schlussendlich thermisch behandelt. Das in ihnen enthaltene Chrom landet durch die Ablagerung der festen Verbrennungsrückstände auf der Deponie.

Diese Aussage ist auch dann noch gültig, wenn das mit der „MFA Chromfracht“ dargestellte System (Abbildung 6 und Abbildung 7) durch die Annahme anderer Transferkoeffizienten für den Prozess „MBA-Splitting“ erweitert werden muss. Mögliche Transferkoeffizienten wären beispielsweise, dass beim Splitting 50 % der Schuhe in die heizwertarme Fraktion (Rotte-Input) und daher nur 50 % der Schuhe in die heizwertreiche Fraktion und damit in die thermische Behandlung gelangen. Da Schuhe entsprechend der Einschätzung eines MBA-Experten (Binner, 2016) nicht gemeinsam mit dem Rotterest auf einer Massenabfalldeponie deponiert werden, muss zur korrekten Abbildung der Stoffflüsse dem Prozess „MBA biotechnische Behandlung“ ein Prozess „Absieben Rottegut“ nachgeschaltet werden. Den Input in diesen Prozess bildet der Rotte-Input abzüglich der Rotte-Verluste. Outputs aus diesem Prozess sind eine heizwertreiche Grobfraktion, die in die thermische Behandlung gelangt, sowie eine Feinfraktion, die deponiert wird. Die Herstellung von Müllkompost könnte ebenfalls noch als weiterer Output-Strom des Prozesses „Absieben des Rotteguts“ berücksichtigt werden. Derzeit wird jedoch nur aus etwa als 1 % des Rotteguts Müllkompost hergestellt (Neubauer und Öhlinger, 2006). Das erweiterte MFA-System ist in Abbildung 8 dargestellt.

Da Schuhe aufgrund ihrer Stückgröße beim Absieben des Rotteguts auf 10 mm bis 40 mm (Neubauer und Öhlinger, 2006) nicht in der deponierten Feinfraktion, sondern in der heizwertreichen Fraktion (Siebüberlauf) landen, die thermisch behandelt wird, gilt die Aussage, dass das in den Lederschuhen enthaltene Chrom schlussendlich auf der Deponie landet, auch bei einer detaillierten Betrachtung der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung.

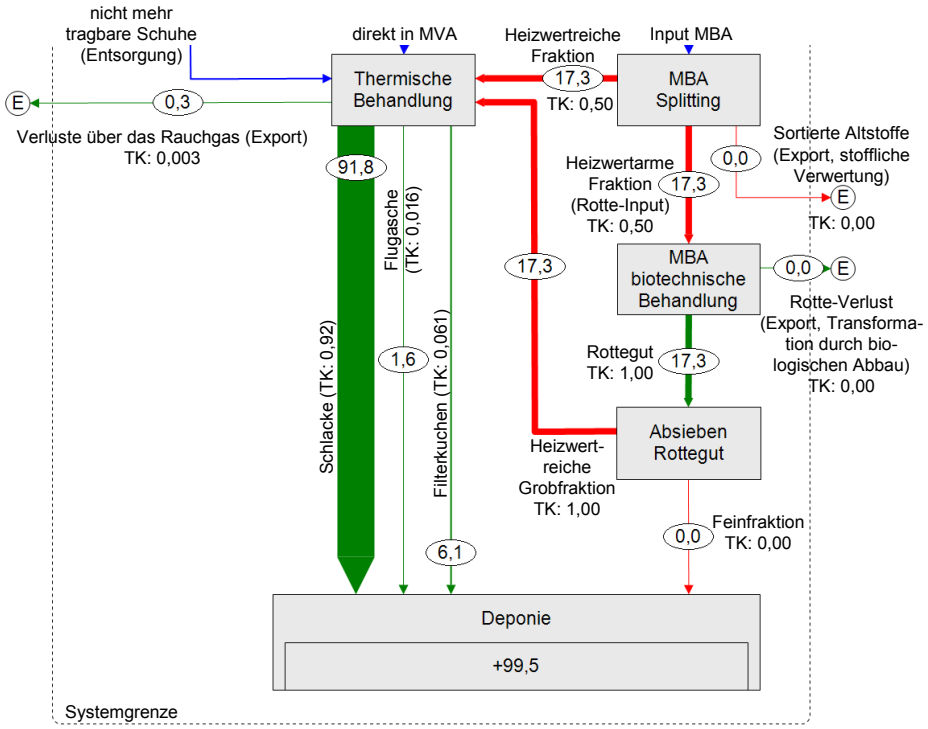

Abbildung 8: Erweiterung des Systems der „MFA Chromfracht“ (eig. Darstellung)

Die durch die Entsorgung von Lederschuhen auf die Deponie gelangenden Chromflüsse (36 bzw. 100 Tonnen pro Jahr je nach Szenario) entsprechen rund 16 % bzw. 43 % des Chromflusses, der mit den Rückständen der thermischen Behandlung auf die Deponie gelangt (rund 230 Tonnen Chrom pro Jahr nach Brunner et al., 2015). Verglichen mit den gesamten jährlichen Chromflüssen auf österreichische Deponien (5.300 ± 860 Tonnen Chrom pro Jahr nach Brunner et al., 2015) machen die durch die Lederschuhentsorgung bedingten Chromflüsse nur rund 0,69 % bzw. 1,88 % (Minimum- bzw. Status-Quo-Szenario) aus. Dieser geringe Anteil ergibt sich dadurch, dass etwa 89 % der jährlichen Chromflüsse durch direkte Deponierung von Abfällen auf die Deponie gelangen. Die restlichen 11 % stammen aus der Deponierung von Rückständen der chemisch-physikalischen, thermischen, biotechnischen oder sonstigen Abfallbehandlung. Der Chromfluss „Abfälle aus der thermischen Behandlung zur Deponierung“ macht beispielsweise nur etwa 4 % des jährlichen Gesamtchromflusses auf österreichische Deponien aus (Brunner et al, 2015).

Hinsichtlich der Aussagekraft der Materialflussanalysen für die Lederschuhentsorgung sowie der damit verbundenen Chromflüsse in der Abfallwirtschaft ist anzumerken, dass die tatsächlich in Österreich thermisch behandelte Menge an Schuhen vermutlich geringer ist als in den Materialflussdiagrammen (Kapitel 4.3.3 und 4.3.4) dargestellt wird. Für diese Materialflussanalysen wurde angenommen, dass jene Menge an Schuhen, die über die österreichische Alttextilsammlung erfasst und als nicht mehr tragbar aussortiert wird, auch in Österreich entsorgt wird. Der überwiegende Teil der in Österreich gesammelten Altkleider wird jedoch aus Kostengründen im Ausland sortiert (Gordon, 2013) und vermutlich auch dort entsorgt. Nähere Angaben dazu waren nicht verfügbar. Die Menge der in Österreich thermisch behandelten Schuhe würde sich damit um die Menge der nicht-tragbaren Schuhe aus der Alttextilsortierung reduzieren.

5. Verhalten von Chrom bei der Behandlung und Deponierung von Siedlungsabfällen

Fraktionen des Siedlungsabfalls mit potenziell chromhaltigen Bestandteilen sind Restmüll, Sperrmüll, getrennt erfasste Altstoffe (Metalle, Kunststoffe, Textilien) sowie Problemstoffe. Eine direkte Deponierung von Siedlungsabfällen ist aufgrund der österreichischen Rechtslage nicht möglich, da nach der Deponieverordnung die Deponierung von Abfällen, deren Anteil an organischem Kohlenstoff (TOC) im Feststoff mehr als fünf Masseprozent beträgt, verboten ist (§ 7, Abs. 7 DVO 2008). Die Abfälle müssen daher vorbehandelt werden. Rest- und Sperrmüll wird in Österreich mechanisch-biologisch oder thermisch behandelt. Problemstoffe und Rückstände aus dem Recycling von Altstoffen können ebenfalls thermisch behandelt werden. Die Rückstände aus mechanisch-biologischer sowie thermischer Abfallbehandlung werden deponiert.

5.1 Verhalten von Chrom bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA)

„Mechanisch-biologische Abfallbehandlung“ (MBA) bezeichnet die mechanische Aufbereitung von Abfällen mit anschließender biotechnischer Behandlung (Kompostierung der Abfälle bzw. Vergärung in einer Biogasanlage). Zur Vergärung in einer Biogasanlage sind nur biogene Abfälle geeignet (BMLFUW, 2011). Da biogene Abfallströme in der Regel keine chromhaltigen (Konsum-)Produkte enthalten, wird dieses Abfallbehandlungsverfahren nicht weiter betrachtet. Mit MBA ist im Folgenden daher immer die Kompostierung von Rest- bzw. Sperrmüll gemeint.

Bei der mechanischen Aufbereitung der Abfälle werden Störstoffe (sperrige Teile wie z.B. Altholz, große Metallteile, Steine etc.), Wertstoffe (z.B. Metalle) sowie eine heizwertreiche Leichtfraktion (v.a. Kunststoffe) abgetrennt. Die separierten Metalle können stofflich verwertet werden, die heizwertreiche Fraktion wird in Abfall(mit)verbrennungsanlagen thermisch verwertet (Binner et al., 2004). Übrig bleibt eine heizwertarme Abfallfraktion mit hohem Organik- und Wassergehalt sowie kleiner Korngröße (Robinson et al., 2005). Diese sogenannte „Schwerfraktion“ wird in Aerob- und/oder Anaerobsystemen biotechnisch behandelt (Rotte), wobei die Organik ab- und umgebaut und in eine stabilere Form (z.B. Huminstoffe) übergeführt wird (Binner et al., 2004). Der Rotterest wird fast zur Gänze auf Massenabfalldeponien entsorgt. „Müllkompost“[16] wird aus weniger als 1 % des Rotterests hergestellt (Neubauer und Öhlinger, 2006).

Chrom liegt im österreichischen Restmüll zu mehr als 50 % in metallischer Form vor. Je besser die Metallabscheidung einer MBA-Anlage funktioniert, desto weniger Chrom wird in das Rottegut transferiert. Allein durch die Abscheidung von Eisenschrott werden rund 15 % des Chroms aus dem Restmüll entfernt. Durch die

[16] Durch Aufbereitung des Rotterests kann sogenannter Müllkompost hergestellt werden, der verwertet werden kann. Aufgrund des erhöhten Schadstoffgehalts können Müllkomposte jedoch nur in begrenzten Bereichen eingesetzt werden, beispielsweise für Deponie-Rekultivierungsschichten oder Biofilter (Neubauer und Öhlinger, 2006). In Deponie-Abdeckschichten ist Müllkompost jedoch auch nur stark begrenzt einsetzbar. Der Einsatz in Methanoxidationsschichten beispielsweise ist laut DVO 2008 gänzlich verboten.

Abtrennung der heizwertreichen Fraktion, die im Vergleich zum Restmüll leicht erhöhte Chromgehalte aufweist, wird das Rottegut weiter entfrachtet (Skutan und Brunner, 2005). Die Transferkoeffizienten für die Massenströme von Restmüll bzw. Chrom in österreichischen MBA-Anlagen sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Transferkoeffizienten für Restmüll (Neubauer und Öhlinger, 2006) und Chrom (Skutan und Brunner, 2005) in einer MBA-Anlage

	Transferkoeffizienten für Restmüll	**Transferkoeffizienten für Chrom**
Schrott (Eisen- und NE-Metalle)	0,025	0,15
Heizwertreiche Fraktion (Output zur thermischen Behandlung)	0,446	0,39
Rotte-Input	0,529 davon: 0,233 Rotteverlust 0,293 Rotterest 0,003 „Müllkompost“	0,46 davon: 0,00 Rotteverlust 0,46 Rotterest

Im Verlauf der Rotte steigt die Chromkonzentration im Rottegut an (van Praagh et al., 2009), da es durch den Abbau der organischen Substanz im Restmüll zu einem Massenverlust von rund 44 % des Rotteguts kommt (Neubauer und Öhlinger, 2006), während es bei Chrom keine Massenverluste gibt (Skutan und Brunner, 2005). Ein Chromaustrag aus dem Rottegut kann potenziell nur über flüssige Emissionen erfolgen, da sich Chrom bei den im Rotteprozess erreichten Temperaturen von 50°C bis 70°C nicht verflüchtigt (van Praagh et al., 2009). Sickerwasser aus dem Rotteprozess muss gesammelt und gegebenenfalls behandelt werden (Binner et al., 2004).

Im Verlauf der Restmüllkompostierung nimmt die Mobilität von Chrom sowie weiteren Schwermetallen ab (van Praagh et al., 2009). Während der Rotte werden Schwermetalle von tendenziell labilen in stabilere Formen umgewandelt. Es wird vermutet, dass Mikroorganismen im Zuge der Kompostierung an der Reduktion von Chrom(VI)-Verbindungen zu Chrom(III)-Verbindungen beteiligt sind (Greenway und Song, 2002). Chrom(III)-Verbindungen weisen laut Greenway und Song (2002) sowie van Praagh et al. (2009) eine Affinität zur Bindung an Huminsäuren auf, wodurch sich ihre Auslaugbarkeit reduziert. Dass die Auslaugbarkeit von Chrom bei MBA-Komposten geringer ist als bei frischem Restmüll (van Praagh et al., 2009), konnte auch durch Untersuchungen von Sickerwasser verschiedener Deponien bestätigt werden. Sickerwasser von Deponien, auf denen MBA-Rückstände abgelagert werden, weist geringere Chromgehalte auf als Sickerwasser von Deponien, auf denen unvorbehandelter Restmüll abgelagert wird. Es zeigt sich, dass mit steigendem Grad der biologischen Stabilisierung die Chromkonzentrationen im Sickerwasser abnehmen (Robinson et al., 2005).

5.2 Verhalten von Chrom bei der thermischen Abfallbehandlung

Die thermische Behandlung von Siedlungsabfällen erfolgt in Müllverbrennungsanlagen (für Rest- und Sperrmüll) sowie in Anlagen, die speziell für Brennstoffe mit höherem Heizwert (z.B. heizwertreiche Fraktion aus dem MBA-Splitting) konzipiert sind. Bei der klassischen Müllverbrennung (Rostfeuerung) fallen etwa 25 - 35 Gew.-% des eingebrachten Restmülls als feste Verbrennungsrückstände an (Lechner and Stubenvoll, 2004, BMLFUW, 2009). Diese umfassen Schlacken, (Flug-)Aschen, feste Rückstände der Rauchgasreinigung (z.B. Filterkuchen, Gips), Eisenschrott, etc. (Umweltbundesamt, 2007). Das im Restmüll enthaltene Wasser (20 - 25 Gew.-%) verdampft während der Verbrennung, der verbrennbare Anteil (45 - 50 % Gew.-%) wird zu H_2O, CO_2 und weiteren Rauchgasen umgesetzt (BMLFUW, 2009).

Chrom wird bei der Verbrennung fast ausschließlich in die festen Verbrennungsrückstände transferiert. Um ins Rauchgas zu gelangen muss Chrom von anderen Partikeln mitgerissen werden, da Chromverbindungen bei den in Müllverbrennungsanlagen erreichten Temperaturen von typischerweise 800°C bis 1.000°C noch nicht verdampfen (Zhang et al., 2008). Eine Auswahl der Ergebnisse internationaler Studien zur Verteilung von Schwermetallen in Abfallverbrennungsanlagen ist in Tabelle 15 dargestellt. Im Vergleich zum Transfer von Chrom in die Schlacke (85 - 97 %) ist der Transfer in Flugasche und Rückstände der Rauchgasreinigung gering (1 - 18 %). Die Verluste über das Rauchgas betragen je nach Literaturquelle weniger als 4 % (Belevi und Moench, 2000, Thipse und Dreizin, 2002, Zhang et al., 2008).

Tabelle 15: Transferkoeffizienten für Chrom in einer Müllverbrennungsanlage (Auswahl)

	(Zhang et al., 2008)	(Thipse und Dreizin, 2002)	(Belevi und Moench, 2000)	(Belevi und Moench, 2000)
Schlacke	85 - 97 %	85 - 97 %	92 +- 3 %	96 +- 1 %
Flugasche (FA) und feste Rückstände der Rauchgas-reinigung (RGR)	1 - 18 %	1 - 10 %	1,6 +/- 0,5 % (FA) 6,1 +/- 1,9 % (RGR)	1,5 +/- 0,5 % (FA) 4,6 +/- 1,5 % (RGR)
Verluste über das Rauchgas	k.A.	0 - 4 %	< 0,3 %	< 0,3 %
Anmerkung	Kommunale Abfälle (Feldstudie, Shanghai)	Synthetischer Brennstoff (typische Zusammensetzung kommunaler Abfälle in den U.S.A.)	Abfälle aus Haushalten (Schweiz, Feldstudie)	Gemischte Abfälle aus Haushalten und Gewerbe (Schweiz, Feldstudie)

Die Verteilung von Chrom auf die Produkte der Abfallverbrennung ist zum einen von der technischen Ausstattung bzw. Prozessführung abhängig, zum anderen von der Brennstoffzusammensetzung. Hohe Chlorgehalte im Abfall führen beispielsweise dazu, dass mehr Chrom in die gasförmige Phase (Flugasche und Rauchgas) transferiert wird und sich der Transfer in die Schlacke entsprechend reduziert (Thipse und Dreizin, 2002).

5.2.1 Chromoxidation bei der Abfallverbrennung

Während des Verbrennungsprozesses kann ein Teil des im Brennstoff vorhandenen Chroms oxidieren und durch Reaktion mit Oxiden und Karbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen Chromate bilden (MUV-BW, 2003). Diese Chrom(VI)-Verbindungen können in allen festen Verbrennungsrückständen vorliegen (Abbas et al., 2001) und stellen bei der Deponierung der Rückstände aufgrund ihrer zumeist hohen Mobilität ein Risiko für Mensch und Umwelt dar (Stam et al., 2011).

Nachweise der Chromoxidation im Zuge der Abfallverbrennung gibt es sowohl für Siedlungsabfälle (u.a. Wang et al., 2001, Thipse und Dreizin, 2002) als auch für Industrieabfälle (u.a. Prokisch et al., 1997). Die Oxidation von Chrom im Zuge von Verbrennungsprozessen ist jedoch nicht auf den Brennstoff Abfall beschränkt, sondern tritt bei diversen Brennstoffen auf wie beispielsweise Kohle (u.a. Stam et al., 2011, Chen et al., 2013), Biomasse (u.a. Stam et al., 2011), Leder (u.a. Sanz et al., 2003, Bahillo et al., 2004, Kolomaznik et al., 2008) oder Klärschlämme (Prokisch et al., 1997).

Das **Ausmaß der Chromoxidation** wird durch mehrere Faktoren **beeinflusst**. Die bedeutendsten laut Fachliteratur sind:

- Sauerstoffversorgung im Verbrennungsprozess
- Verbrennungstemperatur
- Brennstoffzusammensetzung

5.2.1.1 Einfluss der Sauerstoffversorgung im Verbrennungsprozess auf die Chromoxidation

Das Vorhandensein von Sauerstoff bei der Verbrennung ist die Grundvoraussetzung für die Oxidation von Chrom(III) zu Chrom(VI). Diverse Autoren konnten zeigen, dass eine thermische Behandlung in einer sauerstofffreien Verbrennungsatmosphäre (z.B. in einer N_2-Atmosphäre) die Chromoxidation verhindert bzw. stark unterdrückt (u.a. Wang et al., 2001, Verbinnen et al., 2013). Durch Sauerstoffmangel im Verbrennungsprozess wird das Ausmaß der Chromoxidation im Vergleich zu einer Situation mit ausreichender Sauerstoffversorgung ebenfalls reduziert (Wang et al., 2001, MUV-BW, 2003, Verbinnen et al., 2013, Kavouras et al., 2015).

5.2.1.2 Einfluss der Verbrennungstemperatur auf die Chromoxidation

Chromate können im Temperaturbereich von 300 bis 1.200°C synthetisiert werden (MUV-BW, 2003). Um das Ausmaß der Chromoxidation in Abhängigkeit von der Verbrennungstemperatur abbilden zu können, werden zumeist die Verbrennungsrückstände ausgelaugt und anschließend die Konzentration von Chrom(VI) bzw. Gesamtchrom im Eluat bestimmt. Verbrennungsrückstände sind stark alkalisch (Heiß-Ziegler et al., 2004). Da Chrom(III)-Verbindungen im Gegensatz zu fast allen Chromaten[17] im alkalischen Bereich kaum löslich sind, wird die Auslaugbarkeit[18] von

[17] Mit der Ausnahme von $BaCrO_4$, $PbCrO_4$, Ag_2CrO_4, und Hg_2CrO_4 haben Chromate eine hohe Auslaugbarkeit über einen breiten pH-Bereich (Latscha und Mutz, 2011)

[18] Die Auslaugbarkeit von Chrom wird üblicherweise durch das Verhältnis von ausgelaugtem Chrom zum Gesamtchromgehalt des Probenmaterials abgebildet.

Chrom als Indikator dafür herangezogen, wie viel Chrom(III) im Zuge der thermischen Behandlung zu Chrom(VI) oxidiert ist (Verbinnen et al., 2013).

Bei diversen Brennstoffen zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Auslaugbarkeit von Chrom bis zu einer bestimmten Temperatur ansteigt und danach wieder abfällt. Die maximale Auslaugbarkeit liegt je nach Brennstoff bei einer anderen Temperatur. Bei der thermischen Behandlung von mit Cr_2O_3 angereicherter MVA-Flugasche beispielsweise liegt die maximale Auslaugbarkeit bei 900°C (Wang et al., 2001), bei der Verbrennung von Schlämmen bei 500°C (Prokisch et al., 1997). Bei der Verbrennung von synthetischen Mischungen aus Cr_2O_3 und Alkali- bzw. Erdalkalisalzen (Na, Mg, K, Ca) liegt die maximale Auslaugbarkeit von Chrom(VI) je nach Mischung zwischen 500°C und 800°C (Verbinnen et al., 2013).

Thermodynamische Berechnungen lassen jedoch vermuten, dass auch bei höheren Temperaturen noch Chromate gebildet werden. Ein Vergleich der Färbung von Aschen, die bei unterschiedlichen Temperaturen erzeugt worden sind, unterstützt diese Vermutung. Im Zuge der Oxidation von Cr_2O_3 (Chrom(III)oxid) zu CrO_4^{2-} (Chromat) verändern die Aschen ihre Farbe von grün auf gelb. Obwohl die Auslaugbarkeit von Chrom bei Aschen höherer Verbrennungstemperaturen gering ist, ist die Färbung der Aschen genauso intensiv gelb wie jene von Aschen niedrigerer Temperaturen, bei denen eine hohe Auslaugbarkeit zu beobachten ist. Dies deutet darauf hin, dass die Chromoxidation auch bei höheren Temperaturen stattfindet, die gebildeten Chrom(VI)-Verbindungen jedoch nicht auslaugbar sind. Die Temperatur der maximalen Auslaugbarkeit von Chrom spiegelt somit nicht das Oxidationsmaximum wider. Auch oberhalb dieser Temperatur kann das Ausmaß der Chromoxidation weiter ansteigen. Die Auslaugbarkeit von Chrom kann daher nur für einen gewissen brennstoffspezifischen Temperaturbereich als Indikator für die Chromoxidation herangezogen werden (Verbinnen et al., 2013).

Den Rückgang der Auslaugbarkeit von Chrom ab einer bestimmten Verbrennungstemperatur erklärt die Literatur in der Regel mit der Versinterung der Asche bzw. dem Überschreiten der Schmelztemperatur der Chromate. Beim Versintern der Asche verschmelzen einzelne Ascheteilchen, wodurch die Porenstruktur der Asche kollabiert und sich eine stabile, glasartige Matrix bildet. Metallverbindungen, die in einer derartigen Matrix gefangen sind, können sich bei hohen Temperaturen nicht verflüchtigen (Holbert und Lighty, 1998) und kaum aus dieser Matrix ausgewaschen werden (Wang et al., 2001, Verbinnen et al., 2013).

Die Temperatur, ab der die Ascheversinterung einsetzt, ist von der Brennstoffzusammensetzung abhängig. Bei der Verbrennung von Siedlungsabfällen kommt es ab Temperaturen von rund 900°C zur Versinterung der Asche (Sabbas et al., 2003) und damit zu einer Reduktion der Auslaugbarkeit von Schwermetallen. Verbinnen et al. (2013) stellten fest, dass die Auslaubarkeit von Chrom sprunghaft abfällt, wenn die Verbrennungstemperatur die Schmelztemperatur der Chromate überschreitet. Durch das Schmelzen der Chromate bildet sich eine amorphe, glasartige Chromat-Phase, aus der Chrom(VI) nicht ausgelaugt werden kann. Der Schmelzpunkt von Na_2CrO_4 beispielsweise liegt bei 792°C. Da Chromate in Mischungen bei geringeren Temperaturen schmelzen als in Reinsubstanzen, ist ein Rückgang der ausgelaugten Chrom(VI)-Konzentrationen bereits bei Temperaturen unterhalb der Schmelzpunkte der Chromate zu beobachten. Bei Mischung von NaOH und Cr_2O_3 beispielsweise geht die Auslaugbarkeit von Chrom bereits ab 600°C zurück.

5.2.1.3 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf die Chromoxidation

Nach Chen et al. (1998) hat die Zusammensetzung des Brennstoffs einen größeren Einfluss auf die Chromoxidation als die Temperatur. Sie beeinflusst sowohl das Ausmaß der Chromoxidation als auch die Temperatur, ab der die Oxidation einsetzt.

Einfluss auf die Starttemperatur der Chromoxidation

Während reines Cr_2O_3 erst bei Temperaturen über 1.500°C zu CrO_3 oxidiert, ist Chrom(VI) in Ascherückständen diverser Brennstoffe (z.B. Kohle, Biomasse) schon bei weit geringeren Verbrennungstemperaturen zu finden (Stam et al., 2011). Bei synthetischen Mischungen aus Cr_2O_3 und Alkali- bzw. Erdalkalimetallen beispielsweise ist Chrom(VI) schon ab Verbrennungstemperaturen von 200°C in den Verbrennungsrückständen nachweisbar (Verbinnen et al., 2013). Das Vorhandensein von Oxiden, Hydroxiden und Karbonaten von Alkali- und Erdalkalimetallen im Brennstoff ermöglicht die Synthese von Chromaten (MUV-BW, 2003), die schon bei weit geringeren Temperaturen einsetzt als die Oxidation von reinem Cr_2O_3.

Die Temperatur, ab der die Chromatsynthese startet, kann mit dem Schmelzpunkt der im Brennstoff vorhandenen Oxide und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle in Zusammenhang gebracht werden. Verbinnen et al. (2013) konnten zeigen, dass je höher der Schmelzpunkt ist, desto höher ist die Temperatur, bei der die Chromoxidation startet. Bei NaOH und KOH beispielsweise beginnen die auslaugbaren Chrom(VI)-Konzentrationen zwischen 200°C und 300°C anzusteigen, bei CaO beginnt der Anstieg erst ab 500°C (Schmelzpunkte: NaOH 318°C, KOH 406°C, CaO 2.572°C).

Bei Brennstoffen mit organischen Anteilen (z.B. Siedlungsabfällen) setzt die Chromoxidation erst zu einem späteren Zeitpunkt bzw. bei einer höheren Verbrennungstemperatur ein als bei rein anorganischen Brennstoffen, da die Chromoxidation erst nach der Oxidation des organischen Materials beginnt. Bei chromhaltigen Schlämmen mit organischen Bestandteilen beispielsweise ist Chrom ab Verbrennungstemperaturen von 600°C aus den Rückständen auslaugbar, bei rein anorganischen synthetischen Mischungen aus Cr_2O_3 und Alkali- und Erdalkalimetallen dagegen schon bei 200 bis 500°C (Verbinnen et al., 2013).

Einfluss auf das Ausmaß der Chromoxidation

Der Einfluss der Oxide, Hydroxide und Karbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen auf die Chromoxidation ist unterschiedlich. Während sich NaOH, KOH und CaO begünstigend auf die Chromoxidation auswirken (Chen et al., 2013, Sanz et al., 2003, Verbinnen et al., 2013), fördert MgO die Chromoxidation kaum (Verbinnen et al., 2013) bis gar nicht (Chen et al., 2013). Bei Temperaturen über 600°C kann sich MgO sogar hemmend auf die Chromoxidation auswirken (Mao et al., 2015). Für Mangan wird ebenfalls ein förderlicher Einfluss vermutet (Bahillo et al., 2004).

Die maximal auslaugbaren Chrom(VI)-Konzentrationen stehen mit den Schmelzpunkten der im Brennstoff vorhandenen Oxide und Hydroxide der Alkali- und Erdalkalimetalle in Zusammenhang. Je geringer der Schmelzpunkt ist, desto höher sind die maximal auslaugbaren Chrom(VI)-Konzentrationen. Die maximal auslaugbaren Chrom(VI)-Konzentrationen von NaOH beispielsweise sind höher als

die von KOH bzw. wesentlich höher als die von CaO (Schmelzpunkte: NaOH 318°C, KOH 406°C, CaO 2.572°C) (Verbinnen et al., 2013).

5.2.2 Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von Restmüll mit verschiedenen Lederanteilen

Um das Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung in Bezug auf das Beispielprodukt „Lederschuhe“ näher zu beleuchten, wurde im Labor des Instituts für Abfallwirtschaft (BOKU Wien) die thermische Behandlung von Restmüll mit verschiedenen Lederanteilen simuliert. Den dazu herangezogene Brennstoff bildeten Mischungen aus Restmüll und vegetabil bzw. chromgegerbtem Leder. Die anteilsmäßige Zusammensetzung der Mischungsvarianten (Massenanteile Restmüll bzw. Leder) sowie die weiteren Versuchsparameter und der Versuchsablauf sind in Kapitel 3.2.2 beschrieben.

Da Chrom(VI)-Verbindungen im Gegensatz zu Chrom(III)-Verbindungen über einen breiten pH-Bereich eine hohe Löslichkeit aufweisen (Verbinnen et al., 2013), wurden zur Abbildung des Oxidations- und Auslaugverhaltens pH-Wert und Chromgehalt der Ascheneluate bestimmt. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Die dargestellten Werte entsprechen den Mittelwerten der Parallelansätze (Kapitel 3.2.2.3) je Mischungsvariante und Zieltemperatur. Eine vollständige Auflistung der Messwerte (inkl. Abweichung der Messwerte vom Mittelwert der Parallelansätze) befindet sich in Anhang E. Die Abweichungen der einzelnen Messwerte vom Mittelwert der Parallelansätze beträgt zum Großteil weniger als 10 %. Diese Abweichungen innerhalb der Parallelansätze könnten auf eine inhomogene Restmüllzusammensetzung hindeuten. Inhomogene Bedingungen im Muffelofen wurden kurzzeitig vermutet, konnten aber im Zuge der Versuche nicht weiter überprüft werden.

Zur Bestimmung des Chromgehalts im Eluat wurden photometrisch der Chromat-Gehalt (Chrom(VI)-Verbindungen) sowie mittels ICP-OES der Gesamtchromgehalt (Chromverbindungen unabhängig ihrer Wertigkeit) bestimmt. Wie die Ergebnisse der Photometrie zeigen (Tabelle 16), konnte in allen untersuchten Eluaten sechswertige Chromate nachgewiesen werden. Der Vergleich der Messwerte von Photometrie und ICP-OES Bestimmung zeigt, dass die Chromat-Konzentrationen kaum von den Chrom-Gesamtgehalten abweichen. Dies deutet darauf hin, dass die aus den Aschen ausgelaugten Chromverbindungen überwiegend Chromate waren. Größere Abweichungen zwischen den Messwerten von Photometrie und ICP-OES können zum einen auf Messunsicherheiten zurückzuführen sein, welche jedoch im Allgemeinen gering waren. Zum anderen kann bei der Mischungsvariante Cr100 ein im Vergleich zur Chromat-Konzentration erhöhter Chrom-Gesamtgehalt darauf hindeuten, dass nicht alle im Eluat gelösten Chrom-Verbindungen Chromate sind. Aufgrund der sehr geringen Unterschiede bei den anderen Mischungsvarianten wird in der weiteren Auswertung nur mehr auf den Gesamtchromgehalt des Eluats Bezug genommen.

Die Reihenfolge, in der die Mischungsvarianten in Tabelle 16 gelistet sind, spiegelt ihren Gesamtchromgehalt wider. Durch die Beimischung von vegetabil gegerbtem Leder enthalten die Mischungsvarianten Veg12,5 bzw. Veg1,25 im Vergleich zur Referenz RM100 (reiner Restmüll) weniger Chrom. Die Beimischung von chromgegerbtem Leder führt im Vergleich zu RM100 dagegen zu einer mit Chrom angereicherten Mischung. Die Gesamtgehalte an Chrom sowie auch an Alkali- und

Tabelle 16: pH-Wert und Chromgehalt (Chromat, Gesamtchrom) der Ascheneluate (eig. Darstellung)

Mischungs-variante	Zieltemperatur [°C]	pH-Wert des Eluats [pH]	Chromat im Eluat[1)] [mg / kg TM]	Gesamtchrom im Eluat[2)] [mg / kg TM]
Veg12,5	700	11,808	72,40	71,55
	850	11,609	183,78	180,30
	1.000	10,989	46,85	47,48
Veg1,25	700	12,059	75,49	74,54
	850	11,580	192,88	191,37
	1.000	11,030	41,69	41,23
RM100	700	11,993	64,27	63,50
	850	11,560	186,63	182,24
	1.000	11,007	51,92	51,00
Cr1,25	700	12,171	234,78	235,31
	850	11,620	337,80	335,87
	1.000	10,905	61,97	61,94
Cr12,5	700	11,914	2.250,48	2.622,16
	850	11,477	1.551,98	1.536,00
	1.000	10,652	188,20	190,42
Cr100	700	6,604	1,02	1,38
	850	8,668	402,85	423,53
	1.000	8,138	31,86	50,54

Anmerkungen:
Darstellung der Mittelwerte der Parallelansätze je Temperatur und Mischungsvariante.
Bei den grau hinterlegten Zellen überschreiten die Eluatgehalte die nach der österreichischen Deponieverordnung (DVO) 2008 zulässigen Grenzwerte für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien.

[1)] Chromat im Eluat [mg / L] wurde durch photometrische Chromatbestimmung ermittelt.
[2)] Chrom-Gesamtgehalt im Eluat [mg / L] wurde mittels ICP-OES bestimmt

Tabelle 17: Gesamtgehalte an Chrom sowie Alkali- und Erdalkalimetallen in den Probenmaterialien und Mischungsvarianten [mg / kg TM]

Bezeichnung Probenmaterialien bzw. Mischungs-variante	**Anteil Leder [% TM]**	**Anteil Restmüll [% TM]**	**Gesamtgehalt Chrom [mg / kg TM]**	**Gesamtgehalt Alkali- und Erdalkalimetalle [mg / kg TM]**	**Molarer Gehalt Alkali- und Erdalkalimetalle [Mol / kg TM]**
Probenmaterialien					
Chromgegerbtes Leder			29.909	6.109	0,10
Vegetabil gegerbtes Leder			16	4.677	0,08
Restmüll			182	65.440	1,09
Mischungsvarianten					
Cr1,25	1,25	98,75	553	64.698	1,08
Cr12,5	12,50	87,50	3.898	58.023	0,97
Cr100	100,00	0,00	29.909	6.109	0,10
RM100	0,00	100,00	182	65.440	1,09
Veg1,25	1,25	98,75	180	64.680	1,08
Veg12,5	12,50	87,50	161	57.844	0,97

Anmerkung: Der Gesamtgehalt sowie der molare Gehalt der Alkali- und Erdalkalimetalle in der Mischung bzw. im Probenmaterial sind angegeben als die Summe aus K_2O, CaO und Na_2O [mg / kg TM bzw. Mol / kg TM]. Die Gesamtgehalte an Chrom sowie Alkali- und Erdalkalimetallen der Probenmaterialien wurden analytisch bestimmt, die der Mischungsvarianten berechnet. Die Gesamtgehalte an Alkali- und Erdalkalimetallen von Restmüll stammen aus Marb et al. (2003).

Erdalkalimetallen der Probenmaterialien und Mischungsvarianten sind in Tabelle 17 dargestellt. Der Gesamtgehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen (angegeben als Summe aus K_2O, CaO und Na_2O [mg / kg TM]) wurde bestimmt, um brennstoffspezifische Unterschiede im Oxidations- und Auslaugverhalten abbilden zu können. Die Gesamtgehalte der Probenmaterialien wurden analytisch mittels ICP-OES bestimmt, die der Mischungsvarianten berechnet (Formel 7).

Formel 7: Berechnung des Chromgehalts [mg / kg TM] der Mischungsvarianten

Chromgehalt der Mischungsvariante [mg / kg TM]

= x* Chrom(RM) +y * Chrom(Leder)

x …	Anteil von Restmüll in der Mischungsvariante [%]
y …	Anteil von Leder in der Mischungsvariante [%]
Chrom(RM) ...	Chromgehalt von Restmüll [mg / kg TM]
Chrom(Leder) …	Chromgehalt von Leder [mg / kg TM]

Der Chromgehalt (Gesamtchrom) des als Probenmaterial verwendeten Restmülls ist mit 182 mg / kg TM geringer als die von Skutan und Brunner (2005) für Österreich ermittelten durchschnittlichen Chromgehalte von Restmüll (190 bis 380 mg / kg TM). Begründet liegt dies darin, dass mehr als 50 % des Chroms im Restmüll in metallischer Form vorliegt (Skutan und Brunner, 2005), Metalle im Zuge der Probenaufbereitung (analysefeines Aufmahlen) jedoch entfernt werden müssen.

Zur Beurteilung inwieweit der gewählte Versuchsansatz die realen Bedingungen in einer MVA abbilden kann, wurden die Messergebnisse mit den durchschnittlichen Chrom-Konzentrationen im Eluat von Schlacken österreichischer MVAs sowie mit den Anforderungen der österreichischen Deponieverordnung 2008 verglichen. Nach Winter et al. (2005) weisen Eluate von Schlacken österreichischer MVAs Gesamtchrom-Gehalte von 0,1 - 0,5 mg / kg TM bzw. Chrom(VI)-Gehalte von 0,5 mg/ kg TM auf. Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung werden in Österreich üblicherweise auf Reststoffdeponien abgelagert (Winter et al., 2005). Für die Annahme von Abfällen auf Reststoffdeponien ist der Gesamtchrom-Gehalt im Eluat auf 10 mg / kg TM begrenzt (Anhang I, Tab. 8 DVO 2008). Einen eigenen Grenzwert für Chrom(VI) gibt es nicht.

Wie der Vergleich zeigt, liegen die Chromgehalte der mit dem gewählten Versuchsansatz erzeugten Eluate (Tabelle 16) mit Ausnahme eines einzigen Analysewerts deutlich über den von Winter et al. (2005) angegebenen Konzentrationen. Der Grenzwert laut DVO 2008 wird ebenfalls von fast allen Messwerten deutlich überschritten. Jene Messwerte, die den Grenzwert der DVO 2008 überschreiten, sind in Tabelle 16 mit grau hinterlegten Zellen gekennzeichnet. Teilweise überschreiten die Chromgehalte im Eluat der Aschen, die mit diesem Versuchsansatz erzeugt worden sind, sogar die Grenzwerte für das auslaugbares Chrom von Deponien für gefährliche Abfälle. Nach der Entscheidung 2003/33/EG über die Annahmekriterien auf Abfalldeponien liegt der Grenzwert für aus den Rückständen auslaugbares Chrom bei Deponien für gefährliche Abfälle bei 70 mg / kg TM.

Eine mögliche Erklärung dafür, dass die unter den gewählten Versuchsbedingungen erzeugten Aschen die Grenzwerte überschreiten und MVA-Schlacken in der Regel

nicht, könnte sein, dass in MVA-Schlacken mehr unverbrannte organische Bestandteile, elementares Eisen bzw. Aluminium oder Eisen(II) etc. vorhanden sind, die Chrom(VI) reduzieren können (Abbas et al., 2001; Cornelis et al., 2008). Da die Versuchsparameter so festgelegt wurden, dass bei allen Proben ein möglichst guter Ausbrand erreicht wird, enthalten die mit diesem Versuchsaufbau erzeugten Aschen kaum unverbrannte Organik und keine feinen, nicht oxidierten metallischen Partikel, die eine solch reduzierende Wirkung haben könnte. Potenziell reduzierend wirkende metallische Komponenten wurden zum Großteil im Zuge der Probenaufbereitung entfernt. Feinkörnige, nicht im Zuge der Probenaufbereitung abgetrennte Partikel werden bei den gewählten Versuchsbedingungen vermutlich rasch oxidiert. Auch die im Vergleich zur klassischen Abfallverbrennung längere Verweilzeit des Materials im Feuerraum[19] beim gewählten Versuchsansatz kann zu den hohen Chrom(VI)-Gehalten im Eluat beitragen.

Der gewählte Versuchsansatz scheint folglich wenig geeignet zu sein, um die Verbrennungsverhältnisse in einer thermischen Behandlungsanlage (insbesondere einer Rostfeuerungsanlage) realitätsgetreu abbilden zu können. Wie aus den folgenden Kapiteln jedoch ersichtlich ist, konnten mit dem gewählten Versuchsansatz in Kombination mit der ausgewerteten Fachliteratur dennoch Aussagen von Bedeutung hinsichtlich des Einflusses der untersuchten Einflussfaktoren abgeleitet werden.

5.2.2.1 Einfluss der Temperatur auf das Ausmaß der Chromoxidation bei Leder-Restmüll-Mischungen

Um das temperaturbedinge Trendverhalten der Chromoxidation bei der thermischen Behandlung von Leder-Restmüll-Mischungen untersuchen zu können, wurden alle Mischungsvarianten bei drei verschiedenen Zieltemperaturen (700°C, 850°C, 1.000°C) verascht. Die erste zu überprüfende Annahme besagt, dass das Ausmaß der Chromoxidation mit steigender Temperatur ansteigt. Gemäß dieser Annahme müssten bei jeder Mischungsvariante die Chromgehalte im Eluat mit steigender Temperatur ansteigen.

In Abbildung 9 sind die im Eluat ermittelten Chromgehalte (Gesamtchrom in mg / kg TM) für alle Mischungsvarianten und Zieltemperaturen dargestellt, gruppiert jeweils nach den Mischungsvarianten. Die Anordnung der Mischungsvarianten in der Grafik erfolgte nach ansteigendem Chromgehalt der Mischungsvarianten (Tabelle 17).

Die Ergebnisse in Abbildung 9 zeigen, dass bei Betrachtung der Chromgehalte der Mischungsvarianten über die drei Zieltemperaturen hinweg kein eindeutiger Trend feststellbar ist. Während die Chromgehalte im Eluat bei allen Mischungsvarianten außer Cr12,5 von 700°C auf 850°C ansteigen, weisen die Eluate der bei 1.000°C erzeugten Aschen die jeweils geringsten Chromgehalte auf.

[19] Die Verweilzeit am Rost einer Rostfeuerung, der klassischen Feuerungsart der Müllverbrennung nach Lechner und Stubenvoll (2004) beträgt 40 - 45 Minuten. Beim für diese Arbeit gewählten Versuchsansatz lag die Verweilzeit im Muffelofen auf Zieltemperatur bei 180 Minuten (Kapitel 3.2.2.2).

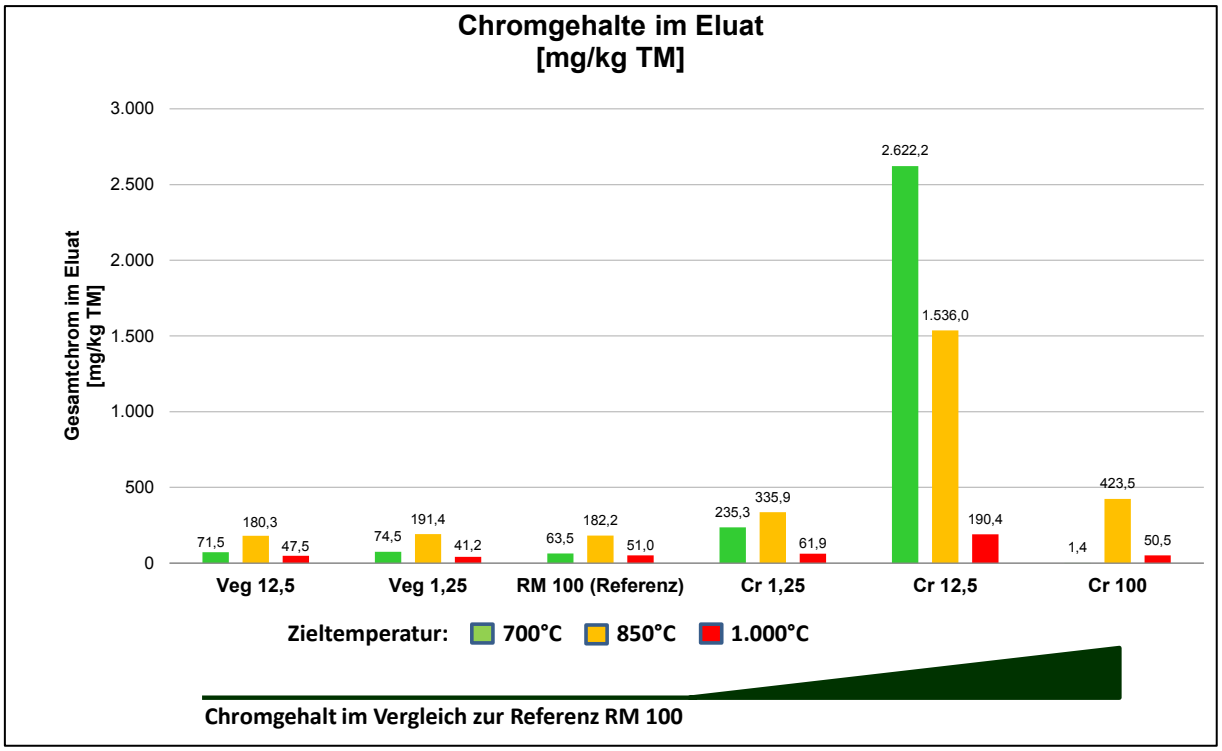

Abbildung 9: Chromgehalte (Gesamtchrom) im Eluat [mg / kg TM] für alle Mischungsvarianten und Zieltemperaturen (eig. Darstellung)

Die im Vergleich zu 700°C und 850°C deutlich geringeren Chromgehalte im Eluat der bei 1.000°C erzeugten Aschen lassen sich vermutlich durch Versinterungsprozesse erklären. Bei der Versinterung der Asche verschmelzen einzelne Ascheteilchen und agglomerieren zu größeren Partikeln, wodurch sich ein stabile, glasartige Matrix bildet, aus der Chrom kaum ausgewaschen werden kann (Verbinnen et al., 2013). Anzeichen für derartige Versinterungsprozesse gab es. Bei der optischen Kontrolle der Ascherückstände wurden bei den 1.000°C-Aschen aller Mischungsvarianten mit Ausnahme von Cr100 schwarze, harte, größere Aschekörner gefunden, die teilweise mit dem Tiegelboden verbunden waren. Cr100 ist die einzige Mischungsvariante, die keinen Restmüll enthält. Nach Sabbas et al. (2003) kommt es bei der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen typischerweise ab 900°C zu Versinterungsprozessen. Die Aschen, die bei 700°C und 850°C erzeugt wurden, waren dagegen bei allen Mischungsvarianten sehr feinkörnig und nicht mit dem Tiegelboden verbunden.

Des Weiteren führen Versinterungsprozesse zu einer Verringerung der spezifischen Oberfläche, wodurch sich die Sauerstoffversorgung des Brennstoffs verändert. Durch das Verschmelzen einzelner Aschepartikel bilden sich gröbere Partikel im Vergleich zu der ansonsten sehr feinkörnigen Asche, wodurch sich der Sauerstoffzutritt zum Material verschlechtert und weniger Chrom oxidieren kann. Die im Vergleich zu 700°C und 850°C sehr geringen Gehalte an auslaugbarem Chrom im Eluat bei 1.000°C sind teilweise womöglich auch auf diesen Vorgang zurückzuführen.

Die Annahme, dass das Ausmaß der Chromoxidation mit steigender Temperatur ansteigt, kann durch die vorliegenden Messergebnisse nicht bestätigt werden, da die - auf Basis der Literatur zu erwartende - Zunahme der Chromoxidation bei höheren Temperaturen vermutlich durch Versinterungsprozesse überdeckt worden ist.

5.2.2.2 Einfluss der Brennstoffzusammensetzung auf das Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom bei Leder-Restmüll-Mischungen

Die zweite in Bezug auf das Beispielprodukt Lederschuhe näher zu untersuchende Annahme besagt, dass Chrom aufgrund der jeweiligen Brennstoffzusammensetzung bei den Brennstoffen Leder und Restmüll ein unterschiedliches Oxidations- und Auslaugverhalten zeigt. Die Zusammensetzung der Mischungsvarianten ist in Kapitel 3.2.2.2 beschrieben.

Um die Mischungsvarianten miteinander vergleichen zu können wurde der aus der Mischung auslaugbare Chrom-Anteil berechnet (Formel 8). Ein Vergleich auf Basis der im Eluat gemessenen Chromgehalte wie in Abbildung 9 ist nicht möglich, da sich die Chrom-Gesamtgehalte der Mischungsvarianten zum Teil deutlich voneinander unterscheiden (Tabelle 17). Der **auslaugbare Anteil [%]** setzt den Chromgehalt im Eluat mit dem Chrom-Gesamtgehalt der Asche in Beziehung. Er gibt an, welcher Anteil des gesamten in der Asche vorhandenen Chroms ausgelaugt werden konnte.

Formel 8: Berechnung des auslaugbaren Anteils von Chrom

$$Auslaugbarer\ Anteil\ [\%] = 100 * \frac{Chromgehalt\ im\ Eluat\ [mg/L] *\ L/S\ [L/kg]}{Gesamtchrom\ der\ Asche\ [mg/kg\ TM]}$$

L/S … Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis [L/kg]

Für den „Chromgehalt im Eluat“ wurden die entsprechenden Messwerte eingesetzt. Der Chromgehalt in der Asche wurde nicht analytisch bestimmt, sondern dem berechneten Chromgehalt der Mischungsvarianten (Tabelle 17) gleich gesetzt. Die Gleichsetzung von Chromgehalt der Mischung (= Input in die Verbrennung bzw. Veraschung) und Chromgehalt der Asche (= Output der Verbrennung bzw. Veraschung) ist zulässig, da der Transferfaktor in die Abluft für Chrom bei der Verbrennung von kommunalen Abfällen annähernd Null ist (Belevi und Moench, 2000). Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von Chrom verdampfen Chromverbindungen bei den in Müllverbrennungsanlagen erreichten Temperaturen kaum (Thipse und Dreizin, 2002, Zhang et al., 2008). In die Abluft gelangt Chrom daher vorwiegend, wenn es von anderen Partikeln mitgerissen wird (Zhang et al., 2008). Aufgrund der sehr geringen Strömungsgeschwindigkeiten im verwendeten Muffelofen (Nabertherm C6) sind keine relevanten Verluste an Chrom über die Abluft anzunehmen.

In Abbildung 10 werden die auslaugbaren Anteile (X-Achse) aller Mischungsvarianten den pH-Werten der Eluate (Y-Achse) gegenüber gestellt, gruppiert nach den Zieltemperaturen. Innerhalb einer Zieltemperatur sind die Mischungsvarianten nach ansteigendem Chromgehalt (Tabelle 17) angeordnet. Wie aus der Grafik ersichtlich ist, weisen sowohl die pH-Werte der Eluate als auch die auslaugbaren Chrom-Anteile eine große Schwankungsbreite auf. Die pH-Werte der analysierten Eluate bewegen sich im Bereich von pH 6,6 bis pH 12,2. Die auslaugbaren Anteile liegen zwischen 0 % und 100 %.

Auslaugbare Anteile von über 100 % sind auf Ungenauigkeiten in der Berechnung zurückzuführen. Diese ergeben sich daraus, dass der Chromgehalt der eluierten Aschen nicht für jede einzelne Probe analytisch bestimmt, sondern für jede Mischungsvariante berechnet worden ist. Weichen die tatsächlichen Chromgehalte der eluierten Aschen von den berechneten Gesamtgehalten ab, kann dies zu auslaugbaren Anteilen von über 100 % führen.

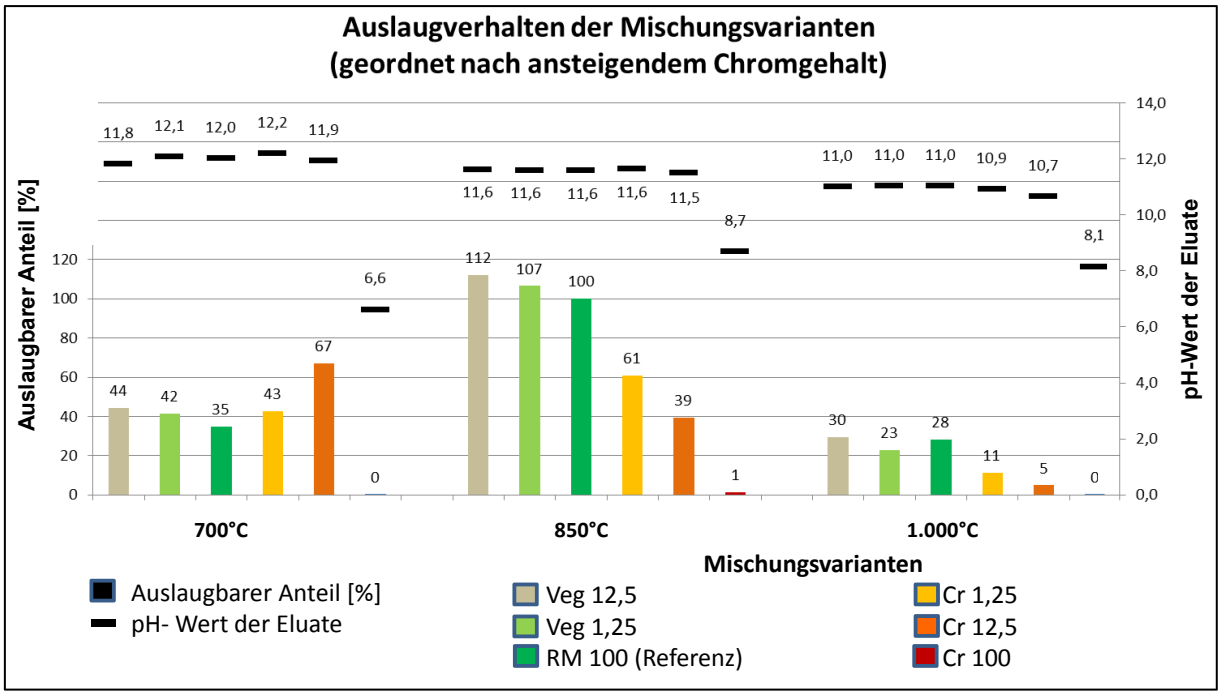

Abbildung 10: Auslaugbare Anteile [%] sowie pH-Werte der Eluate aller Mischungsvarianten gruppiert nach den Zieltemperaturen (eig. Darstellung)

Aus Abbildung 10 ist ersichtlich, dass sich die Restmüll-basierten Mischungen (Veg12,5; Veg1,25; RM100; Cr1,25 und Cr12,5) sowohl im pH-Wert als auch beim auslaugbaren Anteil deutlich von reinem Leder (Cr100) unterscheiden. Der Unterschied innerhalb der Restmüll-basierten Mischungsvarianten ist im Vergleich dazu gering.

Wie in Kapitel 5.2.1.3 beschrieben, hängt das Oxidationsverhalten von Chrom von der Brennstoffzusammensetzung (v.a. vom Vorhandensein von Alkali- und Erdalkalimetallen) ab. Die Zusammensetzung des Brennstoffes (auch als „Matrix“ bezeichnet) bestimmt des Weiteren die Alkalität der Eluate, die wiederum die Auslaugbarkeit von Schwermetallen aus der Asche beeinflusst. Der pH-Wert ist ein Indikator für die Alkalität der Eluate.

Die Gegenüberstellung von pH-Werten und auslaugbaren Anteilen zeigt, dass bei annähernd gleichem pH-Wert kein eindeutiger Trend bei den auslaugbaren Anteilen erkennbar ist. Beim Vergleich der auslaugbaren Anteile von Eluaten mit einem pH-Wert von über 11,5 mit Eluaten mit einem pH-Wert kleiner 11 sind bereits Unterschiede erkennbar: Bei den weniger alkalischen Eluaten sind die auslaugbaren Anteile geringer. Bei einem pH-Wert-Sprung zwischen neutralem Bereich (Cr100) und alkalischem Bereich (übrige Mischungsvarianten) zeigen sich starke Unterschiede bei den auslaugbaren Anteilen.

Die Unterschiede in der Alkalität der Eluate spiegeln die unterschiedliche Zusammensetzung der Probenmaterialien wider. Alle Eluate mit neutralem bzw. schwach alkalischen pH-Wert sind den Aschen von Cr100 (reines chromgegerbtes Leder) zuzuordnen. Cr100 ist die einzige Mischungsvariante ohne Restmüll-Anteil. Die übrigen Mischungsvarianten bestehen zum Großteil bzw. gänzlich (RM100) aus Restmüll. Die pH-Werte ihrer Eluate bewegen sich alle im Bereich von pH 11 bis pH 12. Im Vergleich zu Restmüll ist der Gehalt an Alkalibildnern (z.B. Ca, Ka, Na) bei Leder deutlich geringer. Restmüll enthält etwa die 10-fache Masse an Alkali- und

Erdalkalimetallen als Leder (Tabelle 17). Durch den höheren Gehalt an Alkalibildnern weisen die Eluate der Restmüll-basierten Mischungen deutlich alkalischere pH-Werte auf als die von reinen Lederaschen. Diese Tatsache ist für die Deponierung der Rückstände relevant, da die Mobilität von Chrom mit steigender Alkalität der Verbrennungsrückstände bzw. Eluate zunimmt (van der Sloot et al., 2001, Hjelmar und Hansen, 2005, Quina et al., 2009).

Der Gehalt an Alkalibildnern beeinflusst jedoch nicht nur das Auslaugverhalten von Chrom, sondern auch die Chromoxidation selbst. Stehen ausreichend Alkalibildner im Brennstoff zur Verfügung, läuft die Chromoxidation schneller und in größerem Umfang ab. In chromgegerbtem Leder ist im Vergleich zu Restmüll zwar viel mehr Chrom enthalten, das potenziell zu Chrom(VI) oxidieren kann, der Gehalt an Alkalibildnern ist jedoch so gering, dass weniger als 1 % des in den Aschen enthaltenen Chroms als Chrom(VI) im Eluat wiedergefunden wurde (Abbildung 10). Ein derart geringes Oxidationsausmaß bei der thermischen Behandlung von reinen Lederabfällen kann durch die Literatur - beispielsweise bei Bahillo et al. (2004) - bestätigt werden. Im Vergleich dazu standen dem Chrom in den Restmüll-basierten Mischungen ausreichend Reaktionspartner zur Synthese von Chromaten zur Verfügung, sodass bis zu 100 % des enthaltenen Chroms als Chrom(VI) im Eluat vorlagen. Stehen keine bzw. nicht ausreichend Alkalibildner zur Chromatsynthese zur Verfügung, oxidiert Chrom erst bei einer höheren Verbrennungstemperatur. Reines Cr_2O_3 beispielsweise oxidiert erst bei über 1.500°C (Stam et al., 2011), während die Synthese von Chromaten im Temperaturbereich von 300°C bis 1.200°C stattfindet (MUV-BW, 2003).

Aus dem Chromgesamtgehalt eines Brennstoffs bzw. einer Asche allein kann folglich nicht auf den auslaugbaren Anteil an Chrom geschlossen werden. Die Annahme, dass die Unterschiede in der stofflichen Zusammensetzung von Leder und Restmüll zu Unterschieden im Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom führen, kann durch die vorliegenden Messergebnisse bestätigt werden.

5.3 Verhalten und Verbleib von Chrom auf Deponien

Die Produktion und Freisetzung von (schadstoffbelastetem) Sickerwasser ist der bedeutendste langfristige Umwelteffekt, der von Abfalldeponien ausgeht (Hjelmar und Hansen, 2005). Bei der Deponierung chromhaltiger Abfälle bzw. Abfallbehandlungsrückstände besteht das (Umwelt-)Risiko, dass Chrom(VI) aus dem abgelagerten Material ausgetragen wird. Durch die Freisetzung von Chrom(VI) über das Sickerwasser kann es potenziell zu einer Kontamination von Böden sowie Oberflächen- und Grundwasser kommen (Cornelis et al., 2008). Die anfallende Sickerwassermenge bzw. -qualität ergibt sich aus einem komplexen Zusammenspiel hydrologischer und biogeochemischer Prozesse. Das Ausmaß des Sickerwasseranfalls wird hauptsächlich von Niederschlagsregime und hydrologische Faktoren (z.B. bevorzugte Wege für den Sickerwasserstrom im Deponiekörper) bestimmt (Johnson et al., 1999). Durch den Abbau organischer Bestandteile im abgelagerten Material wird weiteres Sickerwasser gebildet (Heiß-Ziegler et al., 2004). Biogeochemische Faktoren bestimmen bedeutende Parameter wie pH-Wert und Redox-Potenzial des Sickerwassers, welche die Löslichkeit von beispielsweise organischen Verbindungen oder Schwermetallen und damit die (Schad-)Stoffbelastung des Sickerwassers beeinflussen (Johnson et al., 1999).

Die Rückstände aus der bisher in der Arbeit betrachteten Abfallbehandlungsarten (mechanisch-biologische sowie thermische Behandlung) werden je nach Zusammensetzung auf Deponien für nicht gefährliche Abfälle (Massenabfalldeponie (MAD), Reststoffdeponie (RSD)) oder in Untertagedeponien (UT) für gefährliche Abfälle abgelagert. Die entsprechenden rechtlichen Vorgaben bezüglich erlaubte Schadstoffgehalte etc. sind in der österreichischen Deponieverordnung (DVO) 2008 enthalten. Die festen Rückstände der Rauchgasreinigung werden üblicherweise aufgrund ihrer hohen Gehalte an löslichen Salzen, leicht auslaugbaren Schwermetallen (z.B. Pb, Cd, Cr und Zn) und organischen Schadstoffen (z.B. Dioxine, Furane) als gefährliche Abfälle eingestuft (Quina et al., 2008). Laut Winter et al. (2005) mussten 2003 rund 100 % der Rückstände aus der Rauchgasreinigung (z.B. Filterkuchen) und weniger als 4 % der MVA-Schlacken und Aschen zur Untertagedeponierung exportiert werden. Der Rotterest aus der biotechnischen Behandlung als Bestandteil der MBA wird fast zur Gänze auf Massenabfalldeponien entsorgt (Neubauer und Öhlinger, 2006).

Tabelle 18: Verbleib der festen Rückstände aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (Neubauer und Öhlinger, 2006) sowie der thermischen Abfallbehandlung (Böhmer et al., 2007)

	Art der Rückstände	**Deponietyp**
Thermische Behandlung	Schlacke oder Bettasche	MAD, RSD
	Flugaschen	UT, RSD, MAD
	Rückstände der Rauchgasreinigung (z.B. Filterkuchen)	UT, RSD
MBA	Rotterest (Feinfraktion nach Absieben des Rotteguts)	MAD

Anmerkungen:
MAD … Massenabfalldeponie
RSD … Reststoffdeponie
UT … Untertagedeponie

Zum Auslaugverhalten von Chrom aus alkalischen Abfällen aus der thermischen Abfallbehandlung gibt es ein breites Spektrum an Literatur. Die Auslaugbarkeit von Chrom aus Rotteresten der MBA wird in der Literatur dagegen kaum behandelt. Die folgenden Ausführungen zum Auslaugverhalten von Chrom beziehen sich daher zum Großteil auf alkalische Rückstände der thermischen Behandlung.

5.3.1 Einflussfaktoren auf die Auslaugbarkeit von Chrom aus alkalischen Verbrennungsrückständen

Die Mobilität und damit die Auslaugbarkeit von Chrom aus Abfallbehandlungsrückständen sind primär vom Oxidationszustand der Chromverbindungen und damit von reduzierenden und oxidierenden Vorgängen in der Deponie sowie vom pH-Wert des deponierten Materials abhängig. Des Weiteren können auch die Adsorption von Chrom(VI) an Mineralien sowie erhöhte Temperaturen in der Schlackedeponie die Auslaugbarkeit beeinflussen.

5.3.1.1 Oxidationszustand von Chrom

Der Oxidationszustand, in dem Chrom in Deponiekörper vorliegt, wird großteils davon bestimmt, in welcher Oxidationsform das Chrom im Deponie-Inputmaterial (Abfälle bzw. Abfallbehandlungsrückstände) vorliegt. Im Verlauf der Deponierung können Redox-Prozesse den Oxidationszustand verändern. Durch oxidierende bzw. reduzierende Bestandteile im abgelagerten Material kann es im Laufe der Deponierung zu einer Oxidation von Chrom(III) bzw. zu einer Reduktion von Chrom(VI) kommen. Als **chromoxidierende Bestandteile** in alkalischen MVA-Rückständen wurden beispielsweise MnO_2 und O_2 identifiziert (Cornelis et al., 2008). **Chromreduzierende Bestandteile** sind unverbranntes organisches Material, Fe^0, H_2, Al^0, Eisen(II) - Verbindungen (Cornelis et al., 2008) sowie Sulfide (Abbas et al., 2001). Elementare Metalle (z.B. Al, Fe, Zn) sowie Eisen(II)-Verbindungen können über einen langen Zeitraum hinweg Chrom(VI) reduzieren. Die reduzierende Wirkung von H_2 dagegen ist kurzfristig (Sabbas et al., 2003).

Nach Cornelis et al. (2008) ist das Potenzial zur Chromreduktion von Flugaschen und Rückständen der Rauchgasreinigung geringer als das von Schlacken, da sie im Vergleich zu Schlacke geringere Mengen an chromreduzierenden Bestandteilen enthalten.

5.3.1.2 Auslaugbarkeit von Chrom in Abhängigkeit vom pH-Wert

Cr_2O_3 (als Stellvertreter für Chrom(III)-Verbindung) weist bei pH < 5 sowie pH > 13 eine sehr hohe Auslaugbarkeit auf (Santos et al., 2013), im neutralen und leicht alkalischen Bereich ist Chrom(III) praktisch unlöslich (Chen et al., 2003, Santos et al., 2013). Chrom(VI)-Verbindungen dagegen können über einen weiten pH-Bereich aus den Rückständen ausgelaugt werden (Cornelis et al., 2008).

Studien zur Auslaugbarkeit von Chrom aus alkalischen Abfallverbrennungs-rückständen zeigen, dass im Bereich pH < 6 die Auslaugbarkeit mit sinkendem pH-Wert ansteigt. Im Bereich pH 6 bis pH 8 ist die Auslaugbarkeit minimal. Im alkalischen Bereich steigt die Auslaugbarkeit mit steigendem pH-Wert an (van der Sloot et al., 2001, Hjelmar und Hansen, 2005, Quina et al., 2009).

Bei pH-Werten < 5 verhält sich die Auslaugbarkeit von Chrom bei Schlacken und Flugaschen sehr ähnlich. Bei pH > 5 zeigen sich deutliche Unterschiede im Auslaugverhalten, wobei die aus der Flugasche auslaugbaren Chromkonzentrationen deutlich über jenen liegen, die aus MVA-Schlacke ausgelaugt werden können. Van der Sloot et al. (2001) begründen dies damit, dass Chrom in Rückständen der Rauchgasreinigung vorwiegend als Chromat vorliegt, während es in der Schlacke, die ein leicht reduzierendes Milieu aufweist, als Chrom(III) vorliegt.

5.3.1.3 Einfluss von Adsorptionsprozessen und erhöhten Temperaturen im Deponiekörper auf die Auslaugbarkeit von Chrom

Durch die **Adsorption von Chrom(VI) an feinkörnigen Mineralien** kann Chrom langfristig im abgelagerten Material gebunden werden, wodurch sich die Verfügbarkeit von auslaugbarem Chrom reduziert (Gori et al., 2011, Santos et al., 2013). Der Rückhalt von Chrom(VI) im Deponiekörper durch die Adsorption von Chrom(VI)-Anionen an mineralische Oberflächen ist jedoch nur bei schwach alkalischen pH-Werten relevant, bei denen die Mineralien (z.B. Oxide) eine

entsprechend große positive Ladung haben. In gealterten Rückständen kann Chrom(VI) beispielsweise an Al- und Fe-Oxide adsorbieren (Cornelis et al., 2008). Bei hohen pH-Werten dagegen (z.B. frische MVA-Schlacken) sind die mineralischen Oberflächen vorwiegend negativ geladen (Abbas et al., 2001).

Höhere Chromkonzentrationen im Sickerwasser könnten auch durch die **erhöhten Temperaturen in Schlackedeponien** bedingt sein. In Deponien, auf denen frische MVA-Schlacke abgelagert wird, kann die Temperatur im Deponiekörper durch exotherme Verwitterungsreaktion auf bis zu 90°C ansteigen (Sabbas et al., 2003, Heiß-Ziegler et al., 2004). Abbas et al. (2001) konnten zeigen, dass eine Elution von MVA-Rückständen im Temperaturbereich von 90 - 95°C zu höheren Chromkonzentrationen im Sickerwasser führt als eine Elution bei Raumtemperatur. In vorbehandelter Schlacke läuft nur mehr ein geringer Teil dieser exothermen Reaktionen ab, wodurch die Temperatur in Deponien, auf denen aufbereitete Schlacken abgelagert werden, wesentlich weniger ansteigt. Erhöhte Temperaturen im Deponiekörper von Schlackedeponien können auch nach Jahren bzw. Jahrzehnten noch nachgewiesen werden (Mostbauer und Lechner, 2009, Laner, 2011). Andererseits beschleunigt erhöhte Temperatur fast jede chemische Reaktion und damit ist auch eine verstärkte Reduktion von Chrom(VI) an Metalloberflächen zu erwarten (Mostbauer, 2016).

5.3.2 Verhalten von Chrom auf Deponien für alkalische Verbrennungsrückstände

Deponien für MVA-Rückstände (i.d.R. Reststoffdeponien) können oxidierende Bereiche (z.B. Zutritt von O_2) wie auch reduzierende Bereiche (Zutritt von Deponiegas oder Bildung von H_2) enthalten (Mostbauer und Lechner, 2009). In reduzierenden Bereichen liegt Chrom primär als Chrom(III) vor (Hjelmar, 1996, van der Sloot et al., 2001, Sanz et al., 2003), da Chrom(VI) in einer reduzierenden Umgebung nicht stabil ist und reduziert wird (Sanz et al., 2003). In Bereichen mit chromoxidierenden Bestandteilen kann Chrom potenziell als Chrom(VI) und damit als Schadstoff vorliegen (Cornelis et al., 2008). Rasch aufgebaute Reststoffdeponien weisen nach Mostbauer und Lechner (2009) zunächst ein reduzierendes, danach ein eher oxidierendes Milieu auf. Langsam aufgebaute Reststoffdeponien sowie Schlacken, die einer Mietenalterung[20] unterzogen werden, haben tendenziell ein eher oxidierendes Milieu. Gemäß Hjelmar (1996) kann das reduzierende Milieu frischer MVA-Schlacken bis zu 20 Jahre erhalten bleiben.

Der pH-Wert von Schlackedeponien verändert sich mit der Zeit. Frische, nicht gealterte MVA-Schlacken sind stark alkalisch und weisen pH-Werte von pH 10 bis pH 13 auf (Heiß-Ziegler et al., 2004, Cornelis et al., 2008). Auch das Sickerwasser frischer Schlacken ist mit pH-Werten von pH 10 bis pH 12,5 stark alkalisch (Heiß-Ziegler et al., 2004). Mit zunehmendem Deponiealter sinkt der pH-Wert durch Verwitterungs- bzw. Alterungsprozesse ab. Diese Absenkung ist auf zahlreiche Mechanismen zurückzuführen, u.a. auf die Karbonatisierung der Schlacke (Mostbauer und Lechner, 2009). Dabei reagiert gasförmiges oder gelöstes CO_2 mit alkalischen Schlackebestandteilen und bildet Karbonate und Hydrogenkarbonate. Der pH-Wert sinkt dadurch auf pH 7,0 bis pH 8,5 ab (Heiß-Ziegler et al., 2004). Der

[20] Mietenalterung: Die Schlacke wird vor dem Einbau in die Deponie in Mieten gelagert, um die Verwitterungsprozesse und damit u.a. das Absinken des pH-Werts technisch zu beschleunigen (Mostbauer und Lechner, 2009).

pH-Wert von Sickerwasser von stark verwitterter bzw. vollständig karbonatisierter Schlacke liegt ebenfalls im neutralen Bereich (Sabbas et al., 2003, Heiß-Ziegler et al., 2004). Mit dem Übergang vom (stark) alkalischen Milieu junger Schlackedeponien zum neutralen pH-Bereich gealterter Rückstände geht auch die Auslaugbarkeit von Chrom zurück (Kapitel 5.3.1.2). Durch die hohe Pufferkapazität karbonatisierter Schlacken gegenüber Säuren kann der neutrale pH-Bereich über einen langen Zeitraum gehalten werden (Heiß-Ziegler et al., 2004). Ist dieser Karbonatpuffer (nach tausenden von Jahren) aufgebraucht, kann der pH-Wert theoretisch unter pH 7 fallen und es könnte eventuell zu einer erhöhten Freisetzung von Schwermetallen kommen (Laner, 2011).

Durch Langzeitbeobachtungen von Deponien, auf denen Rückstände der Abfallverbrennung abgelagert werden, konnte ein entsprechender Rückgang der Chromkonzentration im Sickerwasser dokumentiert werden (Hjelmar und Hansen, 2005, Laner, 2011). Die Beobachtung einer dänischen Deponie für MVA-Rückstände beispielsweise zeigt, dass sich im Verlauf von 30 Jahren die Chromkonzentration im Sickerwasser um mehr als eine Zehnerpotenz reduziert hat. Der pH-Wert des Sickerwassers ist im gleichen Zeitraum ebenfalls leicht gesunken (Hjelmar und Hansen, 2005). Die in diesem Zeitraum aufgetretenen Schwankungen der Chromkonzentration im Sickerwasser lassen sich laut Hjelmar und Hansen (2005) mit Schwankungen des pH-Werts sowie des Redox-Potenzials in Verbindung bringen. Regenereignisse beispielsweise können den pH-Wert des Sickerwassers kurzfristig von üblicherweise pH 8 bis pH 11 auf pH 8 bis pH 9 absenken (Johnson et al., 1999) und so zu schwankenden Chromkonzentrationen im Sickerwasser führen (Weigand et al., 2003).

Andere Studien hingegen berichten von einem Anstieg der Chromkonzentrationen im Sickerwasser im Verlauf der Deponierung. Gori et al. (2011) sowie weitere Studien konnten mit fortschreitender Verwitterung ein Ansteigen der Auslaugbarkeit von Chrom aus MVA-Rückständen sowie Holzaschen feststellen. Als möglichen Grund dafür nennen die Autoren eine Verminderung der Reduktionskapazität von Aluminium. Die Reduktion von Chrom durch Aluminium ist eine gekoppelte Reaktion, bei der elementares Al(0) zu Al(III) oxidiert und Chrom(VI) zu Chrom(III) reduziert wird (Abbas et al., 2001). Im Zuge der Alterungsprozesse oxidiert Al(0) jedoch mit O_2 oder (im alkalischen Milieu) mit H_2O und steht damit nicht mehr zur Chromreduktion zur Verfügung, wodurch mehr Chrom(VI) ausgelaugt werden kann (Gori et al., 2011). Die Reduktion von Chrom(VI) durch Al(0) läuft daher in gealterten Schlacken langsamer und in geringerem Umfang ab als in frischen Rückständen (Chen et al., 2003).

5.3.3 Verhalten von Chrom auf Deponien für MBA-Material

Untersuchungen von Robinson et al. (2005) haben gezeigt, dass Sickerwasser von Deponien, auf denen MBA-Rückstände abgelagert werden, geringere Chromgehalte aufweist als Sickerwasser von Deponien, auf denen unvorbehandelter Restmüll abgelagert wird. Je höher der Grad der biologischen Stabilisierung war, desto geringer waren die Chromkonzentrationen im Sickerwasser (Robinson et al., 2005). Die pH-Werte des Sickerwassers von Deponien, auf denen MBA-Rückstände abgelagert werden, liegen im Bereich von pH 7,0 bis pH 8,5 (Heiß-Ziegler et al., 2004). Dies begünstigt Sorptionsvorgänge und verringert das Risiko einer Oxidation von Chrom(III) durch Sauerstoff (Mostbauer, 2016).

5.3.4 Langzeitverhalten von Chrom auf Deponien

Der Schadstoffaustrag aus Deponien kann generell über das Deponiegas oder über das Sickerwasser erfolgen. Für Chrom ist nur ein Austrag über das Sickerwasser relevant. Ob Chrom langfristig im Deponiekörper verbleibt oder ausgewaschen wird, wird vor allem durch den Oxidationszustand von Chrom und dem pH-Wert von Deponiekörper bzw. Sickerwasser bestimmt (siehe Einflussfaktoren auf das Auslaugverhalten von Chrom Kapitel 5.3.1). Für die Abschätzung des Risikos, das von Deponien ausgeht, sind die Gehalte an Gesamtchrom im abgelagerten Material sowie auslaugbaren Anteilen (vorwiegend Chrom(VI)-Verbindungen) wichtige Parameter. Auslaugbares Chrom belastet das Sickerwasser kurz- bis mittelfristig. Der Gesamtgehalt stellt das Potential dar, das ausgewaschen werden könnte, wenn durch ungünstige Bedingungen Chrom(III) im Deponiekörper zu Chrom(VI) oxidieren sollte, bzw. das langfristig freigesetzt werden könnte, wenn der Karbonatpuffer in alkalischen Ablagerungen in tausenden Jahren aufgebraucht ist (Prokisch et al., 1997).

Bei Deponien für alkalische Verbrennungsrückstände (z.B. Schlacke- bzw. Reststoffdeponien) kann das abgelagerte Material sowohl Chrom(III) als auch Chrom(VI)-Verbindungen enthalten (Abbas et al., 2001). Der pH-Wert von Schlackedeponien ist zunächst stark alkalisch und sinkt durch Alterungsprozesse mit zunehmendem Deponiealter in den neutralen Bereich ab (Heiß-Ziegler et al., 2004). Dreiwertiges Chrom(III) ist im alkalischen Bereich (pH < 13) gering löslich, im neutralen Bereich praktisch unlöslich (Santos et al., 2013) und verbleibt damit vermutlich in der Deponie. Chrom(VI) dagegen ist in stark alkalischen jungen Deponien sehr mobil (z.B. van der Sloot et al., 2001) und kann potenziell aus der Deponie freigesetzt werden. Sinkt der pH-Wert zum neutralen Bereich ab, geht auch die Auslaugbarkeit von Chrom(VI) zurück (z.B. van der Sloot et al., 2001). Überschreitungen der erlaubten Chrom(VI)-Konzentrationen im Sickerwasser gibt es daher vor allem bei jungen Schlackedeponien (z.B. Quina et al., 2009; Laner, 2011; Santos et al., 2013). Mit zunehmendem Deponiealter gehen die im Sickerwasser beobachteten Chromkonzentrationen zurück (Laner, 2011).

Die Freisetzung von Chrom(VI) über das Deponiesickerwasser kann über einen langen Zeitraum relevant sein. Langzeitbeobachtungen von Sickerwasser aus Deponien für nicht gefährliche MVA-Rückstände (Schlackedeponien) zeigen, dass Chrom auch nach 30 Jahren noch im Sickerwasser nachgewiesen werden kann (Hjelmar und Hansen, 2005). Der überwiegende Teil des abgelagerten Chroms verbleibt jedoch auf der Deponie. Materialflussanalysen von Laner (2011) zeigen, dass bei einer Monodeponie für MVA-Schlacken ca. 99,99 % des Chroms im Deponiekörper verbleiben[21] und weniger als ca. 0,01 % des Chroms über das Sickerwasser ausgetragen werden.

Für Ablagerungen von MBA-Material standen keine Informationen über das Langzeitverhalten von Chrom zur Verfügung. Aus folgenden Gründen kann jedoch davon ausgegangen werden, dass Chrom überwiegend im deponierten MBA-Material verbleibt und nicht freigesetzt wird:

[21] Die Massenbilanzen von Laner (2011) wurden für MVA-Schlackedeponien mit einem durchschnittlichen Abfallalter von 3,8 bzw. 14,5 Jahren erstellt.

- Studien zeigen, dass die Mobilität von Chrom mit zunehmender biologischer Stabilisierung (und somit mit zunehmender Rottedauer) abnimmt und die Chromkonzentrationen in Sickerwasser von MBA-Material deutlich geringer sind als die von frischem Restmüll (Robinson et al., 2005, van Praagh et al., 2009).
- Im Restmüll liegt Chrom überwiegend als Chrom(III) oder elementar vor. Da metallische Produkte (elementares Chrom) im Zuge der mechanischen Aufbereitung abgetrennt werden, enthält das biotechnisch behandelte Material (Rottegut) überwiegend dreiwertiges Chrom. Bei der biotechnischen Behandlung kommt es zu keiner Chromoxidation (Kapitel 5.1). Im deponierten Rottegut liegt Chrom folglich ebenfalls überwiegend dreiwertig vor.
- Der pH-Wert von Sickerwasser aus Deponien für MBA-Rückstände liegt im neutralen Bereich (Heiß-Ziegler et al., 2004), in dem Chrom(III) praktisch nicht auslaugbar ist (z.B. Santos et al., 2013).

5.4 Chromhaltige Lederschuhe bei der Abfallbehandlung und -deponierung

Wie das in Kapitel 4.3.3 dargestellte Entsorgungsszenario zeigt, landen in Österreich entsorgte Lederschuhe schlussendlich in der thermischen Behandlung. Sie gelangen entweder direkt in die Müllverbrennungsanlage oder werden bei der mechanischen Abfallaufbereitung (Splitting) in die heizwertreiche Fraktion transferiert, die nachfolgend ebenfalls thermisch behandelt wird.

Laut Binner (2016) kann es jedoch vorkommen, dass kleinstückige Lederschuhe (z.B. Kinderschuhe) beim Splitting nicht in die heizwertreiche Fraktion transferiert werden, sondern zunächst ins Rottegut und damit in die **biotechnische Behandlung** gelangen. Aufgrund ihres hohen Organikgehalts sind Leder(abfälle) an sich für die Kompostierung geeignet. Durch die Stabilisierung der organischen Verbindungen im Gerbprozess ist gegerbtes Leder jedoch wesentlich schwerer abbaubar als beispielsweise die organischen Fraktionen im Restmüll (Tatàno et al., 2012). Zuriaga-Augustí et al. (2015) konnten bei chromgegerbtem sowie vegetabil gegerbtem Leder, das 45 Tage gemeinsam mit Lebensmittelabfällen kompostiert wurde, keinen bis kaum einen biologischen Abbau feststellen. Eine Hemmung der biologischen Abbauprozesse bzw. Mikroorganismen durch den Zusatz der Lederproben konnte ebenso wenig beobachtet werden (Zuriaga-Agustí et al., 2015). Die in den Schuhen enthaltenen Metall- und Kunststoffbestandteile sind im Allgemeinen nicht biologisch abbaubar. Da sich durch den fehlenden biologischen Abbau die Stückgröße der Schuhe im Verlauf der Rotte nicht verändert, landen sie beim Absieben des Rotteguts auf 10 bis 40 mm (Neubauer und Öhlinger, 2006) im Siebüberlauf (heizwertreiche Fraktion) und werden in weitere Folge thermisch behandelt. Eine Deponierung gemeinsam mit der Feinfraktion des Rotteguts auf Massenabfalldeponien ist nicht wahrscheinlich.

Sollten im deponierten MBA-Material dennoch aus beispielsweise Lederschuhen stammende chromhaltige Lederfragmente enthalten sein, ist eine Freisetzung von Chrom aus diesen Lederteilen trotzdem nicht zu erwarten, da Chrom im Leder überwiegend als dreiwertiges Chrom-Trioxid (Cr_2O_3) und somit wenig mobil vorkommt (Sanz et al., 2003) und der Rotteprozess im Regelfall zu keiner Chromoxidation führt.

Da Lederschuhe einen hohen Heizwert besitzen (16,8 MJ / kg nach Niessen 2002), kann in Abwesenheit von stofflichem Recycling die **thermische Behandlung** von Lederschuhen als durchaus zweckmäßig erachtet werden. Ihr Energiegehalt liegt über dem durchschnittlichen unteren Heizwert des Inputmaterials österreichischer Abfallverbrennungsanlagen von 8 - 10 MJ / kg nach Böhmer et al. (2007).

Die Ergebnisse der thermischen Behandlung von Restmüll mit verschiedenen Lederanteilen zur Simulation der Verbrennung von Lederschuhen (Kapitel 5.2.2) deuten darauf hin, dass bei der thermischen Behandlung von Lederschuhen ein Teil des im Leder enthaltenen Chroms zu Chrom(VI) oxidieren und damit potenziell ein Risiko bei der Deponierung der Verbrennungsrückstände darstellen kann. Fachliteratur zum Verhalten von Chrom bei der Monoverbrennung von ganzen Lederschuhen, die als Vergleich zu den durch die Simulation generierten Daten herangezogen hätte werden können, stand nicht zur Verfügung.

Im Vergleich zu reinem Restmüll zeigen sich bei Mischungen aus Restmüll und Leder mit Lederanteilen bis 0 % zu 12,5 % keine Unterschiede im Oxidationsverhalten von Chrom. Restmüll enthält derzeit durchschnittlich rund 1,8 % Schuhe (Tabelle 9). Selbst wenn sich dieser Anteil aufgrund des leicht ansteigenden Schuhverbrauchs vergrößern sollte, lassen die Versuchsergebnisse bei gleichbleibenden Rahmenbedingungen (z.B. Art der Feuerungsanlage) keine signifikanten Veränderungen des Oxidationsverhaltens von Chrom bei der Verbrennung von Restmüll vermuten.

Des Weiteren zeigen die Ergebnisse der Simulation der thermischen Behandlung von Restmüll mit verschiedenen Lederanteilen, dass die Chromgehalte im Eluat der Aschen aller Probenmischungen bei 700°C geringer sind als bei 850°C. Die Verbrennungstemperatur von 850°C entspricht der thermischen Behandlung von (unvorbehandeltem) Restmüll in konventionellen Müllverbrennungsanlagen (idR. Rostfeuerungen mit nassem Schlackeaustrag), die entsprechend gesetzlicher Vorgaben in diesem Temperaturbereich betrieben werden. Die heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting dagegen wird in der Regel in Anlagen behandelt, die speziell für Brennstoffe mit höherem Heizwert konzipiert sind, beispielsweise Wirbelschichtfeuerungen. Wirbelschichtanlagen können spezifisch mit dem Ziel minimaler NO_X-Bildung bei 700°C betrieben werden. Im Rahmen der für diese Masterarbeit durchgeführten Versuche wurde die Chromoxidation bei Wirbelschichttechnologien jedoch nicht näher untersucht. Aufgrund der höheren Verbrennungstemperaturen ist zu vermuten, dass bei der gemeinsamen Verbrennung von Lederschuhen und Restmüll in konventionellen Müll-verbrennungsanlagen mehr Chrom oxidiert und die verbleibenden Rückstände potenziell ein höheres Gefährdungspotenzial (Freisetzung von Chrom (VI) auf der Deponie) besitzen als es bei der Behandlung von Lederschuhen als Teil der heizwertreichen Fraktion aus dem Splitting in Wirbelschichtfeuerungen der Fall wäre.

Als gegenläufiger Effekt können bei konventionellen Müllverbrennungsanlagen lokal und temporär Temperaturen bis zu 1.000°C auftreten, wodurch es zu einer teilweisen Versinterung der Schlacken damit zu einer Reduktion des Freisetzungspotenzials von Chrom(VI) kommt.

Bei der thermischen Behandlung chromhaltiger Abfälle in Wirbelschichtanlagen ist jedoch zu beachten, dass die heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting im Vergleich zu Restmüll einen höheren Kunststoffanteil und damit womöglich auch einen höheren Chlorgehalt aufweisen kann. Hohe Chlorgehalte im Brennstoff können nach

Thipse und Dreizin (2002) dazu führen, dass mehr Chrom in die gasförmige Phase transferiert wird und damit in Flugaschen, Zyklonaschen und Rückständen der Rauchgasreinigung landen bzw. je nach technischer Ausstattung der Anlage über das Rauchgas an die Umwelt freigesetzt werden könnte. Auch Chen et al. (2013) konnten zeigen, dass HCl im Rauchgas das Verdampfen von Chrom als dreiwertiges $CrCl_3$ sowie als sechswertiges CrO_2Cl_2 begünstigt. Bei dieser Thematik besteht noch weiterer Forschungsbedarf.

Die Versuchsergebnisse zeigen des Weiteren, dass Unterschiede in der Brennstoffzusammensetzung das Oxidations- und Auslaugverhalten von Chrom beeinflussen. Die Restmüll-dominierten Mischungen enthalten einen hohen Anteil an Alkali- und Erdalkalimetallen, die als Reaktionspartner für die Chromatsynthese zur Verfügung stehen. Dadurch oxidiert bei der gemeinsamen Verbrennung von Lederschuhen mit Restmüll ein größerer Anteil des im Brennstoff vorhandenen Chroms als es bei der alleinigen Verbrennung von Lederschuhen bzw. Lederabfällen der Fall wäre. Im Gegensatz zu Restmüll weist Leder einen sehr geringen Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen auf, wodurch nur ein geringer Anteil des im Leder vorhandenen Chroms oxidieren kann. Bei der Monoverbrennung von Leder muss jedoch aufgrund des hohen Stickstoffgehalts im Leder (14,1 % TM nach Bahillo et al., 2004) besonders auf NO_x- und N_2O-Emissionen geachtet werden (Bahillo et al., 2004, Kolomaznik et al., 2008).

In Österreich dürfen seit 2004 Siedlungsabfälle nicht mehr direkt deponiert werden, sondern müssen (mechanisch-biologisch oder thermisch) vorbehandelt werden. Lederschuhe können somit nicht als solche, sondern nur in Form von Abfallbehandlungsrückständen oder in sehr geringem Umfang als Bestandteile von MBA-Reststoffen auf die Deponie gelangen.

5.4.1 Exkurs: Verhalten von Chrom bei der Ablagerung von unvorbehandelten Abfällen

Während in Österreich Siedlungsabfälle seit 2004 nicht mehr unvorbehandelt abgelagert werden dürfen, ist die direkte Deponierung von Abfällen weltweit immer noch die vorherrschende Ablagerungsmethode. Lederschuhe beispielsweise, die über den Weiterverkauf noch tragbarerer Alttextilien in Osteuropa oder Afrika landen, werden dort mit großer Wahrscheinlichkeit ohne vorherige Behandlung auf sogenannten Reaktordeponien oder illegal entsorgt.

Reaktordeponien weisen jedoch gänzlich andere Charakteristika auf als die bereits beschriebenen Massenabfall- bzw. Reststoffdeponien (Deponien für alkalische Verbrennungsrückstände). Bei Reaktordeponien steigt der pH-Wert des Sickerwassers in den ersten Deponiephasen (Hydrolyse und Versäuerung sowie acetogene Phase) von pH 5 auf etwa pH 7 an und pendelt sich in der stabilen Methanphase sowie der Auslaugphase zwischen pH 7,5 und pH 8 ein (Heiß-Ziegler et al., 2004). Heiß-Ziegler et al. (2004) geben die Chromkonzentration im Sickerwasser solcher Deponien im Bereich von 0,03 - 1,6 mg / L (saure Phase) bzw. 0,3 mg / L (stabile Methanphase) an. Nach Robinson (2005) hingegen steigen die Chromkonzentrationen im Sickerwasser mit der Deponiedauer an. Die Chromgehalte von Sickerwasser aus Ablagerungen von unvorbehandeltem Restmüll werden von diesem Autor mit 0,6 mg / L in der acetogenen Phase sowie mit rund 5 mg / L in der methanogenen Phase angegeben. Bei frischem Restmüll liegen die

Chromkonzentrationen im Sickerwasser zwischen 0,41 und 1,3 mg / L (Robinson, 2005). Diese Sickerwassergehalte würden den österreichischen Grenzwert für Gesamtchrom von 0,5 mg / L (AEV-Deponiesickerwasser) nicht bzw. nur teilweise einhalten.

Konsumprodukte sollten aufgrund der Gefährlichkeit von Chrom(VI)-Verbindungen nur elementare oder dreiwertige Chromverbindungen enthalten, die üblicherweise nicht aus der Deponie ausgewaschen werden sollten. Weisen frische Ablagerungen jedoch ein sehr saures Milieu mit pH-Werten kleiner pH 5 auf, kann es potenziell auch zu einer Freisetzung von Chrom(III) kommen (Santos et al., 2013). Durch Chrom(VI)-Verunreinigung im Produktionsprozess oder spontane Chromoxidation aufgrund ungünstiger Umweltbedingungen in der Nutzungsphase (z.B. langes Tragen von Lederschuhen) kann auch Chrom(VI) im Deponiekörper vorliegen. Die Freisetzung von Chrom(VI) aus der Deponien kann über die gesamte Deponiedauer relevant sein, da die Auslaugbarkeit von Chrom(VI)-Verbindungen über einen weiten pH-Bereich (sehr) hoch ist (Cornelis et al., 2008), sofern nicht nur Spuren an Chrom(VI) vorliegen und es bei neutralem pH-Wert zur Sorption kommt (Mostbauer, 2016).

5.4.2 Exkurs: Mögliches Zukunftsszenario - Recycling von Schuhen

Wie aus den MFAs ersichtlich ist, ist das Recycling von Schuhen derzeit im österreichischen Abfallwirtschaftssystem nicht gängige Praxis. Dies ist jedoch nicht nur in Österreich der Fall. Weltweit ist die stoffliche Verwertung von Schuhen derzeit kaum von Bedeutung. Nur weniger als 5 % der ausgedienten Schuhe werden recycelt, der Rest wird überwiegend deponiert (Lee und Rahimifard, 2012). Laut Rahimifard et al. (2007) wurde das bisher einzige etablierte Schuhrücknahme und -recycling Programm weltweit 1993 von Nike ins Leben gerufen („Reuse-A-Shoe“). Nach Angaben von Nike (2016) werden jährlich etwa 1,5 Millionen Paar Sportschuhe (aller Hersteller) für das Recycling gesammelt. Darüber, wie viel % davon tatsächlich recycelt werden, gibt es keine Informationen. Laut Nike wird aus den alten Sportschuhen ohne Metallteile („post-consumer“ Schuhabfälle) sowie aus Abfällen aus der Schuhherstellung („pre-consumer“ Schuhabfälle) sogenannter „Nike Grind“ hergestellt. Dieses Granulat wird zur Herstellung von Böden für beispielsweise Sportplätze eingesetzt.

Das grundlegende Problem des Schuhrecyclings ist, dass die komplexe Materialzusammensetzung von Schuhen das Recycling schwierig und kostenintensiv macht (Lee und Rahimifard, 2012). Die Trennung der einzelnen Materialien ist schwierig, da sie fest miteinander verbunden (verklebt bzw. vernäht) sind (UNIDO, 2000). Das Recycling von Schuhen kann auf prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Einerseits können Schuhe zerlegt, einzelne Teile der Schuhe ersetzt bzw. repariert oder zu einem neuen Produkt (Schuhe oder andere Produkte) zusammengefügt werden (Staikos et al., 2006). Andererseits können Schuhe ohne vorherige Sortierung in einem Shredder zerkleinert und in verschiedene als Sekundärrohstoffe einsetzbare Fraktion sortiert werden (Staikos et al., 2006). Aus zerkleinerten Schuhen können unterschiedliche Materialien wie Leder, Textilien, Kunststoffe oder Metalle abgetrennt und als Sekundärrohstoffe eingesetzt werden (Rahimifard et al., 2007). Wirtschaftliche Zerkleinerungs- und Separationsverfahren sind erst in der Entwicklung. Derzeit können die separierten Materialien nur zur Herstellung von Bodenbelägen für z.B. Sportstätten und Isolationsmaterialien eingesetzt werden

(„downcycling“), da noch nicht die nötige Sortenreinheit für die Herstellung hochwertigerer Produkte erreicht wird (Lee und Rahimifard, 2012).

Die im Zuge des Schuhrecyclings gewinnbare Lederfraktion kann verschiedenartig stofflich verwertet werden. Aus post-consumer Lederabfällen können beispielsweise Düngemittel[22] (UNIDO, 2000, Kolomaznik et al., 2012, Nogueira et al., 2010) oder in Verbindung mit Thermoplasten oder Gummi Verbundstoffe hergestellt werden. Aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften können Lederabfälle auch zum Absorbieren bestimmter flüssiger Stoffe wie z.B. Rohöl eingesetzt werden. Die Rückgewinnung von Chrom aus Aschen[23] der thermischen Behandlung von Leder ist ebenfalls möglich. Eine weitere Möglichkeit zur Chromrückgewinnung aus Lederabfällen ist diese chemisch zu verdauen und aus der erzeugten Lösung Chrom und Gelatine rückzugewinnen (UNIDO, 2000).

Im Bereich der Alttextilverwertung könnte das Recycling von Schuhen jedoch in absehbarer Zukunft Fuß fassen. SOEX, das nach eigenen Angaben weltweit führende Alttextilsortier- und Recyclingunternehmen, testet derzeit eine für das Unternehmen entwickelte Schuh-Recycling-Maschine. Zukünftig sollen die derzeit entsorgten, nicht mehr tragbaren Schuhe recycelt und Gummi, Leder und Metalle herausgeholt werden (Wahnbaeck, 2015). Allein für das größte Werk von SOEX in Wolfen (Deutschland) bedeutet dies, dass täglich rund 9.000 Paar bzw. rund 6,3 Tonnen Schuhe, die derzeit zur thermischen Behandlung weitergegeben werden (SOEX, 2015), zukünftig recycelt werden können. Ende 2016 soll die Anlage regulär arbeiten (Wahnbaeck, 2015).

Für die österreichische Abfallwirtschaftssystem würde ein Schuh-Recycling im Zuge der Alttextilsortierung bedeuten, dass jene rund 5,2 Tonnen Chrom pro Jahr, die entsprechend der in Kapitel 4.3.4 dargestellten Modellierung derzeit durch die thermische Behandlung der nicht mehr tragbaren Lederschuhe aus der Alttextilsortierung auf der Deponie landen, zukünftig nicht mehr deponiert werden, sondern stofflich verwertet werden können. Dabei ist jedoch darauf zu achten, dass Chrom nicht als unerwünschter Stoff oder sogar Schadstoff (z.B. in Form von sechswertigem Chrom) unkontrolliert im anthropogenen Kreislauf gehalten wird.

[22] Zur Düngemittelherstellung aus Lederabfällen können verschieden Verfahren eingesetzt werden. Bei Kolomaznik et al. (2012) beispielsweise wird Leder mittels Hydrolyse aufgeschlossen und ein proteinhaltiges Filtrat abgetrennt, das als NP- bzw. NPK-Dünger verwendet werden kann. Das Chrom verbleibt überwiegend in den festen Rückständen, die z.B. in der Glas- und Keramik-Industrie eingesetzt werden können. Bei dem in Nogueira et al. (2010) beschriebenen Verfahren wird Chrom aus den festen Lederabfällen extrahiert. Der Rest (hauptsächlich N in Form von Kollagen) kann als Adsorbent für P und K genutzt werden. Daraus hergestellte NPK-Dünger können aufgrund der geringen Chromgehalte potenziell in der Landwirtschaft eingesetzt werden, sofern sie die national gültigen Grenzwerte einhalten. Das extrahierte Chrom kann erneut zur Lederherstellung eingesetzt werden. UNIDO (2000) führen den thermischen bzw. Säureaufschluss als Methoden zur Düngerherstellung aus Lederabfällen an. Die Einsetzbarkeit in der Landwirtschaft wird von dieser Quelle jedoch aufgrund der hohen Chromgehalte im Produkt angezweifelt.

[23] Aschen aus der thermischen Behandlung von Lederabfällen enthalten 50 - 60 Gew. % Chrom, welches z.B. als Chromsulfat zum Wiedereinsatz im Gerbprozess (Dettmer et al., 2010b) rückgewonnen werden kann. Auch eine Rückgewinnung in Form von Natriumchromat Na_2CrO_4 ist möglich (Dettmer et al., 2010a). Nach einer De-Phosphorisierung können Aschen aus der Monoverbrennung von Lederresten auch als Rohstoffsubstitut für Chromerz dienen oder in der Produktion von Fe-Cr-Legierungen eingesetzt werden (Padilha et al., 2012).

6. Diskussion

Die Ergebnisse der Materialflussanalysen (MFAs) für die **Entsorgung von Lederschuhen** in Österreich sowie für die damit verbundenen Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem zeigen, dass Schuhe, die über den Restmüll entsorgt werden, schlussendlich in jedem Fall thermisch behandelt werden. Sie können entweder direkt mit dem Restmüllstrom in eine Müllverbrennungsanlage gelangen oder bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung beim Splitting bzw. beim Absieben des Rotteguts in der heizwertreichen Fraktion und auf diesem Wege in einer thermischen Behandlungsanlage landen. Da Chrom in der Regel in Produkten eingesetzt wird, die durch die biotechnische Abfallbehandlung nicht abgebaut werden, wie beispielsweise Lederprodukte oder auch z.B. Tonbänder, kommt es durch die Rotte zu keiner Reduktion ihrer Stückgröße. Daher gilt für über den Restmüll entsorgte Lederschuhe sowie auch für weitere **nicht-metallische chromhaltige Produkte** mit einer Stückgröße, welche die Maschenweite der zum Absieben des Rotteguts am Ende des Rotteprozesses eingesetzten Siebe übersteigt, dass sie alle schlussendlich in der thermischen Behandlung landen. Nach Neubauer und Öhlinger (2006) liegt die Maschenweite besagter Siebe je nach Anlage bei 10 bis 40 mm. Eine Deponierung gemeinsam mit der Feinfraktion des Rotteguts auf Massenabfalldeponien ist nicht zu erwarten. Durch die Deponierung der Rückstände der thermischen Abfallbehandlung landet das Chrom auf der Deponie, insbesondere auf der Reststoffdeponie.

Bei der Deponierung chromhaltiger Abfallbehandlungsrückstände kann eine Freisetzung von (v.a. sechswertigem) Chrom im Wesentlichen nur über das Sickerwasser erfolgen. Diverse Studien und Langzeitbeobachtungen lassen jedoch vermuten, dass im Regelfall der Großteil des Chroms im Deponiekörper verbleibt und es nur in Ausnahmefällen zu erhöhten Chrom bzw. Chrom(VI)-Konzentrationen im Sickerwasser kommt. Langfristig besteht auch die Möglichkeit einer Freisetzung von Chrom durch Erosionsprozesse. Chromemissionen in die Luft im Zuge der Abfallbehandlung und Deponierung treten nur bei der thermischen Behandlung auf. Im Verbrennungsprozess gehen < 0,3 % des im Brennstoff enthaltenen Chroms über das Reingas an die Umwelt verloren (Belevi und Moench, 2000).

Metallische chromhaltige Produkte, die über den Restmüll entsorgt werden, können ebenfalls entweder direkt in einer Müllverbrennungsanlage landen oder beim MBA-Splitting als Altstoff abgetrennt werden und auf diesem Weg in die stoffliche Verwertung (Metallrecycling) gelangen.

Nicht aus dem Restmüllstrom abgetrennte metallisch chromhaltige Produkte sind am Ende der thermischen Behandlung in der Schlacke wieder zu finden. Im Zuge der Aufbereitung dieser Schlacken wird u.a. Schlackenschrott abgetrennt, der stofflich verwertet (Metallrecycling) werden kann (Lechner und Stubenvoll, 2004). Laut Mostbauer (2016) wird die Abtrennung von Metallen im Zuge der Schlacke-aufbereitung in Österreich derzeit durchgehend durchgeführt (insbesonders bei Müllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung). Stahlschrotte beispielsweise können auf diese Art in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Nach Martens (2011) weist geshredderter Schrott aus Müllverbrennungsanlagen Eisengehalte von mehr als 92 % auf. Chrom ist ein typisches Legierungsmetall von Eisen und reichert sich daher tendenziell in der magnetischen Fraktion des Schlackenschrotts an, kann

jedoch auch in nicht-magnetischen Schrott-Fraktionen gefunden werden (Deike et al, 2012). Je nach Recyclingprozess und gewünschtem Endprodukt können bei der Metallherstellung nur spezifisch zusammengesetzte Schrotte eingesetzt werden. Eine störende Akkumulation von Chrom im Zuge des Metallrecyclings ist zwar theoretisch möglich, kann jedoch durch eine entsprechende Auswahl der eingesetzten Schrotte hinsichtlich ihrer Zusammensetzung sowie durch die finale Zugabe von primärem Roheisen reduziert bzw. verhindert werden. Chromhaltige Schrotte können beispielsweise zur Herstellung von Edelstählen eingesetzt werden, da Chrom ein wertvolles Legierungselement für diese Stahlsorte ist. In unlegierten Stählen dagegen muss der Chromgehalt limitiert werden (Martens, 2011). Das Entfernen von Chromverunreinigungen aus der Stahlschmelze ist technisch ebenfalls möglich. Da Chrom eine höhere Sauerstoffaffinität als Eisen aufweist, kann es laut Martens (2011) nach seiner Oxidation verschlackt werden. Unabhängig von einer Verunreinigung durch Recycling kann Chrom in Edelstahlschlacken auch aus den Erzen stammen (primäres Chrom).

Die Abtrennung von Eisen- und Nicht-Eisen-Metallen aus Müllverbrennungsschlacken ist nach Deike et al. (2012) heute bereits Stand der Technik und erreicht in Relation zum Metalleintrag über den Restmüll-Input Metall-Recycling-Quoten von über 90 Gew-%. Es kann folglich angenommen werden, dass ein erheblicher Teil des Chrom, das - gebunden in metallischen Produkten - bei der thermischen Restmüllbehandlung in die Schlacke transferiert wird, durch die Schlackeaufbereitung abgetrennt und über das Metallrecycling wieder in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden kann. In der Müllverbrennungsschlacke enthaltenes Chrom, das aus nicht-metallischen Produkten wie beispielsweise in Lederschuhen stammt, kann durch die Schlackeaufbereitung jedoch nicht rückgewonnen werden.

Laut Untersuchungen von Weigand und Marb (2006) stammen jedoch rund zwei Drittel des gesamten, von metallischen sowie nicht-metallischen Produkten in den Restmüll eingebrachten Chroms aus nur drei Stoffgruppen, die überwiegend aus nicht-metallischen Produkten bestehen („Leder, Kork, Gummi“, „Schuhe“ sowie „sonstige Verbunde“). Schuhe beispielsweise sind für mehr als 20 % des gesamten Chromgehalts im Restmüll verantwortlich, machen jedoch laut Weigand und Marb (2006) weniger als 1 % der Restmüllmasse aus. Eine separate Sammlung von Schuhen oder anderen nicht-metallischen Produktgruppen, die einen großen Anteil am Chrom-Gesamtgehalt von Restmüll haben, würde zu einer Chromentfrachtung des Restmülls führen. Damit reduziert sich auch die verfügbare Menge von Chrom, die bei der thermischen Behandlung potenziell oxidieren und in weiterer Folge als Chrom(VI) in den festen Verbrennungsrückständen vorliegen kann. Ein geringerer Gehalt an Chrom(VI) in den Verbrennungsrückständen reduziert in weiterer Folge auch jene Menge von Chrom(VI), die bei der Deponierung dieser Rückstände aufgrund der hohen Mobilität von Chrom(VI) an die Umwelt freigesetzt werden und zu einer Kontamination von Boden und Grundwasser führen kann. Des Weiteren könnte durch eine separate Sammlung oder Abtrennung solcher Produkte aus dem Restmüllstrom das in ihnen steckende Rohstoffpotenzial durch Recycling und Rückführung der Sekundärrohstoffe in den Wertstoffkreislauf genutzt werden (Stichwort: Chromrückgewinnung - beispielsweise aus Leder-Aschen oder durch die chemische Verdauung von Leder; Ressourcenschonung).

Technisch mögliche Rückgewinnungsverfahren für Chrom aus nicht-metallischen chromhaltigen Produkten werden in der Literatur zwar beschrieben (z.B. die

Monoverbrennung von Lederabfällen mit anschließender Rückgewinnung von Chrom aus der Asche), ein tatsächlicher Einsatz solcher Technologien zur Rückgewinnung von Chrom aus nicht-metallischen chromhaltigen post-consumer Abfällen ist der Autorin jedoch nicht bekannt. Dies kann nicht zuletzt auf verhältnismäßig große Chromressourcen zurückgeführt werden (ICDA, 2011b).

Inwiefern im Restmüll vorhandenes Chrom potenziell problematisch ist, hängt wie die Ausführungen in Kapitel 5 zeigen, von der Art der Abfallbehandlung ab.

Bei der **mechanisch-biologischen Abfallbehandlung** sollte Chrom im Regelfall kein Problem darstellen. Wie in den Kapiteln 5.1 und 5.3.3 dargestellt wurde ist davon auszugehen, dass Chrom im Rottegut in dreiwertiger Form vorliegt und Chrom(VI)-Verbindungen im Zuge der Kompostierung reduziert werden können. Eine Chromoxidation im Zuge der **biotechnischen Behandlung** ist nicht zu erwarten. Laut Skutan und Brunner (2005) enthält österreichischer Restmüll 190 bis 380 mg Chrom pro kg (Trockenmasse). Durch die Abtrennung von Metallen und der heizwertreichen Fraktion (Splitting) ist das biotechnisch behandelte Rottegut im Vergleich zu Restmüll von Chrom entfrachtet und weist Chromgehalte[24] von 110 - 210 mg / kg TM auf (Skutan und Brunner, 2005). Hinweise darauf, dass diese Chromgehalte zu einer Beeinträchtigung der Mikroorganismen und damit einhergehend des Rotteprozesses führen, liegen nicht vor.

Im Verlauf der Rotte wird Chrom nicht biologisch abgebaut oder über die Abluft an die Umwelt freigesetzt. Ein Chromaustrag aus dem Rottegut könnte potenziell nur über das Prozesssickerwasser erfolgen (van Praagh et al., 2009). Nach Skutan und Brunner (2005) kommt es bei österreichischen Anlagen jedoch zu keinem Masseverlust von Chrom während der Rotte. Die aus der biotechnischen Behandlung verbleibenden Rückstände weisen daher dieselben geringen Chromgehalte wie das Rotte-Inputmaterial auf und halten damit die Anforderungen für die Annahme von Abfällen auf Massenabfalldeponien der DVO 2008 bei weitem ein. Der entsprechende Grenzwert für Chrom im Feststoff (Gesamtgehalt) liegt bei 8.000 mg / kg TM (Anh. 1 Tab. 9 DVO 2008). Die Chromgehalte im Eluat sind für Material, dass auf Massenabfalldeponien abgelagert werden soll, mit 70 mg / kg TM Gesamtchrom bzw. 20 mg / kg TM Chrom(VI) begrenzt (Anh. 1 Tab. 10 DVO 2008).

Da Chrom im Rottegut sowie im deponierten MBA-Material überwiegend als Chrom(III) vorliegt (Kapitel 5.3.3) und der pH-Wert von Sickerwasser aus Deponien für MBA-Rückstände im neutralen Bereich liegt, in dem Chrom(III) praktisch nicht mobil ist, ist bei Massenabfalldeponien mit keiner umweltgefährdenden Freisetzung von Chrom über das Sickerwasser zu rechnen. Daten über den Chromgehalt im Sickerwasser österreichischer Massenabfalldeponien standen zur Überprüfung dieser Aussage nicht zur Verfügung. Der Autorin sind jedoch auch keine Hinweise bekannt, dass es bei österreichischen Massenabfalldeponien zu Überschreitungen der erlaubten Chromgehalte im Sickerwasser[25] kommt. Sickerwasseranalysen

[24] Skutan und Brunner (2005) geben den Chromgehalt von Rotteresten bzw. Müllkompost mit durchschnittlich 110 bis 210 mg / kg TM an. Da es nach Angabe dieser Autoren im Verlauf des Rotteprozesses zu keinem Verlust von Chrom kommt, entspricht der Chromgehalt des Rotte-Endprodukts dem des Rotte-Inputmaterials.

[25] Sickerwasser, das direkt oder indirekt in natürliche Fließgewässer eingeleitet wird, muss bestimmte Grenzwerte einhalten. Die in der Allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (AEV) 1996 festgelegte Emissionsbegrenzung beträgt für Gesamtchrom 0,5 mg / L und für Chrom(VI) 0,1 mg / L (Anlage A.2, Z. 11f, AAEV 1996). In der Abwasseremissionsverordnung für Deponiesickerwässer (AEV-

verschiedener europäischer Deponien, auf denen biotechnisch behandelter Abfall abgelagert wird, zeigen, dass die Chromgehalte im Sickerwasser je nach Grad der Kompostierung bei 0,05 - 0,1 (hoher Kompostierungsgrad) bzw. 0,01 - bis 0,5 mg / L liegen (Robinson, 2005). Sickerwasser mit diesen Chromgehalten würden die österreichischen Einleitungsgrenzwerte einhalten.

Bei der **thermischen Behandlung** chromhaltiger Abfälle gelangt das im Abfall vorhandene Chrom aufgrund seines lithophilen Charakters (Paoletti, 2002) fast ausschließlich in die festen Verbrennungsrückstände. Die Verluste über das Reingas sind sehr gering und machen laut Belevi und Moench (2000) weniger als 0,3 % des Chrom-Inputs aus. Eine Umweltgefährdung durch Chromemissionen in die Luft im Zuge der thermischen Abfallbehandlung ist nicht zu erwarten. Die Chromoxidation während der thermischen Behandlung stellt jedoch jenen Faktor dar, der in weiterer Folge bei der Deponierung der Behandlungsrückstände zum Problem werden könnte. Durch die Oxidation eines Teils des im Abfall enthaltenen Chrom(III) zu Chrom(VI) liegen in den Verbrennungsrückständen sechswertige Chrom-verbindungen vor, die aufgrund ihrer hohen Mobilität bei der Deponierung der Rückstände potenziell über das Sickerwasser ausgewaschen werden und in weiterer Folge zu einer Umweltschädigung führen können.

Das Ausmaß der Chromoxidation hängt wie in Kapitel 5.2.1 erläutert wurde von verschiedenen Einflussfaktoren wie beispielsweise von Verbrennungstemperatur und Zusammensetzung des Brennstoffs ab. Wie die im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Laborversuche zeigen (Kapitel 5.2.2) hat die Temperatur zwar einen Einfluss auf Oxidations- sowie Auslaugverhalten von Chrom, die höchsten Temperaturen korrespondieren jedoch nicht mit den höchsten Chromgehalten im Eluat. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Ausmaß der Chromoxidation und Verbrennungstemperatur kann durch die in dieser Arbeit präsentierten Versuchsergebnisse nicht bestätigt werden. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse ist jedoch zu vermuten, dass in konventionellen Müllverbrennungsanlagen, die bei 850°C betrieben werden, mehr Chrom oxidiert und die verbleibenden Rückstände potenziell ein höheres Gefährdungspotenzial (Freisetzung von Chrom(VI) auf der Deponie) besitzen als es bei der Behandlung von heizwertreichen Fraktionen aus dem Splitting in Wirbelschichtfeuerungen der Fall ist, die mit dem Ziel minimaler NOx-Emissionen bei 700°C betrieben werden. Als gegenläufiger Effekt können bei konventionellen Müllverbrennungsanlagen jedoch lokal und temporär Temperaturen bis zu 1.000°C auftreten, wodurch es zu einer teilweisen Versinterung der Schlacken und damit zu einer Reduktion des Freisetzungspotenzials von Chrom(VI) kommt.

Durch die Laborversuche bestätigt werden konnte hingegen die Annahme, dass sich durch die unterschiedliche Zusammensetzung der Brennstoffe das Verhalten von Chrom bei der thermischen Behandlung von Leder bzw. Restmüll unterscheidet. Die Chromoxidation läuft schneller und in größerem Ausmaß ab, wenn ausreichend Alkalibildner (z.B. Ca) für die Chromatsynthese zur Verfügung stehen. Aufgrund des hohen Gehalts an Alkali- und Erdalkalimetallen im Restmüll ist davon auszugehen, dass im Allgemeinen ausreichend Reaktionspartner zur Verfügung stehen, um einen bedeutenden Anteil der Chromverbindungen im Restmüll im Zuge der thermischen

Deponiesickerwasser) ist nur der Gesamtchrom-Gehalt mit 0,5 mg / L begrenzt. Ein eigener Parameter für Chrom(VI) ist in der AEV-Deponiesickerwasser nicht festgelegt, weshalb auf die entsprechende Anforderung in der AAEV 1996 zurückzugreifen ist.

Behandlung oxidieren zu lassen. Für Brennstoffe mit geringem Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetallen (z.B. Leder) ist sowohl aus der Fachliteratur sowie aus den in dieser Arbeit vorgestellten Versuchsergebnissen ersichtlich, dass im Vergleich das Ausmaß der Chromoxidation deutlich geringer ist. Werden daher Lederschuhe gemeinsam mit Restmüll verbrannt, oxidiert ein größerer Anteil des im Leder enthaltenen Chroms als es bei der alleinigen Verbrennung von Lederschuhen bzw. Lederabfällen der Fall wäre, da durch den Restmüll zusätzliche Reaktionspartner für die Chromoxidation bereitgestellt werden, die in reinem Leder als Brennstoff nicht vorhanden sind.

Die Chromgehalte der festen Rückstände österreichischer Müllverbrennungsanlagen sind in Tabelle 19 dargestellt. Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung werden in Österreich üblicherweise auf Reststoffdeponien abgelagert (Winter et al., 2005), sofern sie die entsprechenden Grenzwerte laut DVO 2008 einhalten. Laut Anh. 1, Tab. 8 DVO 2008 ist der zulässige Chromgehalt (Gesamtchrom) im Eluat auf 10 mg / kg TM begrenzt. Grenzwerte für Chrom(VI) im Eluat bzw. Gesamtgehalt im Feststoff gibt es nicht. Flugaschen und Rückstände der Rauchgasreinigung können aufgrund ihres meist hohen Gefährdungspotenzials nur selten auf Reststoffdeponien abgelagert werden. Im Regelfall werden sie zur Ablagerung in Deponien für gefährliche Abfälle (Untertagedeponien) ins Ausland exportiert (Winter et al., 2005).

Tabelle 19: Chromgehalte in festen MVA-Rückständen (Winter et al., 2005)

Verbrennungsrückstand		**Gesamtgehalt Cr**	**Eluatgehalt Cr**	**Eluatgehalt Cr(VI)**
Schlacke	mg / kg TM	100 - 550	0,1 - 0,5	0,5
Flugaschen	mg / kg TM	160 - 900	0,1 - 0,40	0,1 - 0,8
Rückstände der Rauchgas-reinigung (z.B. Filterkuchen)	mg / kg TM	20 bis > 238	k.A.	k.A.

Wie die oben angeführten Überlegungen zur Entsorgung chromhaltiger Abfälle in Österreich zeigen, gelangt der überwiegende Teil des Chroms aus chromhaltigem Restmüll durch die Ablagerung von Verbrennungsrückständen auf Reststoff-deponien. Bei der Ablagerung dieser stark alkalischen und potenziell Chrom(VI)-haltigen Rückstände der thermischen Behandlung besteht das Risiko eines Chrom(VI)-Austrags über das Sickerwasser und damit einer Umweltschädigung. Auch die Ergebnisse der im Rahmen dieser Masterarbeit durchgeführten Versuche deuten darauf hin, dass aus alkalischen Rückständen der thermischen Behandlung zum Teil bedeutende Mengen an Chrom(VI) freigesetzt werden können. In der Literatur wird v.a. bei jungen Ablagerungen immer wieder von Grenzwertüberschreitungen berichtet (z.B. Quina et al., 2009; Laner, 2011; Santos et al., 2013). Internationale Studien und Langzeitbeobachtungen zeigen, dass mit zunehmender Verwitterung der Verbrennungsrückstände und daher mit zunehmendem Deponiealter die Chromkonzentrationen im Sickerwasser zurückgehen (Laner, 2011). Eine geringe Freisetzung von Chrom aus Schlackedeponien ist jedoch auch nach 30 Jahren noch zu beobachten (Hjelmar und Hansen, 2005). Wie die Ergebnisse von Materialflussanalysen für Schlackedeponien zeigen, verbleiben ca. 99,99 % des Chroms im Deponiekörper und weniger als 0,01 % wird über das Sickerwasser ausgetragen (Laner, 2011). Daher kann

angenommen werden, dass Chrom im Sickerwasser von Schlackedeponien eher nur in Ausnahmefällen ein Problem darstellt.

Wie Langzeituntersuchungen von Sickerwässern österreichischer Deponien (Mostbauer et al., 2007) sowie zahlreich vorliegende Eluat-Analysen (unveröffentlichte Datensammlung, ABF-BOKU) zeigen, ist die Einhaltung der Grenzwerte für Chrom bzw. Chrom(VI) im Sickerwasser jedoch derzeit im Allgemeinen kein Problem bei der Deponierung von aufbereiteter MVA-Rückständen.Nur von einer Deponie sind Überschreitungen der zulässigen Chromkonzentration im Roh-Sickerwasser bekannt (Mostbauer, 2016). Auf besagter Deponie werden Schlacken einer österreichischen Abfallverbrennungsanlage abgelagert, die bei höheren Temperaturen als konventionelle Müllverbrennungsanlagen (Rostfeuerung, Betrieb bei 850°C) und mit sauerstoffangereicherter Verbrennungsluft betrieben wird. Nachdem die Fachliteratur sowohl höhere Temperaturen als auch eine verbesserte Sauerstoffversorgung als das die Chromoxidation fördernde Einflussfaktoren ausweist (Kapitel 5.2.1), könnte der Grund für die höhere Auslaugbarkeit von Chrom aus Schlacken dieser Anlage in der speziellen Art der Verbrennungsführung in besagter Anlage zu finden sein.

Hinsichtlich des Verhaltens bzw. des Verbleibs von Chrom auf Reststoffdeponien ist jedoch mit Blick auf die Zukunft zu überlegen, welche Konsequenzen es haben könnte, wenn durch die zunehmende Verbesserung der Aufbereitungstechnologien für Verbrennungsschlacken auch die derzeit noch verbleibenden Reste an metallischem Fe und Al aus der Schlacke abgetrennt werden. Wie in Kapitel 5.3.1.1 erläutert wurde, gehören Fe^0 und Al^0 zu jenen Bestandteilen der Schlacke, die Chrom(VI) reduzieren können (Cornelis et al., 2008). Somit stellt sich die Frage, ob das verbleibende Reduktionspotenzial der Metalle ausreicht, um Chrom(VI) im abgelagerten Material zu Chrom(III) zu reduzieren, oder ob sich durch die fehlende Chromreduktion das Auslaugverhalten von Chrom aus Reststoffdeponien dahingehend verändert, dass sich die Gefahr einer Chromfreisetzung erhöht. Eine weitere Konsequenz der fehlenden chromreduzierenden Bestandteile könnte sein, dass es in anorganischen Reststoffdeponien durch das allmähliche Eindringen von O_2 in den Deponiekörper eventuell sogar zu einer Oxidation von Chrom(III) kommen könnte. Diese Problematik bietet einen weiteren Ansatzpunkt für weiterführende Untersuchungen.

Wie in Kapitel 4 beschrieben ist, können durch Haushalte entsorgte chromhaltige Produkte jedoch nicht nur im Restmüll, sondern auch im Sperrmüll, in der getrennten Altstoffsammlung (Metall, Papier, Kunststoffe, Textilien) sowie in der Problemstoffsammlung landen.

Altmetalle aus dem **Sperrmüll**[26] gelangen in die stoffliche Verwertung (Metallrecycling). Ein Großteil des in den Metallschrotten enthaltenen Chroms wird somit erneut zur Metallherstellung eingesetzt und auf diesem Weg in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt. Nicht stofflich verwertbarer Sperrmüll (z.B. behandeltes Altholz) gelangt - meist nach einem Zerkleinerungsprozess - in die thermische Behandlung (BMLFUW, 2015). Durch die Deponierung der Verbrennungsrückstände

[26] Sperrmüll besteht aus Abfällen, die wegen ihrer Beschaffenheit (Größe oder Masse) nicht durch ortsübliche Sammelsysteme für gemischten Siedlungsabfall erfasst werden können. Seine Zusammensetzung ist äußerst heterogen. Dominierende Stoffgruppen sind Verbundmaterialien, Holz und Metalle (BMLFUW, 2015).

landet das enthaltene Chrom auf der Deponie (v.a. der Reststoffdeponie). Der weitere Verbleib von Chrom auf der Deponie entspricht den Ausführungen oben.

Die getrennt gesammelten **Altstoffe** werden stofflich verwertet (BMLFUW, 2015). Ob Chrom bei der stofflichen Verwertung von Metallen, Kunststoffen oder Papier ein Problem darstellt, wurde im Zuge dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Für über die Alttextilsammlung erfasste Lederbekleidung oder -taschen gilt das gleiche wie für Lederschuhe. Ware in gutem Zustand wird weiterverkauft, nicht mehr brauchbare Produkte werden entsorgt (thermische Behandlung), da die stoffliche Verwertung von post-consumer Lederabfällen derzeit nicht etabliert ist.

Problemstoffe werden in Österreich je nach Fraktion in Sonderbehandlungsanlagen aufbereitet. Nicht verwertbare Problemstoffe werden je nach Fraktion in chemisch-physikalischen bzw. in thermischen Anlagen behandelt. Angaben über die genauen Verwertungs- und Beseitigungswege können aufgrund der Vielfältigkeit der Stoffgruppe „Problemstoffe“ keine gemacht werden (BMLFUW, 2015). Die Rückstände aus der Verbrennung gefährlicher Abfälle gelangen in eine Untertagedeponie für gefährliche Abfälle, die speziell darauf ausgelegt sind, dass kein Wasser eintreten und Schadstoffe wie Chrom(VI) in die Umwelt freisetzen kann.

7. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Chromverbindungen werden zur Herstellung zahlreicher Produkte eingesetzt, um bestimmte Produkteigenschaften wie beispielsweise die Widerstandsfähigkeit gegenüber Verschleiß, Korrosion oder biologischen Abbauprozessen zu verbessern. Die chromhaltige Produktpalette reicht dabei von Edelstahl-Produkten (z.B. Kochgeschirr) über Produkte mit Chromlegierungen (z.B. verchromte Haushaltsarmaturen), Farben, Pigmente, Lederprodukte (z.B. Schuhe, Taschen, Kleidung) und Tonbänder bis hin zu Korrosionsschutzmitteln und Fliesenkleber (Winter et al., 2005). Obwohl Konsumprodukte üblicherweise nur elementare oder dreiwertige Chromverbindungen enthalten, die als inert bzw. weitgehend biologisch inaktiv eingestuft werden (Cohen, 2009), können jedoch als Zwischenprodukte in chemischen, thermischen und metallurgischen Prozessen sechswertige Chromverbindungen gebildet werden, die u.a. als allergen, toxisch, krebserregend und ätzend gelten (Cohen, 2009).

In der Abfallwirtschaft wird Chrom als problematischer Stoff betrachtet (Winter et al., 2005), da grundsätzlich die Gefahr einer Freisetzung von Chrom(VI) im Zuge der Abfallbehandlung und -deponierung und damit einer Gefährdung von Mensch und Umwelt durch abfallwirtschaftliche Maßnahmen besteht. Potenziell freisetzbares Chrom(VI) stammt dabei entweder aus dem Abfall selbst (z.B. aus Chrom(VI) kontaminierten Produkten) oder kann im Zuge der thermischen Abfallbehandlung gebildet werden („Chromoxidation“). Durch die Deponierung Chrom(VI)-haltiger Verbrennungsrückstände besteht in Abhängigkeit von deren Chrom(VI)-Gehalt und Auslaugbarkeit ein Risiko, dass Chrom(VI) über das Sickerwasser aus Deponien freigesetzt wird und Böden und Gewässer kontaminiert. Chrom-Emissionen an die Luft stellen bei der Abfallbehandlung und -deponierung hingegen kein Problem dar. Die Literatur zeigt, dass es bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung sowie auch auf der Deponie zu keiner Freisetzung von Chrom über die Prozess-Abluft bzw. das Deponiegas kommt. Bei der thermischen Behandlung kann ein Teil des Chroms über das Rauchgas an die Umwelt freigesetzt werden. Die Verluste über das Reingas betragen jedoch weniger als 0,3 % (Belevi und Moench, 2000) und sind damit sehr gering.

Ein Ziel der vorliegenden Masterarbeit war es, die Entsorgungspraxis für chromhaltige Produkte, die aus österreichischen Privathaushalten stammen, zu untersuchen. Chromhaltige Produkte lassen sich in metallische und nicht-metallische Produkte unterteilen und umfassen neben Edelstahl-Kochgeschirr und verchromten Haushaltsarmaturen u.a. auch verschiedene Lederprodukte (z.B. Schuhe, Taschen, Kleidung), Farben, Pigmente und Tonbänder. Entsorgt werden diese chromhaltigen Produkte über verschiedene Fraktionen des Siedlungsabfalls wie Restmüll, Sperrmüll, getrennt gesammelte Altstoffe (Metall, Papier, Kunststoffe, Textilien, …) sowie die Problemstoffe. Der Fokus dieser Arbeit wurde auf nicht-metallische Produkte gelegt, da diese differenziertere Entsorgungswege gehen. Unter den nicht-metallischen Anwendungen von Chrom hat die Ledergerbung die mengenmäßig größte Bedeutung. Als Beispielprodukt, anhand dessen die Entsorgung von chromhaltigen Siedlungsabfällen näher beleuchtet werden sollte, wurden Lederschuhe ausgewählt, da Schuhe aufgrund der großen Entsorgungsmengen eine bedeutende Abfallfraktion bilden. Schätzungen gehen davon aus, dass allein in der EU jährlich rund 1,2 Mio. Tonnen post-consumer Schuhe anfallen (Rahimifard et al., 2007).

Zur Beschreibung der jährlichen Entsorgungsmengen und -wege für Lederschuhe in Österreich sowie der damit verbundenen Chromflüsse im Abfallwirtschaftssystem wurde die Methodik der Materialflussanalyse (Kapitel 3.1) eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass in Österreich derzeit jährlich rund 31.000 Tonnen Schuhe jeglicher Art bzw. rund 11.000 Tonnen Schuhe mit Bestandteilen aus Leder („Lederschuhe“) entsorgt werden. Das in diesen Schuhen enthaltene Leder ist zu rund 95 % chromgegerbt und enthält damit bis zu 4 Gew.-% Chrom (Rausch, 2015). Die durch die Lederschuhentsorgung in die österreichische Abfallwirtschaft eingebrachte Chromfracht liegt bei rund 115 Tonnen Chrom pro Jahr. Etwa 80 % der nicht mehr benötigten Lederschuhe werden über den Restmüll entsorgt, der Rest gelangt überwiegend in die Alttextilsammlung. Laut SOEX (2015) sind 75 % der über die Alttextilsammlung erfassten Schuhe noch tragbar und werden an vorwiegend osteuropäische oder afrikanische Länder weiterverkauft. Nicht mehr tragbare Schuhe dagegen werden entsorgt und gelangen in die thermische Abfallbehandlung.

Die thermische Behandlung kann dabei entweder direkt (Verbrennung von Restmüll in einer Müllverbrennungsanlage) oder als zweiter Behandlungsschritt erfolgen (Verbrennung der im MBA-Splitting abgetrennten heizwertreichen Fraktion). Kleinstückige nicht-metallische chromhaltige Abfälle können potenziell auch in den biotechnischen Behandlungsschritt der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung gelangen („Rotte“). Da sie jedoch in der Regel nicht biologisch abbaubar sind und sich damit ihre Stückgröße im Verlauf der Rotte nicht reduziert, landen sie beim feinen Absieben des Rotteguts am Ende des Behandlungsprozesses in der heizwertreichen Fraktion (Siebüberlauf), die in weiterer Folge ebenfalls thermisch behandelt wird. Eine Deponierung von chromhaltigen Produkten gemeinsam mit der Feinfraktion des Rotteguts ist nur in Ausnahmefällen bei sehr kleinen Produkten zu erwarten.

Da Chrom bei der thermischen Abfallbehandlung fast gänzlich in die festen Verbrennungsrückstände transferiert wird, gelangen über die Deponierung der Verbrennungsrückstände allein in Österreich rund 100 Tonnen Chrom pro Jahr auf die Deponie, die der Lederschuhentsorgung zurechenbar sind. Der größte Teil des Chroms gelangt dabei auf Reststoffdeponien, auf denen nicht-gefährliche Verbrennungsrückstände wie der Großteil der Schlacken und Flugaschen abgelagert werden (Winter et al., 2005). Chrom, das in als gefährlich eingestuften Verbrennungsrückständen (v.a. Rückständen der Rauchgasreinigung) vorliegt, wird auf Deponien für gefährliche Abfälle (Untertagedeponien) abgelagert. Die Differenz zwischen dem durch die Entsorgung von Lederschuhen bedingten Chrom-Import in die österreichische Abfallwirtschaft (rund 115 t / a) und den der Lederschuh-entsorgung zurechenbaren Chromflüssen auf österreichische Deponien (rund 100 t / a) ergibt sich fast gänzlich aus dem Weiterverkauft noch tragbarer Schuhe (Chromexport von rund 15 t / a). Die Verluste von Chrom durch die Abfallbehandlung (d.h. Freisetzung in die Umwelt) sind sehr gering. Wie in Kapitel 4.3.4.3 näher ausgeführt wurde, entspricht der durch die Entsorgung von Lederschuhen bedingte Chromfluss auf österreichische Deponien rund 43 % des Chromflusses, der jährlich durch Rückstände der thermischen Behandlung auf die Deponie gelangt (rund 230 t / a nach Brunner et al., 2015) bzw. aufgerundeten 2 % der gesamten jährlichen Chromflüsse auf österreichische Deponien (5.300 ± 860 t / a nach Brunner et al., 2015).

Die für Lederschuhe getroffenen Aussagen zu den Entsorgungswegen können auch auf weitere nicht-metallische chromhaltige Produkte im Restmüll übertragen werden. Analog zum Beispielprodukt „Lederschuhe“ landen sie entweder direkt in einer Müllverbrennungsanlage oder gelangen bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung beim Splitting bzw. beim Absieben des Rotteguts in die heizwertreiche Fraktion, die ebenfalls thermisch behandelt wird. Die u.a. chromhaltigen Verbrennungsrückstände werden im Anschluss deponiert.

Über den Restmüll entsorgte metallische chromhaltige Produkte werden zum Teil vor der Abfallbehandlung aus dem Abfallstrom abgetrennt (z.B. im MBA-Splitting) und gelangen auf diesem Weg in die stoffliche Verwertung (Metallrecycling). Eine Abtrennung von (u.a. chromhaltigen) Metallen nach der Abfallverbrennung im Zuge der Aufbereitung der Schlacke ist ebenfalls möglich (z.B. bei Müllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung). Der abgetrennte Schlackenschrott kann ebenfalls im Metallrecycling eingesetzt und damit in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Chrom, das bei der Schlackeaufbereitung nicht abgetrennt wird, gelangt durch die Ablagerung der Verbrennungsrückstände auf die Deponie (v.a. Reststoffdeponie).

Über die getrennte Altstoffsammlung erfasste chromhaltige Produkte landen teilweise in Recycling-Kreisläufen (z.B. Metall-, Kunststoff-, Papierrecycling) und können damit stofflich verwertet und wieder in den Wertstoffkreislauf zurückgeführt werden. Störstoffe und andere Materialien der Altstoffsammlung, die nicht für die stoffliche Verwertung geeignet sind (z.B. bestimmte Sperrmüllfraktionen, Problemstoffe oder auch nicht mehr weiterverkaufbare Lederprodukte) werden zum Großteil thermisch behandelt. Entsprechend der obigen Ausführungen gelangt das in diesen Produkten enthaltene Chrom durch die Deponierung der Verbrennungsrückstände auf die Deponie, insbesondere die Reststoffdeponie.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es, das Verhalten sowie den Verbleib von Chrom bei der Abfallbehandlung und -deponierung zu untersuchen. Eine direkte Deponierung von Siedlungsabfällen ist aufgrund der österreichischen Rechtslage nicht möglich. Die Abfälle müssen daher vorbehandelt werden. Rest- und Sperrmüll wird in Österreich mechanisch-biologisch oder thermisch behandelt. Problemstoffe und Rückstände aus dem Recycling von Altstoffen können ebenfalls thermisch behandelt werden. Die Rückstände aus mechanisch-biologischer sowie thermischer Abfallbehandlung werden deponiert. Die Rückstände der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung werden in Österreich fast ausschließlich auf Massenabfalldeponien abgelagert (Neubauer und Öhlinger, 2006). Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung werden zum Großteil als nicht gefährlich eingestuft und können daher auf Reststoffdeponien abgelagert werden. Gefährliche Rückstände der thermischen Behandlung (v.a. Rückstände der Rauchgasreinigung) werden zur Untertagedeponierung exportiert (Winter et al., 2005).

Bei der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) stellt Chrom im Regelfall kein Problem dar. Bei der mechanischen Aufbereitung des Abfalls (MBA-Splitting) werden chromhaltige Produkte zum Großteil in die heizwertreiche Fraktion (z.B. Lederschuhe) oder in die Wertstoff-Fraktion (z.B. metallische chromhaltige Produkte) transferiert und anschließend thermisch bzw. stofflich verwertet. Nur ein geringer Teil der chromhaltigen Produkte gelangt beim Splitting in jene Fraktion, die biotechnisch behandelt wird („Rotte“). Wie in den Kapiteln 5.1 und 5.3.3 erläutert wird, ist davon auszugehen, dass Chrom im Rottegut in dreiwertiger Form vorliegt. Eine

Beeinträchtigung der Mikroorganismen oder eine Chromoxidation im Zuge des Behandlungsprozesses ist nicht zu erwarten. Im Gegenteil: Im Verlauf des Rotteprozesses wird potenziell vorhandenes Chrom(VI) in das stabilere Chrom(III) umgewandelt, welches bevorzugt an Huminsäuren bindet und damit schwerer auslaugbar ist. Die biologische Behandlung von Restmüll kann folglich die Auslaugbarkeit von Chromverbindungen reduzieren. Da nur sehr kleinstückige chromhaltige Produkte überhaupt gemeinsam mit der Feinfraktion des Rotteguts auf Massenabfalldeponien abgelagert werden können und in diesen Behandlungsrückständen überwiegend Chrom(III) enthalten sein sollte, ist bei Massenabfalldeponien mit keiner umweltgefährdenden Freisetzung von Chrom über das Sickerwasser zu rechnen. Der Autorin sind auch keine Hinweise bekannt, dass es bei österreichischen Massenabfalldeponien zu Überschreitungen der erlaubten Chromkonzentrationen im Sickerwasser kommt.

Bei der thermischen Behandlung kann es potenziell zu einer Chromoxidation kommen. Aus der Fachliteratur geht hervor, dass das Ausmaß der Chromoxidation vor allem durch die Sauerstoffversorgung im Verbrennungsprozess, die Verbrennungstemperatur sowie die Brennstoffzusammensetzung beeinflusst wird. Durch die thermische Behandlung von Restmüll mit unterschiedlichen Anteilen an (chromgegerbtem) Leder wurde im Rahmen dieser Arbeit im Labor die Verbrennung von Lederschuhen als Teil des Restmülls simuliert. Ein - wie ursprünglich angenommener - einfacher Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Chromoxidation und der Verbrennungstemperatur bzw. der Brennstoffzusammensetzung war jedoch nur für den Einfluss der Brennstoffzusammensetzung erkennbar. Die Ergebnisse zeigen, dass die Chromoxidation schneller und in größerem Ausmaß abläuft, wenn ausreichend Alkalibildner (z.B. Ca) für die Chromatsynthese zur Verfügung stehen, wie es bei Restmüll der Fall ist. Sind im Brennstoff nur geringe Mengen an Alkali- und Erdalkalimetallen enthalten (z.B. in Leder), ist das Ausmaß der Chromoxidation deutlich geringer. Bei einer gemeinsamen Verbrennung von Lederschuhen mit Restmüll kann folglich ein größerer Anteil des im Leder enthaltenen Chroms oxidieren als es bei der alleinigen Verbrennung von Lederschuhen bzw. Lederabfällen der Fall wäre, da der Restmüll zusätzliche Reaktionspartner (Alkali- und Erdalkalimetalle) für die Chromoxidation bereit stellt, die in reinem Leder als Brennstoff nicht zur Verfügung stehen. Hinsichtlich der ursprünglichen Annahme, dass das Ausmaß der Chromoxidation mit steigender Verbrennungstemperatur ansteigt, zeigen die Ergebnisse, dass die höchsten Chrom(VI)-Gehalte im Eluat nicht mit den höchsten Verbrennungstemperaturen korrelieren. Es wird jedoch vermutet, dass es bei den höchsten Verbrennungstemperaturen teilweise zu Versinterungsprozessen und damit zu einem geringeren Ausmaß der Chromoxidation (Verringerung der spezifischen Oberfläche) sowie zu einer Reduktion der Auslaugbarkeit von Chrom(VI) aus den Rückständen (glasartige Matrix) gekommen ist, wodurch die Abbildung der Chromoxidation über das Auslaugen der mobilen Chrom(VI)-Verbindungen aus den Aschen und ihrer Bestimmung im Eluat verfälscht wird.

Die Auslaugbarkeit von Chrom aus abgelagerten Behandlungsrückständen ist wie in Kapitel 5.3.1 näher ausgeführt wird, primär vom Oxidationszustand von Chrom sowie vom pH-Wert des deponierten Materials abhängig. Während Chrom(III) im neutralen sowie alkalischen Bereich praktisch nicht auslaugbar ist (Santos et al., 2013), weisen Chrom(VI)-Verbindungen über einen weiten pH-Bereich eine hohe Auslaugbarkeit auf (Cornelis et al., 2008). Bedingt durch die teilweise Oxidation von Chrom können die bei der thermischen Abfallbehandlung verbleibenden Rückstände aufgrund ihres

Gehalts an mobilem Chrom(VI) bei der Deponierung potenziell ein Umweltrisiko (Austrag von Chrom(VI) über das Sickerwasser und damit einhergehende Kontamination von Boden und Grundwasser) darstellen. Wie Langzeituntersuchungen von Sickerwässern österreichischer Deponien (Mostbauer et al., 2007) sowie zahlreich vorliegende Eluat-Analysen (unveröffentlichte Datensammlung, ABF-BOKU, 2016) zeigen, ist Chrom jedoch derzeit im Allgemeinen kein Problem bei der Deponierung von aufbereiteter MVA-Rostasche.

In Hinblick auf die eingangs gestellte Forschungsfrage zum Verbleib von Chrom, das durch die Entsorgung chromhaltiger Produkte durch private Haushalte in die Abfallwirtschaft gelangt, sowie zum Verhalten von Chrom bei Abfallbehandlung und -deponierung ergeben sich aus der vorliegenden Arbeit folgende **Schluss-folgerungen**:

Chromhaltige Bestandteile können potenziell in fast allen Fraktionen des Siedlungsabfalls enthalten sein, besonders im **Restmüll**, im **Sperrmüll**, in den getrennt gesammelten **Altstofffraktionen** wie Metall, Papier, Kunststoff und Textilien sowie in den **Problemstoffen**. Ein Teil des durch die Entsorgung chromhaltiger Produkte in die Abfallwirtschaft eingebrachten Chroms wird durch die **stoffliche Verwertung** bestimmter Abfallfraktion (vorwiegend Metalle) aus dem Abfallwirtschaftssystem **exportiert** und kann in **Wertstoffkreisläufe** zurückgeführt werden. Die **Senke** für im Abfallwirtschaftssystem verbleibendes **Chrom** ist die **Deponie**, insbesondere die **Reststoffdeponie**. Die Freisetzung von Chrom in die Umwelt durch die Abfallbehandlung ist sehr gering.

Das **Recycling von nicht-metallischen chromhaltigen Produkten** aus spezifischen Fraktionen bzw. chromhaltigen post-consumer Abfällen inkl. einer Rückgewinnung von Chrom ist zwar prinzipiell **technisch möglich** (wie am Beispiel Lederschuhe erläutert wurde), wird aber **derzeit** - womöglich aufgrund von noch ausreichend billig abbaubaren Chromerz-Lagerstätten - **kaum praktiziert**.

Hinsichtlich des Verhaltens von Chrom bei Abfallbehandlung und -deponierung kann geschlussfolgert werden, dass die **derzeit im österreichischen Restmüll enthaltenen Chromkonzentrationen weder bei der mechanisch-biologischen noch bei der thermischen Abfallbehandlung prozessstörend wirken**.

Bei der **thermischen Behandlung** kann es potenziell zu einer **Chromoxidation** kommen. Die verbleibenden Rückstände können daher aufgrund ihres Gehalts an mobilem Chrom(VI) bei der **Deponierung der Rückstände** potenziell ein **Umweltrisiko** (Austrag von Chrom(VI) über das Sickerwasser und damit einhergehende Kontamination von Boden und Grundwasser) darstellen. In Österreich ist **Chrom** jedoch **im Allgemeinen kein Problem bei der Deponierung**. Bei Abfallverbrennungsanlagen, die mit sauerstoff-angereicherter Verbrennungsluft betrieben werden, entsteht jedoch mehr Chrom(VI) als in üblichen Rostfeuerungs-anlagen. Dadurch hat zumindest eine österreichische Reststoffdeponie ein deutliches Problem mit Chrom(VI) im Roh-Sickerwasser.

Bei **Rückständen der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung** kann davon ausgegangen werden, dass Chrom überwiegend in Form von Chrom(III) und

gebunden an Huminstoffe vorliegt. Eine Chrom(VI)-bedingte **Umweltgefährdung** ist von dieser Art von Abfallbehandlungsrückständen **nicht zu erwarten**.

Eine **Chrom(VI)-bedingte Gefährdung von Mensch und Umwelt durch abfallwirtschaftliche Maßnahmen** kann **nicht ausgeschlossen** werden. Potenziell bei Abfallbehandlung und -deponierung freisetzbares Chrom(VI) stammt entweder aus dem Abfall selbst (z.B. aus Chrom(VI) kontaminierten Produkten) oder kann im Zuge der thermischen Abfallbehandlung gebildet werden („Chromoxidation"). Die Deponierung Chrom(VI)-haltiger Verbrennungsrückstände birgt ein **Rest-Risiko, dass Chrom(VI) über das Sickerwasser freigesetzt** wird und Gewässer kontaminiert oder zumindest eine Sickerwasserbehandlung nach sich zieht. **Chromemissionen in die Luft** stellen bei der Abfallbehandlung und -deponierung hingegen **kein Problem** dar.

Aus der vorliegenden Arbeit haben sich folgende Ansatzpunkte für weiterführende Forschung ergeben:

- Untersuchung, ob die Chromrückgewinnung aus nicht-metallischen chromhaltigen Produkten wie beispielsweise Lederschuhen ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist
- Untersuchung des Verhaltens von Chrom unter realistischen Bedingungen im großtechnischen Versuchs-Maßstab einer Müllverbrennungsanlage mit Leder-dotiertem Müll
- Untersuchung, ob und in welchem Ausmaß Chrom ein Störfaktor bei diversen Recyclingprozessen ist und eine Gefahr aus Sicht des ArbeitnehmerInnenschutzes darstellt
- Untersuchung, ob die zunehmend bessere Abtrennung von metallischem Al und metallischem Fe aus Reststoffen der Abfallverbrennung in Zukunft ein Risiko der Oxidation von Chrom(III) in anorganischen Reststoff-Deponien darstellt (Stichwort: möglicherweise raschere Aerobisierung durch Luftsauerstoff)

8. Verzeichnisse

8.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einsatzbereiche und -mengen von Chromerz (2014) (verändert nach ICDA, 2015a) 7
Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Prozesses (ÖWAV, 2003)..... 14
Abbildung 3: Schematische Darstellung eines Systems und seiner Komponenten (ÖWAV, 2003) 15
Abbildung 4: Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich („Status-Quo-Szenario“) (eig. Darstellung)..... 40
Abbildung 5: Entsorgungsszenario für Lederschuhen in Österreich („Minimum-Szenario“) (eig. Darstellung)..... 41
Abbildung 6: Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich („Status-Quo-Szenario“) (eig. Darstellung) 45
Abbildung 7: Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich („Minimum-Szenario“) (eig. Darstellung) 46
Abbildung 8: Erweiterung des Systems der „MFA Chromfracht“ (eig. Darstellung) 48
Abbildung 9: Chromgehalte (Gesamtchrom) im Eluat [mg / kg TM] für alle Mischungsvarianten und Zieltemperaturen (eig. Darstellung)..... 59
Abbildung 10: Auslaugbare Anteile [%] sowie pH-Werte der Eluate aller Mischungsvarianten gruppiert nach den Zieltemperaturen (eig. Darstellung) 61

8.2 Formelverzeichnis

Formel 1: Berechnung des Wassergehalts (WG) [%]..... 17
Formel 2: Berechnung des Aschegehalts (AG) [%]..... 17
Formel 3: Berechnung des HNO_3-Korrekturfaktors 21
Formel 4: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der Grundmethode (bvse, 2015)..... 27
Formel 5: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach der vereinfachten Grundmethode (verändert nach bvse, 2015) 27
Formel 6: Berechnung der Inlandsverfügbarkeit nach Methode 2 „Verbrauch“ (bvse, 2015)..... 28
Formel 7: Berechnung des Chromgehalts [mg / kg TM] der Mischungsvarianten.... 57
Formel 8: Berechnung des auslaugbaren Anteils von Chrom 60

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beschreibung der MFA-Systemkomponenten zur Darstellung der Entsorgungspraxis für Lederschuhe in Österreich (eig. Darstellung) 15

Tabelle 2: Übersicht über Zieltemperatur, Aufheizdauer und Verweilzeit im Muffelofen..... 19

Tabelle 3: Übersicht über die Mischungsvarianten 19

Tabelle 4: Zuordnung chromhaltiger Produkte zu den einzelnen Fraktionen der Siedlungsabfälle entsprechend des Wiener Abfallentsorgungssystems (MA 48, 2016)..... 23

Tabelle 5: Überblick über die wichtigsten Prozesse der Lederherstellung (Umweltbundesamt, 2003) 25

Tabelle 6: Zur Berechnung der Inlandsverfügbarkeit herangezogene Umrechnungsfaktoren (abgeleitet aus der Außenhandelsstatistik von Statistik Austria, 2013) 29

Tabelle 7: Inlandsverfügbarkeit von Schuhen in Österreich 2007 bis 2012 (eig. Darstellung)..... 30

Tabelle 8: Massenströme und Transferkoeffizienten für Restmüll („Gemischte Siedlungsabfälle“, 2013) (BMLFUW, 2015)..... 33

Tabelle 9: Anteil der Schuhe im Restmüll - Zusammenfassung der Datengrundlage (eig. Darstellung) 34

Tabelle 10: Hochrechnung der Entsorgungsmengen für „Schuhe gesamt“ sowie „Lederschuhe“ in Österreich (eig. Darstellung)..... 35

Tabelle 11: Vergleich der Inlandsverfügbarkeit von Schuhen (2007 bis 2012) mit den hochgerechneten Entsorgungsmengen für Österreich (eig. Darstellung)..... 36

Tabelle 12: Transferkoeffizienten der Materialflussanalyse (eig. Darstellung) 38

Tabelle 13: Berechnung des Chrom-Imports ins österreichische Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von chromhaltigen Lederschuhen (eig. Darstellung)..... 43

Tabelle 14: Transferkoeffizienten für Restmüll (Neubauer und Öhlinger, 2006) und Chrom (Skutan und Brunner, 2005) in einer MBA-Anlage..... 50

Tabelle 15: Transferkoeffizienten für Chrom in einer Müllverbrennungsanlage (Auswahl) 51

Tabelle 16: pH-Wert und Chromgehalt (Chromat, Gesamtchrom) der Ascheneluate (eig. Darstellung)..... 56

Tabelle 17: Gesamtgehalte an Chrom sowie Alkali- und Erdalkalimetallen in den Probenmaterialien und Mischungsvarianten [mg / kg TM]..... 56

Tabelle 18: Verbleib der festen Rückstände aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (Neubauer und Öhlinger, 2006) sowie der thermischen Abfallbehandlung (Böhmer et al., 2007)..... 63

Tabelle 19: Chromgehalte in festen MVA-Rückständen (Winter et al., 2005) 77

Tabelle 20: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in kg pro Jahr (Statistik Austria, 2013) 102
Tabelle 21: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in Paar pro Jahr (Statistik Austria, 2013) 106
Tabelle 22: Berechnung der Materialflussanalyse für das „Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Status-Quo-Szenario)“ 111
Tabelle 23: Berechnung der Materialflussanalyse für das „Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Minimum-Szenario)“ 112
Tabelle 24: Berechnung der Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Status-Quo-Szenario) .. 113
Tabelle 25: Berechnung der Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Minimum-Szenario) 115
Tabelle 26: Gesamtgehalte an Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium [mg / kg TM] sowie Aschegehalt [%] der Lederproben (eig. Darstellung) 117
Tabelle 27: Ergebnisse der Eluat-Analyse 120

8.4 Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Ca	Kalzium
Cr-tot	Gesamtchrom (alle Oxidationsstufen)
EW	EinwohnerInnen
Gew.-%	Gewichtsprozent
ICP-OES	„inductively coupled plasma optical emission spectrometry“, „optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppeltem Plasma
K	Kalium
L	Liter
LF	elektrische Leitfähigkeit
L/S	Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis [L/kg]
MBA	mechanisch-biologische Abfallbehandlung
MFA	Materialflussanalyse
MVA	Müllverbrennungsanlage
Na	Natrium
TK	Transferkoeffizient
TM	Trockenmasse

8.5 Literaturverzeichnis

8.5.1 Fachliteratur und online-Quellen

ABBAS, Z.; STEENARI, B.-M. und LINDQVIST, O. (2001): A study of Cr(VI) in ashes from fluidized bed combustion of municipal solid waste: leaching, secondary reactions and the applicability of some speciation methods. Waste Management 21: 725-739.

ABF-BOKU (2014): Unveröffentlichte Daten zur quantitativen und qualitativen Zusammensetzung von Lederschuhen, zur Verfügung gestellt von Gudrun Obersteiner, Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien, September 2014.

ABF-BOKU (2016): Unveröffentlichte Datensammlung zu Eluat-Analysen von Reststoffen aus der Abfallverbrennung, zur Verfügung gestellt von Peter Mostbauer, Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur Wien, Jänner 2016.

ATSDR (2012): Toxicological Profile for Chromium. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

ATSDR (2015): Priority List of Hazardous Substances 2015. Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

BAHILLO, A.; ARMESTO, L.; CABANILLAS, A. und OTERO, J. (2004): Thermal valorization of footwear leather wastes in bubbling fluidized bed combustion. Waste Management 24: 935-944.

BASARAN, B.; ULAS, M.; BITLISLI, B. O. und ASLAN, A. (2008): Distribution of Cr (III) and Cr (VI) in chrome tanned leather. Indian Journal of Chemical Technology 15: 5.

BELEVI, H. und MOENCH, H. (2000): Factors Determining the Element Behavior in Municipal Solid Waste Incinerators. 1. Field Studies. Environmental Science & Technology 34: 2501-2506.

BFR (2007): Chrom(VI) in Lederbekleidung und Schuhen problematisch für Allergiker! - Presseinformationen 10/2007 vom 02.07.2007. Berlin, Bundesinstitut für Risikobewertung.

BGR (2013): Chrom/Chromit - Rohstoffwirtschaftliche Steckbriefe. Hannover, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.

BINNER, E. (2016): Mündliche Auskunft vom 22.02.2016.

BINNER, E.; LECHNER, P. und SMIDT, E. (2004): Biologische Behandlung. IN LECHNER, P. (Ed.): Kommunale Abfallentsorgung. Wien, Facultas Verlags- und Buchhandels AG.

BLUME, H.-P.; BRÜMMER, G. W.; HORN, R.; KANDELER, E.; KÖGEL-KNABNER, I.; KRETZSCHMAR, R.; STAHR, K.; WILKE, B.-M.; THIELE-BRUHN, S. und WELP, G. (2010): Scheffer / Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde - Kapitel 10: Gefährdung der Bodenfunktionen. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.

BMLFUW (2009): Thermische Abfallbehandlung in Österreich: Weißbuch - Zahlen, Daten, Fakten 2. aktualisierte und erweiterte Auflage. Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.

BMLFUW (2011): Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011. Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.

BMLFUW (2015): Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich - Statusbericht 2014. Wien, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.

BOUBELA, G.; WURST, F.; PREY, T. und BOOS, R. (2004): Materialien zur thermischen Behandlung und Verwertung von Abfällen und Reststoffen in der Zellstoff-, Papier-, Span-, und Faserplattenindustrie. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

BRAUN, H. (2001): Sekundärbrennstoffeinsatz in der Zementindustrie - vom Altreifen bis zum Tiermehl. XVII. Gesteinshüttenkolloquium. Leoben, Österreichische Gesellschaft für Gesteinshüttenkunde.

BRIEHL, H. (2008): Chemie der Werkstoffe. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Wiesbaden, Teubner.

BRUNNER, P. H.; ALLESCH, A.; Färber, B.; GETZNER, M.; GRÜBLINGER, G.; HUBER-HUMER, M.; JANDRIC, A.; KANITSCHAR, G.; KNAPP, J.; KREINDL, G.; MOSTBAUER, P.; MÜLLER, W.; OBERSTEINER, G.; Pertl, A.; POMBERGER, R.; PLANK, L.; SALHOFER, S. und SCHWARZ, T. (2015): Benchmarking für die österreichische Abfallwirtschaft - Endbericht. Wien, Technische Universität Wien (TU Wien), Universität für Bodenkultur Wien (BOKU), Montanuniversität Leoben (MUL), Universität Innsbruck (UIBK).

BVSE (2015): Konsum, Bedarf und Wiederverwendung von Bekleidung und Textilien in Deutschland. Bonn, Bundesverband Sekundärrohstoffe und Entsorgung e.V.

BÖHMER, S.; KÜGLER, I.; STOIBER, H. und WALTER, B. (2007): Abfallverbrennung in Österreich - Statusbericht 2006. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

CHEN, D.; ASTRUP, T.; ROSENBLAD, C. und CHRISTENSEN, T. H. (2003): Factors affecting chromium leaching from waste incineration residues. IN STEGMANN, R. (Ed.): Sardinia 2003: proceedings of the ninth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre.

CHEN, J.; JIAO, F.; ZHANG, L.; YAO, H. und NINOMIYA, Y. (2013): Elucidating the mechanism of Cr(VI) formation upon the interaction with metal oxides during coal oxy-fuel combustion. Journal of Hazardous Materials 261: 260-268.

CHEN, J.-C.; WEY, M.-Y.; CHIANG, B.-C. und HSIEH, S.-M. (1998): The simulation of hexavalent chromium formation under various incineration conditions. Chemosphere 36: 1553-1564.

COHEN, M. D. (2009): Chromium. IN LIPPMANN, M. (Ed.): Environmental toxicants: Human exposures and their health effects. 3rd ed. Hoboken, NJ, Wiley.

CORNELIS, G.; JOHNSON, C. A.; VAN GERVEN, T. und VANDECASTEELE, C. (2008): Leaching mechanisms of oxyanionic metalloid and metal species in alkaline solid wastes: A review. Applied Geochemistry 23: 955-976.

DANISH EPA (2011): Survey and health assessment (sensitisation only) of chromium in leather shoes. Survey of Chemical Substances in Consumer Products No. 112 2011. Kopenhagen, Danish Environmental Protection Agency.

DAUNDERER, M. (2006): Chrom. IN DAUNDERER, M. (Ed.): Handbuch der Umweltgifte. Ausgabe 6/2006. ecomed MEDIZIN, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH.

DEIKE, R.; EBERT, D.; WARNECKE, R. und VOGELL, M. (2012): Abschlussbericht zum Projekt "Recyclingpotenziale bei Rückständen aus der Müllverbrennung". Duisburg, Universität Duisburg Essen, Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Institut für Metallurgie und Umformtechnik.

DENNER, M. und KÜGLER, I. (2006): Erarbeitung eines Beprobungskonzeptes für Ersatzbrennstoffe - Projekt ERSA Endbericht. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

DER HANDEL (2014): Deutsche beim Schuhkauf: Gerne mit Beratung, lieber etwas teurer. Deutscher Fachverlag GmbH. http://www.derhandel.de/news/unternehmen/pages/Schuhhandel-Deutsche-beim-Schuhkauf-Gerne-mit-Beratung,-lieber-etwas-teurer-10395.html (Abfrage am 18.09.2015).

DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTTERRES, M. und MARCÍLIO, N. R. (2010a): Obtaining sodium chromate from ash produced by thermal treatment of leather wastes. Chemical Engineering Journal 160: 8-12.

DETTMER, A.; NUNES, K. G. P.; GUTTERRES, M. und MARCÍLIO, N. R. (2010b): Production of basic chromium sulfate by using recovered chromium from ashes of thermally treated leather. Journal of Hazardous Materials 176: 710-714.

ECHA (2012): Background document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Chromium VI in leather articles. European Chemical Agency, Committee for Risk Assessment (RAC) & Committee for Socio-economic Analysis (SEAC).

FNP (2013): Jeder Deutsche kauft im Schnitt fünf Paar Schuhe im Jahr. Frankfurt, Frankfurter Neue Presse. http://www.fnp.de/nachrichten/wirtschaft/Jeder-Deutsche-kauft-im-Schnitt-fuenf-nbsp-Paar-Schuhe-im-Jahr (Abfrage am 19.09.2015).

GIESE, S. (2015): Leder Information. Duisburg, Lederhaus Giese & Bruhm GmbH. http://www.lederhaus.de/wissen/lederkunde.php?v=W (Abfrage am 16.06.2015).

GORDON, R. (2013): Am Schauplatzt: Das Geschäft mit den Altkleidern. ORF Österreichischer Rundfunk.

GORI, M.; BERGFELDT, B.; PFRANG-STOTZ, G.; REICHELT, J. und SIRINI, P. (2011): Effect of short-term natural weathering on MSWI and wood waste bottom ash leaching behaviour. Journal of Hazardous Materials 189: 435-443.

GREENPEACE MAGAZIN (2014): Giftiges Chrom im Leder - Beitrag vom 9. April 2014. Hamburg, Greenpeace Magazin.de. www.greenpeace-magazin.de/aktuell/2014/04/09/gifitges-chrom-im-leder/ (Abfrage am 14.04.2014).

GREENWAY, G. M. und SONG, Q. J. (2002): Heavy metal speciation in the composting process. Journal of Environmental Monitoring 4: 300-305.

HASSELRIIS, F. und LICATA, A. (1996): Analysis of heavy metal emission data from municipal waste combustion. Journal of Hazardous Materials 47: 77-102.

HEIß-ZIEGLER, C.; LECHNER, P. und MOSTBAUER, P. (2004): Endlager Deponie. IN LECHNER, P. (Ed.): Kommunale Abfallentsorgung. Wien, Facultas Verlags- und Buchhandels AG.

HJELMAR, O. (1996): Disposal strategies for municipal solid waste incineration residues. Journal of Hazardous Materials 47: 345-368.

HJELMAR, O. und HANSEN, J. B. (2005): Sustainable landfill: The role of final storage quality. IN COSSU, R. und STEGMANN, R. (Ed.): Sardinia 2005: proceedings of the Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, S. Margherita di Pula - Cagliari, Sardinia, Italy, 3-7 October 2005. Cagliari, CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre.

HOLBERT, C. und LIGHTY, J. S. (1998): Trace metals behavior during the thermal treatment of paper-mill sludge. Waste Management 18: 423-431.

I:CO (2015): I:CO-Storefinder. Ahrensburg, I:Collect GmbH. http://www.ico-spirit.com/de/storelocator/?loc=wien. (Abfrage am 16.09.2015).

ICDA (2011a): Discover Chromium - Geology and Mineralogy. International Chromium Development Association. http://www.icdacr.com/story-of-chrome/what-is-chromium/discover-chromium/geology-and-mineralogy.pdf (Abfrage am 18.08.2015).

ICDA (2011b): Discover Chromium - Mining. International Chromium Development Association. http://www.icdacr.com/story-of-chrome/what-is-chromium/discover-chromium/mining.pdf (Abfrage am 18.08.2015).

ICDA (2015a): Market Intelligence - Overview. International Chromium Development Association. http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=578&Itemid=752⟨=en (Abfrage am 18.08.2015).

ICDA (2015b): Uses of Chrome. International Chromium Development Association. http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id=104&Itemid=167⟨=en (Abfrage am 18.08.2015).

ICDA (2016): Chromium properties. International Chromium Development Association. http://www.icdacr.com/index.php?option=com_content&view=article&id =91&Itemid=342⟨=en (Abfrage am 14.04.2016).

IUT UND SDAG (2014): Sortieranalysen für Restmüll aus der Steiermark 2012 - 2013 - Endbericht. Ingenieurgemeinschaft Innovative Umwelttechnik GmbH, Saubermacher Dienstleistungs AG.

JOHNSON, A. C.; BOWES, M. J.; CROSSLEY, A.; JARVIE, H. P.; JURKSCHAT, K.; JÜRGENS, M. D.; LAWLOR, A. J.; PARK, B.; ROWLAND, P.; SPURGEON, D.; SVENDSEN, C.; THOMPSON, I P.; BARNES, R. J.; WILLIAMS, R. J. und XU, N. (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: 239-259.

KAVOURAS, P.; PANTAZOPOULOU, E.; VARITIS, S.; VOURLIAS, G.; CHRISSAFIS, K.; DIMITRAKOPULOS, G. P.; MITRAKAS, M.; ZOUBOULIS, A. I.; KARAKOSTAS, T. und XENIDIS, A. (2015): Incineration of tannery sludge under oxic and anoxic conditions: Study of chromium speciation. Journal of Hazardous Materials 283: 672-679.

KLEINE ZEITUNG (2013): Geschäft mit Altkleidern floriert. Graz, Styria Media Group AG. http://www.kleinezeitung.at/s/steiermark/ennstal/4038280/Steiermark_Geschaeft-mit-Altkleidern-floriert (Abfrage am 13.04.2016).

KOLOMAZNIK, K. et al. (2008): Leather waste—Potential threat to human health, and a new technology of its treatment. Journal of Hazardous Materials 160: 514-520.

KOLOMAZNIK, K.; BARINOVA, M. und VASKOVA, H. (2012): Chromium VI Issues in Leather Waste - A Technology for the Processing of Used Leather Goods and Potential of Raman Spectroscopy in Chromium Traces Detection. International Journal of Mathematics and Computers in Simulation 6: 447-455.

LANER, D. (2011): Understanding and evaluating long-term environmental risks from landfills. Dissertation. Wien, Technische Universität Wien.

LATSCHA, H. P. und MUTZ, M. (2011): Chemie der Elemente - Chemie-Basiswissen IV. Berlin Heidelberg, Springer.

LECHNER, P. und STUBENVOLL, J. (2004): Verbrennung von Abfällen. IN LECHNER, P. (Ed.): Kommunale Abfallentsorgung. Wien, Facultas Verlags- und Buchhandels AG.

LEE, M. J. und RAHIMIFARD, S. (2012): An air-based automated material recycling system for postconsumer footwear products. Resources, Conservation and Recycling 69: 90-99.

LI, Y.; LOW, G. K. C.; SCOTT, J. A. und AMAL, R. (2007): Microbial reduction of hexavalent chromium by landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 142: 153-159.

LI, Y.; LOW, G. K. C.; SCOTT, J. A. und AMAL, R. (2009): The role of iron in hexavalent chromium reduction by municipal landfill leachate. Journal of Hazardous Materials 161: 657-662.

MA 48 (2014): Schriftliche Auskunft vom 25.04.2014 zur „Wiener Restmüll- und Altstoffanalyse 2009“. MA 48 Betriebsabteilung 5.0 Abfallwirtschaft, Stoffstrommanagement.

MA 48 (2016): Mülltrennung. Wien, Magistrat der Stadt Wien, Magistratsabteilung 48. https://www.wien.gv.at/umwelt/ma48/beratung/muelltrennung/index.html (Abfrage am 23.02.2016).

MAO, L.; GAO, B.; DENG, N.; ZHAI, J.; ZHAO, Y.; LI, Q. und CUI, H. (2015): The role of temperature on Cr(VI) formation and reduction during heating of chromium-containing sludge in the presence of CaO. Chemosphere 138: 197-204.

MARB, C.; PRZYBILLA, I.; NEUMEYER, F. und FRIPAN, J. (2003): Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Siedlungsabfällen - Abschlussbericht. Augsburg, Bayerisches Landesamt für Umweltschutz.

MARTENS, H. (2011): Mechanische Verfahren zur Auftrennung von Werkstoffverbindungen und zur Sortierung von Feststoffen. Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis. Heidelberg, Spektrum Akademischer Verlag.

MOSTBAUER, P.; LECHNER, P. und MEISSL, K. (2007): Langzeitverhalten von MVA-Reststoffen - Evaluierung von Testmethoden, „IMMO-Schlussbericht 2007“. Wien, Facultas.wuv.

MOSTBAUER, P. und LECHNER, P. (2009): Grundlagen für die Festlegung von Randbedingungen bei Alterungstest. Wien, Universität für Bodenkultur Wien, Institut für Abfallwirtschaft (ABF-BOKU).

MOSTBAUER, P. (2016): Mündliche Auskunft vom 10.02.2016.

MUV-BW (2003): Schadstoffströme bei der Entsorgung von Holzasche. Stuttgart, Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg.

N.N. (2016): Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage. Wikipedia. https://de.wikipedia.org/wiki/Mechanisch-biologische_Abfallbehandlungsanlage (Abfrage am 17.02.2016).

NAZER, D. W.; AL-SA'ED, R. M. und SIEBEL, M. A. (2006): Reducing the environmental impact of the unhairing–liming process in the leather tanning industry. Journal of Cleaner Production 14: 65-74.

NEUBAUER, C. und ÖHLINGER, A. (2006): Ist-Stand der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) in Österreich - Zustandsbericht 2006. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

NIESSEN, W. R. (2002): Combustion and incineration processes. 3rd ed. New York USA, Marcel Dekker.

NIKE (2016): Nike Reuse-A-Shoe FAQs. eu.nike.com/app/answers/detail/a_id/39600/p/3897 (Abfrage am 15.04.2016).

NOGUEIRA, F. G. E.; DO PRADO, N. T.; OLIVEIRA, L. C. A.; BASTOS, A. R. R.; LOPES, J. H. und DE CARVALHO, J. G. (2010): Incorporation of mineral phosphorus and potassium on leather waste (collagen): A new NcollagenPK-fertilizer with slow liberation. Journal of Hazardous Materials 176: 374-380.

OZGUNAY, H.; COLAK, S.; MUTLU, M. M. und AKYUZ, F. (2007): Characterization of Leather Industry Wastes. Polish Journals of Environmental Studies 16: 867-873.

PADILHA, D.; WENZEL, B. M.; MARCILIO, N. R.; SILVA, A. D. B.; CAVALCANTI, L. P. und GODINHO, M. (2012): Dephosphorization of chromium-rich ashes from thermally-treated leather waste for utilization in pyrometallurgical process. International Journal of Mineral Processing 114–117: 63-68.

PAOLETTI, F. (2002): Behavior of oxyanions forming heavy metals in municipal solid waste incineration. Dissertation. Karlsruhe, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.

PAPP, J. F. (2014): Chromium. IN U.S.G.S. (Ed.): 2012 Minerals Yearbook. U.S. Department of the Intertior, U.S. Geological Survey.

PAPP, J. F. und LIPIN, B. R. (2001): Chromium Chapter (Draft) - Handbook of Chemical Industry Economics, Inorganic. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.

PROKISCH, J.; KATZ, S. A.; KOVÁCS, B. und GYŐRI, Z. (1997): Speciation of chromium from industrial wastes and incinerated sludges. Journal of Chromatography A 774: 363-371.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. C. und QUINTA-FERREIRA, R. M. (2008): Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration: An overview. Waste Management 28: 2097-2121.

QUINA, M. J.; BORDADO, J. C. M. und QUINTA-FERREIRA, R. M. (2009): The influence of pH on the leaching behaviour of inorganic components from municipal solid waste APC residues. Waste Management 29: 2483-2493.

RAHIMIFARD, S.; STAIKOS, T. und COATES, G. (2007): Recycling of Footware Products. Vereinigtes Königreich, Centre for Sustainable Manufacturing and Reuse/Recycling Technologies (SMART), Loughborough University.

RAUSCH, J. (2015): Das Lederlexikon. Göttingen, Lederzentrum GmbH. http://www.leder-info.de (Abfrage am 24.08.2015).

ROBINSON, H. D.; KNOX, K.; BONE, B. D. und PICKEN, A. (2005): Leachate quality from landfilled MBT waste. Waste Management 25: 383-391.

RÖMPP (2016): Chrom. Stuttgart, Georg Thieme Verlag KG. https://roempp.thieme.de (Abfrage am 16.03.2016).

SABBAS, T.; POLETTINI, A.; POMI, R.; ASTRUP, T.; HJELMAR, O.; MOSTBAUER, P.; CAPPAI, G.; MAGEL, G.; SALHOFER, S.; SPEISER, C.; HEUSS-ASSBICHLER, S.; KLEIN, R. und LECHNER, P. (2003): Management of municipal solid waste incineration residues. Waste Management 23: 61-88.

SANTOS, R. M.; MERTENS, G.;SALMAN, M.; CIZER, Ö.; und VAN GERVEN, T. (2013): Comparative study of ageing, heat treatment and accelerated carbonation for stabilization of municipal solid waste incineration bottom ash in view of reducing regulated heavy metal/metalloid leaching. Journal of Environmental Management 128: 807-821.

SANZ, P.; RUCANDIO, M. I. und CABANILLAS, A. (2003): Study of Cr(VI) in Ashes from Fluidised Bed Combustion of Leather Waste: Applicability of different Speciation Methods. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 83: 143-156.

SKUTAN, S. und BRUNNER, P. H. (2005): Stoffbilanzen mechanisch-biologischer Anlagen zur Behandlung von Restmüll (SEMBA) - Endbericht. Wien, Technische Universität Wien; Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft Umwelt und Wasserwirtschaft; Umweltbundesamt GmbH.

SOEX (2015): Schriftliche Auskunft vom 21.09.2015. Ahrensburg, SOEX Textil-Vermarktungsgesellschaft m.b.H.

STAIKOS, T.; HEATH, R.; HAWORTH, B. und RAHIMIFARD, S. (2006): End-of-Life Management of Shoes and the Role of Biodegradable Materials. Proceedings of the 13th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering.

STAM, A. F.; MEIJ, R.; TE WINKEL, H.; VAN EIJK, R J.; HUGGINS, F. E. und BREM, G. (2011): Chromium Speciation in Coal and Biomass Co-Combustion Products. Environmental Science & Technology 45: 2450-2456.

STATISTIK AUSTRIA (2013): Der Außenhandel Österreichs - Jahresausgabe 2012. Wien, STATISTIK AUSTRIA.

STATISTIK AUSTRIA (2015a): Jahresdurchschnittsbevölkerung seit 1870. Wien, STATISTIK AUSTRIA.

STATISTIK AUSTRIA (2015b): Schriftliche Auskunft vom 15.09.2015.

STIFTUNG WARENTEST (2008): Chromat in Leder: Hohes Allergierisiko. test 2/2008: 72-75.

TAIBON, M.; VOGEL, E. und STEINER, M. (2004a): Restmüllanalysen Oberösterreich 2004 - Endbericht. Innsbruck, TBU Technisches Büro für Umweltschutz Ges.m.b.H.

TAIBON, M.; VOGEL, E.; STEINER, M. (2004b): Siebgestützte Restmüllanalysen im Land Steiermark 2003 - Endbericht. Innsbruck, TBU Technisches Büro für Umweltschutz Ges.m.b.H.

TATÀNO, F.; ACERBI, N.; MONTERUBBIANO, C.; PRETELLI, S.; TOMBARI, L. und MANGANI, F. (2012): Shoe manufacturing wastes: Characterisation of properties and recovery options. Resources, Conservation and Recycling 66: 66-75.

TEGTMEYER, D. und KLEBAN, M. (2013): Chromium and Leather Research - A balanced view of scientific facts and figures. Basel, IULTCS International Union of Leather Technologists and Chemists Societies.

TEXTILWIRTSCHAFT (2013): Schuhkäufe pro Kopf steigen. Frankfurt am Main, Deutscher Fachverlag GmbH. http://www.textilwirtschaft.de/business/Schuhkaeufe-pro-Kopf-steigen_85024.html (Abfrage am 17.09.2015).

THIPSE, S. S. und DREIZIN, E. L. (2002): Metal partitioning in products of incineration of municipal solid waste. Chemosphere 46: 837-849.

UMWELTBUNDESAMT (2003): Integrierte Vermeidung und Verminderung der Umweltverschmutzung (IVU) - Referenzdokument für die Besten Verfügbaren Techniken für die Lederindustrie mit ausgewählten Kapiteln in deutscher Übersetzung. Dessau, Umweltbundesamt.

UMWELTBUNDESAMT (2010): Wirkung ausgewählter Schadstoffe. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

UMWELTBUNDESAMT (2016): Chromat. http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/schadstoff/chromat/ (Abfrage am 04.04.2016). Wien, Umweltbundesamt GmbH.

UNIDO (2000): Wastes Generated in the Leather Footwear Industry. 14th Session of the Leather and Leather Products Industry Panel, Czech Republic. United Nations Industrial Development Organization.

VAN DER SLOOT, H. A.; KOSSON, D. S. und HJELMAR, O. (2001): Characteristics, treatment and utilization of residues from municipal waste incineration. Waste Management 21: 753-765.

VAN PRAAGH, M.; HEERENKLAGE, J.; SMIDT, E.; MODIN, H.; STEGMANN, R. und PERSSON, K. M. (2009): Potential emissions from two mechanically–biologically pretreated (MBT) wastes. Waste Management 29: 859-868.

VANLOON, G. W. und DUFFY, S. J. (2011): Environmental Chemistry - A Global Perspective. New York, Oxford University Press.

VERBINNEN, B.; BILLEN, P.; VAN CONINCKXLOO, M. und VANDECASTEELE, C. (2013): Heating Temperature Dependence of Cr(III) Oxidation in the Presence of Alkali and Alkaline Earth Salts and Subsequent Cr(VI) Leaching Behavior. Environmental Science & Technology 47: 5858-5863.

VOGEL, E.; STEINER, M. und QUICKERT, A. (2009): Siebgestützte Restmüllanalysen im Land Steiermark 2008 - Endbericht. Innsbruck, TBU Technisches Büro für Umweltschutz Ges.m.b.H.

VÖGELE SHOES (2015): Die Nachhaltigkeit ist uns sehr wichtig. https://at-de.voegele-shoes.com/ico (Abfrage am 16.09.2015).

WAHNBAECK, C. (2015): Schuh-Recycling: Alte Treter auf neuen Pfaden. Spiegel Online. http://www.spiegel.de/wirtschaft/unternehmen/schuh-recycling-soex-versucht-schuhe-wiederzuverwerten-a-1043163.html (Abfrage am 26.08.2015).

WANG, K.-S.; SUN, C.-J. und LIU, C.-Y. (2001): Effects of the type of sintering atmosphere on the chromium leachability of thermal-treated municipal solid waste incinerator fly ash. Waste Management 21: 85-91.

WEIGAND, H. und MARB, C. (2006): Zusammensetzung und Schadstoffgehalt von Restmüll aus Haushaltungen - Teil III: Physikalisch-chemische Eigenschaften und Schadstoffgehalte. Müll und Abfall 5: 236-246.

WEIGAND, H.; MÜLLER, S. und MARB, C. (2003): Seepage water emission of inorganic contaminants from MSWI bottom ash: results from lab-, pilot-, and field-scale experiments. IN STEGMANN, R. (Ed.): Sardinia 2003: proceedings of the ninth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, CISA Environmental Sanitary Engineering Centre.

WERBESCHUH (2015): Alte Schuhe machen neue Freude. Wien, Werbegemeinschaft der österreichischen Schuhwirtschaft. https://www.wko.at/Content.Node/branchen/noe/Handel-mit-Mode-und-Freizeitartikeln/Newsletter_Final_20150821.pdf (Abfrage am 16.09.2015).

WINTER, B.; SZEDNYJ, I.; REISINGER, H.; BÖHMER, S. und JAHNSEN, T. (2005): Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. Wien, Umweltbundesamt GmbH.

WKO (2014): Schriftliche Auskunft vom 26.03.2014. Wien, Fachverband Textil-Bekleidung-Schuh-Leder - Berufsgruppe Schuh- und Lederwarenindustrie, Wirtschaftskammer Österreich.

ZEINER, M.; REZIC, I. und STEFFAN, I. (2006): Exposure to extractable chromium from tanned leather. Toxicology Letters 164, Supplement: 187.

ZEINER, M,; REZIC, I.; UJEVIC, D. und STEFFAN, I. (2011): Determination of Total Chromium in Tanned Leather Samples used in Car Industry. Coll. Antropol. 35: 89-92.

ZESCHMAR-LAHL, B. (2001): Energetische Verwertung unter dem Gesichtspunkt von Stoffffluss und Schadstoff. Abfalltage Baden-Württemberg, Stuttgart, 25.-26.09.2001. Oyten, BZL Kommunikation und Projektsteuerung GmbH.

ZHANG, H.; HE, P.-J. und SHAO, L.-M. (2008): Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration in Shanghai. Journal of Hazardous Materials 156: 365-373.

ZURIAGA-AGUSTÍ, E.; GALIANA-ALEIXANDRE, M. V.; BES-PIÁ, A.; MENDOZA-ROCA, J. A.; RISUEÑO-PUCHADES, V. und SEGARRA, V. (2015): Pollution reduction in an eco-friendly chrome-free tanning and evaluation of the biodegradation by composting of the tanned leather wastes. Journal of Cleaner Production 87: 874-881.

ÖPULA (2016): Kleidersammlung - Fragen & Antworten. Groß-Enzersdorf, ÖPULA Rohstoff-Recycling Ges.m.b.H. http://www.oepula.at/index.php/kleidersammlung/fragen-antworten (Abfrage am 25.02.2016).

ÖWAV (2003): ÖWAV-Regelblatt 514 - Die Anwendung der Stoffflussanalyse in der Abfallwirtschaft. Wien, Österreichischer Wasser- und Abfallwirtschaftsverband.

8.5.2 Rechtsvorschriften

Nationale Rechtsvorschriften

Abfallverbrennungsverordnung (AVV) 2002: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen, BGBl. II Nr. 389/2002 idF. BGBl. I Nr. 127/2013

Abfallwirtschaftsgesetz (AWG) 2002: Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft, BGBl. I Nr. 102/2002 idF. BGBl. I Nr. 163/2015

Abwasseremissionsverordnung Deponiesickerwasser (AEV-Deponiesickerwasser) 2003: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Begrenzung von Sickerwasseremissionen aus Abfalldeponien, BGBl. II Nr. 263/2003 idF BGBl. II Nr. 103/2005

Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV) 1996: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft über die allgemeine Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentliche Kanalisationen, BGBl. Nr. 186/1996 idFv. 23.02.2015

Deponieverordnung (DVO) 2008: Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien, BGBl. II Nr. 39/2008 idF. BGBl. II Nr. 104/2014

Trinkwasserverordnung (TWV) 2001: Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch, BGBl. II Nr. 304/2001 idF BGBl. II 359/2012

Unionsrecht (EG)

EU-Altfahrzeuge-Richtlinie: Richtlinie 2000/53/EG über Altfahrzeuge, ABl. L 269

REACH-Verordnung: Verordnung EG Nr. 1907/2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), ABl. L 396

RoHS-Richtlinie: Richtlinie 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten, ABl. L 174

8.5.3 Normen

DIN 38405-24: Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Anionen (Gruppe D); Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbazid (D 24).

ÖNORM EN 12457-4: Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung).

Anhang

Anhang A Photometrische Chromatbestimmung

Anhang B Österreichischer Außenhandelssaldo: Warengruppe Schuhe (in kg bzw. Paar pro Jahr)

Anhang C Berechnung der Materialflussanalysen

Anhang D Ergebnisse der Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden

Anhang E Vollständige Auflistung der Messergebnisse der Eluat-Analyse

Anhang A Photometrische Chromatbestimmung

Photometrische Chromatbestimmung analog zu DIN 38.405 Teil 24

(aus mehreren Quellen zusammengestellt von Peter Mostbauer, 2014)

Reaktionsprinzip:

Chromat-Ionen bilden im sauren Medium mit Diphenylcarbazid einen rotvioletten Farbstoff. Zunächst oxidiert Cr-VI das Carbazid zum Carbazon und wird dabei selbst zu Cr-III reduziert. Diese Cr-III-Ionen bilden dann mit der Enolform des Carbazons die intensiv gefärbte Komplexverbindung.

Reagentien:

- Deionisiertes oder destilliertes, Cr-VI freies Wasser
- Reagens 1: 70 ml **ortho-Phosphorsäure** (87 %ig, z. B. Riedel de Haën, Bestell-Nr. 30417) mit Wasser auf 100 ml auffüllen.
- Reagens 2: 1,0 g **1,5-Diphenylcarbazid** (z. B. Fa. Merck) in 100 ml Aceton lösen und mit einem Tropfen konz. Essigsäure ansäuern.
  Lagerung: braune Flasche, im Kühlschrank bei ca. 4°C für ca. 2 Wochen. Alle 2 Wochen neu herstellen. (Rezepte ohne den Tropfen Essigsäure sind ebenfalls bekannt, aber ohne Angabe der Haltbarkeit).
- Chromat-Stammlösung mit Konzentration 100 mg / L, bezogen auf CrO3: 14,71 mg **Kaliumdichromat** (> 99% ig) werden in ca. 20 ml 1-molarer Natronlauge gelöst und anschließend mit 1-molarer Natronlauge im Messkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die Stammlösung ist ca. 6 Monate beständig. Die Stammlösung dient der Herstellung der Standards für die Kalibrierung.

Durchführung:

40 ml Eluat (bzw. Blindprobe, Standard) in einem 50 ml Messkolben mit 1 ml von Reagenz 1 versetzen, mischen und mit 1 ml von Reagenz 2 versetzen und mischen. Anschließend wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, gut gemischt und 10 Min zur Farbreaktion stehen gelassen.

Extinktion im Photometer bei **540 nm** gegenüber Blindprobe (Wasser + Reagentien) messen.

Konzentrationsbereich für die Analyse:

0,05 mg / L bis 3 mg / L Cr-VI

Auswertung:

Verdünnungen beachten (40 ml Eluat → 50 ml Messprobe; sowie Vorverdünnungen)

Störungen:

Durch Farbstoffe, Huminstoffe, viel gelöstes Fe oder V sind Störungen möglich. Reduktionsmittel können Cr-VI zu Cr-III reduzieren (z.B. bei der Lagerung der Proben bis zur Analyse).

Anhang B Österreichischer Außenhandelssaldo: Warengruppe Schuhe (in kg bzw. Paar pro Jahr)

Tabelle 20: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in kg pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
64	Schuhe, Gamaschen und ähnliche Waren; Teile davon	kg	28.401.394	32.187.338	26.911.900	29.993.074	29.951.590	28.202.943
6400	Nicht näher bestimmte Waren d Kap 64	kg	- 7.855	-	-	-	-	-
640000	Nicht näher bestimmte Waren des Kap. 64	kg	- 7.855	-	-	-	-	-
64000000	Nicht näher bezeichnete Waren des Kapitels 64	kg	- 7.855	-	-	-	-	-
6401	Wasserdichte Schuhe a Kautschuk udgl	kg	782.921	943.088	924.254	1.061.332	1.136.505	1.078.969
640110	Schuhe, wasserdicht,Obert.,Laufs. a.Kautschuk	kg	161.282	173.519	155.292	254.804	170.345	328.291
64011000	Schuhe, wasserdicht,Obert.,Laufs. a.Kautschuk	kg	-	-	155.292	254.804	170.345	328.291
64011010	Schuhe, wasserdicht, Oberteil aus Kautschuk	kg	49.794	34.241	-	-	-	-
64011090	Schuhe, wasserdicht, Oberteil aus Kunststoff	kg	111.488	139.278	-	-	-	-
640192	Wasserd Schuhe a Kautsch knöchelbede	kg	565.137	650.385	646.553	635.064	807.885	671.529
64019210	Schuhe, wasserdicht,Oberteil a.Kaut., Knöchel bedeckend	kg	360.782	393.726	321.303	345.576	319.978	417.162
64019290	Schuhe, wasserdicht,Oberteil a.Kunstst.,Knöchel bedeck.	kg	204.355	256.659	325.250	289.488	487.907	254.367
640199	Schuhe, wasserdicht, nicht Knie/Knöchel bedeckend	kg	56.502	119.184	122.409	171.464	158.275	79.149
64019900	Schuhe, wasserdicht, nicht Knie/Knöchel bedeckend	kg	56.502	119.184	122.409	171.464	158.275	79.149
6402	Schuhe m Laufs u Obert a Kautsch/Kunst	kg	8.698.078	10.982.938	8.659.973	9.405.306	8.817.870	9.073.750
640212	Schischuhe, Kautschuk, Kunstst	kg	225.016	930.496	1.064.511	1.350.702	1.421.586	885.527
64021210	Schistiefel usw.,Laufs.u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	kg	36.519	760.983	939.456	1.229.945	1.322.513	794.355
64021290	Snowboardschuhe, Laufs.u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	kg	188.497	169.513	125.055	120.757	99.073	91.172
640219	Sportschuhe,Laufsohle,Obert.a.Kautschuk/Kunststoff	kg	220.404	557.917	215.891	- 75.649	240.577	282.979
64021900	Sportschuhe, Laufsohle u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	kg	220.404	557.917	215.891	- 75.649	240.577	282.979
640220	Schuhe,Oberteil a.Kautsch./Kunstst.,a.Bänd./Riemen	kg	147.208	248.888	245.950	422.690	260.042	222.259
64022000	Schuhe,Oberteil a.Kautschuk/Kunststoff,a.Bändern/Riemen	kg	147.208	248.888	245.950	422.690	260.042	222.259
640291	Schuhe Obt Kaut/Kunst knöchelbedecke	kg	1.927.473	2.005.962	1.964.111	2.036.203	1.949.775	2.146.275
64029110	Schuhe,Obert.a.Kautsch./Kunstst.,m.Metallsch.Vorderkap.	kg	56.807	75.762	53.594	60.389	57.022	54.878
64029190	Schuhe,Oberteil a.Kautsch./Kunstst.,Knöchel bedeckend	kg	1.870.666	1.930.200	1.910.517	1.975.814	1.892.753	2.091.397
640299	And Schuhe Oberteil Kautsch o Kunsts	kg	6.177.977	7.239.675	5.169.510	5.671.360	4.945.890	5.536.710
64029905	Schuhe,Obert.a.Kautsch./Kunstst.,nicht Knöchel bedeck.	kg	4.596	2.067	16.612	19.567	11.473	11.479
64029910	And.Schuhe,m.Oberteil a.Kautschuk,Laufs.a.Kaut./Kunstst	kg	68.793	113.245	25.036	17.927	31.272	10.155
64029931	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Absatz >3cm	kg	- 26.623	481.407	405.671	588.015	401.530	362.529
64029939	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Absatz =<3cm	kg	1.139.607	1.289.355	1.015.190	1.092.212	718.858	1.081.375
64029950	Pantoffeln usw., Oberteil aus Kunststoff	kg	455.823	629.356	397.393	312.565	342.811	364.407
64029991	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle <24cm	kg	471.578	447.327	382.956	424.300	386.323	380.467
64029993	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle =>24cm	kg	958.157	1.436.729	1.108.562	1.423.790	1.263.916	1.278.870
64029996	Herrenschuhe, Oberteil aus Kunststoff,Innensohle =>24cm	kg	999.291	941.268	598.744	560.464	493.838	459.814
64029998	Damenschuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle =>24cm	kg	2.106.755	1.898.921	1.219.346	1.232.520	1.295.869	1.587.614

Fortsetzung 1 von Tabelle 20: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in kg pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
6403	Schuhe m Oberteilen a Leder	kg	10.954.424	12.044.148	9.976.742	10.693.246	10.335.023	9.506.912
640312	Schistiefel,Snowboardschuhe usw.,Oberteil a.Leder	kg	- 49.731	- 29.263	- 17.379	- 6.894	45.331	16.397
64031200	Schistiefel, Snowboardschuhe usw., Oberteil aus Leder	kg	- 49.731	- 29.263	- 17.379	- 6.894	45.331	16.397
640319	Andere Sportschuhe, Oberteil aus Leder	kg	635.425	598.107	502.027	423.610	360.244	410.840
64031900	Andere Sportschuhe, Oberteil aus Leder	kg	635.425	598.107	502.027	423.610	360.244	410.840
640320	Schuhe, Laufsohle Leder, Oberteil aus Lederriemen	kg	15.614	15.602	16.928	22.657	25.673	19.890
64032000	Schuhe, Laufsohle Leder, Oberteil aus Lederriemen	kg	15.614	15.602	16.928	22.657	25.673	19.890
640340	Schuhe,Laufs.a.Kautsch.usw.,Vorderkap.Metallschutz	kg	1.428.275	1.759.208	1.179.328	1.086.832	1.272.145	1.194.606
64034000	Schuhe, Laufs.a.Kautsch. usw., Vorderkappe Metallschutz	kg	1.428.275	1.759.208	1.179.328	1.086.832	1.272.145	1.194.606
640351	Schuhe Laufs u Obert Leder knöchelbe	kg	273.351	418.881	362.720	351.505	355.905	315.785
64035105	Schuhe,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bed.,ohne Metallsch.	kg	1.269	1.240	3.620	3.084	8.513	6.248
64035111	Schuhe,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bedeck.,Innens.<24cm	kg	38.102	131.917	92.630	94.168	84.111	67.791
64035115	Herrensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bedeckend =>24cm	kg	37.006	35.911	24.117	30.837	35.995	23.366
64035119	Damensch.,Laufs.,Obert.Leder, Knöchel bedeckend =>24cm	kg	74.251	92.351	80.781	40.951	47.811	63.214
64035191	Schuhe,Laufs.,Oberteil Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	kg	16.621	22.886	22.515	42.656	34.278	32.615
64035195	Herrensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	kg	49.146	47.706	54.344	54.752	82.704	86.449
64035199	Damensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	kg	56.956	86.870	84.713	85.057	62.493	36.102
640359	And Schuhe Laufs u Obert Leder	kg	659.716	539.337	444.144	439.245	483.779	525.895
64035905	Schuhe,Laufsohle.,Oberteil Leder,Hauptsohle aus Holz	kg	201	2.098	873	5.005	7.831	15.765
64035911	Schuhe, Laufs.u.Oberteil a.Leder, mit Riemen, Abs. >3cm	kg	45.070	43.764	47.800	50.081	53.060	58.160
64035931	Schuhe, Laufs.u.Obert.a.Leder,mit Riemen, Absatz =<3cm	kg	42.371	22.765	21.507	25.357	13.526	14.269
64035935	Herrensch.,Laufs.u.Obert.a.Leder,m.Riemen,Absatz =<3cm	kg	14.774	7.562	7.451	13.753	7.867	4.426
64035939	Damensch.,Laufs.u.Obert.a.Leder,m.Riemen, Absatz =<3cm	kg	39.111	41.314	35.682	47.861	29.016	27.096
64035950	Pantoffeln u.and.Hausschuhe, Laufsohle u.Obert. a.Leder	kg	- 11.642	- 5.457	- 31.366	- 49.273	- 24.784	- 44.136
64035991	Schuhe,Laufsohle u. Oberteil aus Leder,Innensohle <24cm	kg	24.432	22.849	13.287	16.618	32.621	38.609
64035995	Herrenschuhe,Laufsohle u.Obert.aus Leder, Innens.=>24cm	kg	238.621	187.400	137.856	106.240	131.807	130.198
64035999	Damenschuhe,Laufsohle u. Obert.aus Leder, Innens.=>24cm	kg	266.778	217.042	211.054	223.603	232.835	281.508
640391	Schuhe Obert Leder knöchelbedeckend	kg	2.377.675	2.316.643	2.031.103	2.521.889	3.196.704	2.556.384
64039105	Schuhe,Laufs.Kaut.ua.,Obert.Leder,Knöchel bedeck.,Holz	kg	2.871	8.303	9.632	7.745	- 2.798	- 4.859
64039111	Schuhe,Oberteil a.Leder, Knöchel bedeckend,Innens.<24cm	kg	49.530	60.485	116.429	43.570	168.021	237.905
64039113	Schuhe,Oberteil a.Leder,Knöchel bedeckend,Innens.=>24cm	kg	512.329	550.732	449.039	552.440	438.000	425.775
64039116	Herrensch.,Obert.a.Leder, Knöchel bedeck.,Innens.=>24cm	kg	427.059	446.031	337.645	468.762	631.216	477.363
64039118	Damensch.,Oberteil Leder, Knöchel bedeck.,Innens.=>24cm	kg	678.605	430.612	506.514	651.389	1.060.327	871.580
64039191	Schuhe,Obert.Leder,Knöchel, Wade bedeckend,Innens.<24cm	kg	- 28.198	- 14.396	- 15.295	6.725	- 12.134	- 32.235
64039193	Schuhe,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeckend,Innens.=>24cm	kg	220.416	280.445	215.285	169.163	185.973	151.840
64039196	Herrensch.,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeck.lSohle=>24cm	kg	40.261	42.842	32.911	- 22.087	- 38.280	- 4.680
64039198	Damensch.,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeck.,lSohle=>24cm	kg	474.802	511.589	378.943	644.182	766.379	433.695

Fortsetzung 2 von Tabelle 20: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in kg pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
640399	And Schuhe Oberteil Leder	kg	5.614.099	6.425.633	5.457.871	5.854.402	4.595.242	4.467.115
64039905	Schuhe,Laufs.Kaut.ua.,Obert.Leder,n.Knöchel bed.,Holz	kg	7.256	11.973	6.930	10.437	- 17.673	- 23.440
64039911	Schuhe, Oberteil aus Leder, mit Riemen, Absatz >3cm	kg	415.543	400.292	311.767	401.517	339.052	293.709
64039931	Schuhe,Obert.a.Leder,m. Riemen,Absatz =<3cm,ISohle<24cm	kg	- 38.869	89.836	56.649	69.619	- 122.070	- 35.538
64039933	Schuhe,Obert.a.Leder,m.Riemen,Absatz =<3cm,ISohle=>24cm	kg	146.051	128.593	95.330	69.153	95.485	93.869
64039936	Herrensch.,Obert.a.Leder,Riemen,Abs.=<3cm,ISohl.=>24cm	kg	209.115	192.981	153.397	193.671	82.511	86.123
64039938	Damensch.,Obert.a.Leder,Riemen,Abs.=<3cm,ISohl.=>24cm	kg	413.171	434.287	335.473	297.936	283.554	266.738
64039950	Pantoffeln und andere Hausschuhe, Oberteil aus Leder	kg	164.400	292.084	216.195	252.022	204.557	238.829
64039991	Schuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle <24cm	kg	198.957	232.478	392.781	566.792	- 16.157	10.615
64039993	Schuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	kg	1.037.157	988.061	758.059	600.270	540.110	644.998
64039996	Herrenschuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	kg	1.390.662	1.666.179	1.266.768	1.474.093	1.378.633	1.233.986
64039998	Damenschuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	kg	1.670.656	1.988.869	1.864.522	1.918.892	1.827.240	1.657.226
6404	Schuhe Oberteile a Spinnstoff	kg	5.316.171	5.309.292	5.091.912	6.389.122	6.909.167	6.415.112
640411	Sportsch.usw.,Laufs.Kaut./Kunstst.,Obert.a.Spinnst.	kg	1.511.334	1.422.583	1.265.823	1.542.546	1.583.336	1.662.532
64041100	Sportsch. usw., Laufs. Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	kg	1.511.334	1.422.583	1.265.823	1.542.546	1.583.336	1.662.532
640419	And Schuhe Oberteil Spinnst	kg	3.778.609	3.851.192	3.770.941	4.824.328	5.304.796	4.704.805
64041910	Pantoffeln usw.,Laufs. Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	kg	474.176	492.312	394.630	247.058	423.089	377.748
64041990	And.Schuhe,Laufsohle a.Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	kg	3.304.433	3.358.880	3.376.311	4.577.270	4.881.707	4.327.057
640420	Schuhe Laufs Leder Obert Spinnst	kg	26.228	35.517	55.148	22.248	21.035	47.775
64042010	Pantoffeln usw.,Laufsohle a.Leder ua.,Obert. a.Spinnst.	kg	9.586	13.930	15.074	8.163	6.055	17.343
64042090	And.Schuhe, Laufs. a.Leder ua., Oberteil a.Spinnstoffen	kg	16.642	21.587	40.074	14.085	14.980	30.432
6405	Andere Schuhe	kg	334.674	346.838	257.490	410.381	606.292	448.159
640510	Schuhe mit Oberteil aus Leder/rekonstituiertem Leder	kg	29.715	32.604	3.584	7.878	15.330	42.522
64051000	Schuhe mit Oberteil aus Leder/rekonstituiertem Leder	kg	29.715	32.604	3.584	7.878	15.330	42.522
640520	And Schuhe Oberteile a Spinnst	kg	29.385	125.696	166.499	256.419	405.548	321.871
64052010	Schuhe,Laufsohle a.Holz/Kork, Oberteil aus Spinnstoffen	kg	2.005	3.427	12.285	32.216	50.604	22.804
64052091	Pantoffeln ua.Hausschuhe, mit Oberteil aus Spinnstoffen	kg	- 21.339	44.163	105.255	148.874	276.299	199.443
64052099	Andere Schuhe mit Oberteil aus Spinnstoffen	kg	48.719	78.106	48.959	75.329	78.645	99.624
640590	Andere Schuhe	kg	275.574	188.538	87.407	146.084	185.414	83.766
64059010	Schuhe,Laufsohle a.Kautschuk ua.,Oberteil a.and.Stoffen	kg	106.302	147.941	73.340	133.797	145.491	70.209
64059090	Schuhe,Laufsohle a.Holz,Kork u.Oberteil a.and. Stoffen	kg	169.272	40.597	14.067	12.287	39.923	13.557
6406	Teile v Schuhen -einlagen udgl	kg	2.322.981	2.561.034	2.001.529	2.033.687	2.146.733	1.680.041
640610	Schuhoberteile u Teile davon	kg	697.216	605.185	546.136	465.788	584.433	408.029
64061010	Schuhoberteile und Teile davon, aus Leder	kg	-	-	493.261	350.465	407.132	280.662
64061011	Schuhoberteile, aus Leder	kg	495.191	499.882	-	-	-	-
64061019	Teile von Schuhoberteilen, aus Leder	kg	32.987	51.990	-	-	-	-
64061090	Schuhoberteile und Teile davon	kg	169.038	53.313	52.875	115.323	177.301	127.367

Fortsetzung 3 von Tabelle 20: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in kg pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
640620	Laufsohlen Absätze a Kautsch/Kunstst	kg	951.117	1.106.188	1.021.448	1.022.632	949.962	912.385
64062010	Laufsohlen und Absätze von Schuhen, aus Kautschuk	kg	461.535	552.277	434.743	498.636	513.882	556.418
64062090	Laufsohlen und Absätze von Schuhen, aus Kunststoff	kg	489.582	553.911	586.705	523.996	436.080	355.967
640690	Schuhteile,Einlegesohlen uä.,Gamaschen uä,Teile dav.	kg	-	-	-	-	-	359.627
64069030	Schuhoberteilen m.Brandsohle oa.Bodenteilen verbund.	kg	-	-	-	-	-	152
64069050	Einlegesohlen,Fersenstücke ua.herausnehmb.Zubehör	kg	-	-	-	-	-	325.078
64069060	Laufsohlen von Schuhen, a.Leder/rekonstit.Leder	kg	-	-	-	-	-	- 11.090
64069090	Schuhteile,Gamaschen uä.Waren sowie Teile davon	kg	-	-	-	-	-	45.487
640691	Schuhteile udgl a Holz	kg	- 8.953	9.306	13.041	16.751	35.890	-
64069100	Schuhteile aus Holz	kg	- 8.953	9.306	13.041	16.751	35.890	-
640699	And Schuhteile udgl a and Stoffen	kg	683.601	840.355	420.904	528.516	576.448	-
64069910	Gamaschen und ähnliche Waren, sowie Teile davon	kg	78.321	34.749	-	-	-	-
64069930	Zusammensetz.a.Schuhoberteilen,m.Brandsohle ua.verbund.	kg	-	147	232	- 1.306	- 107	-
64069950	Einlegesohlen, Fersenstücke ua. herausnehmbares Zubehör	kg	275.515	481.530	250.718	352.106	378.725	-
64069960	Laufsohlen von Schuhen,aus Leder/rekonstituiertem Leder	kg	98	- 1.464	- 5.856	- 5.364	- 6.518	-
64069980	Andere Schuhteile	kg	329.667	325.393	-	-	-	-
64069985	Schuhteile, Gamaschen ua., Teile davon	kg	-	-	175.810	183.080	204.348	-
"Schuhe gesamt"	**Gesamtmasse Schuhe ohne Teile von Schuhen, -einlagen udgl. (Code 64 - 6406)**	**kg**	**26.078.413**	**29.626.304**	**24.910.371**	**27.959.387**	**27.804.857**	**26.522.902**
"Lederschuhe"	**Masse der Schuhe mit Oberteilen und/oder Laufsohlen aus Leder (Code 6403 + 64042010 + 64042090 + 64051000 + 64059010)**	**kg**	**11.116.669**	**12.260.210**	**10.108.814**	**10.857.169**	**10.516.879**	**9.667.418**
	Anteil Masse "Lederschuhe" an "Schuhe gesamt"	**%**	**42,6**	**41,4**	**40,6**	**38,8**	**37,8**	**36,4**
	Anteil der Schuhe mit ausschließlich Ledersohlen (Code 64042010 + 64042090 + 64051000) an Gesamtheit der „Lederschuhe“	%	1	1	1	1	2	1

Tabelle 21: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in Paar pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
64	Schuhe, Gamaschen und ähnliche Waren; Teile davon	pa	39.108.128	44.174.059	39.802.276	45.397.559	46.837.401	44.366.664
6401	Wasserdichte Schuhe a Kautschuk udgl	pa	692.584	875.307	916.723	1.011.277	1.098.335	947.789
640110	Schuhe, wasserdicht,Obert.,Laufs. a.Kautschuk	pa	88.776	90.571	90.232	136.497	100.189	179.700
64011000	Schuhe, wasserdicht,Obert.,Laufs. a.Kautschuk	pa	-	-	90.232	136.497	100.189	179.700
64011010	Schuhe, wasserdicht, Oberteil aus Kautschuk	pa	32.296	23.564	-	-	-	-
64011090	Schuhe, wasserdicht, Oberteil aus Kunststoff	pa	56.480	67.007	-	-	-	-
640192	Wasserd Schuhe a Kautsch knöchelbede	pa	529.002	578.759	603.677	643.080	774.791	664.053
64019210	Schuhe, wasserdicht,Oberteil a.Kaut., Knöchel bedeckend	pa	313.837	325.884	256.258	340.106	300.279	394.836
64019290	Schuhe, wasserdicht,Oberteil a.Kunstst.,Knöchel bedeck.	pa	215.165	252.875	347.419	302.974	474.512	269.217
640199	Schuhe, wasserdicht, nicht Knie/Knöchel bedeckend	pa	74.806	205.977	222.814	231.700	223.355	104.036
64019900	Schuhe, wasserdicht, nicht Knie/Knöchel bedeckend	pa	74.806	205.977	222.814	231.700	223.355	104.036
6402	Schuhe m Laufs u Obert a Kautsch/Kunst	pa	14.420.334	18.025.248	14.515.054	16.445.140	15.971.081	16.553.873
640212	Schischuhe, Kautschuk, Kunstst	pa	199.727	409.285	301.579	448.694	463.868	199.824
64021210	Schistiefel usw.,Laufs.u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	pa	133.619	338.794	251.058	399.260	419.728	156.766
64021290	Snowboardschuhe, Laufs.u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	pa	66.108	70.491	50.521	49.434	44.140	43.058
640219	Sportschuhe,Laufsohle,Obert.a.Kautschuk/Kunststoff	pa	352.545	780.257	342.491	119.561	456.120	499.396
64021900	Sportschuhe, Laufsohle u.Obert. a.Kautschuk/Kunststoff	pa	352.545	780.257	342.491	119.561	456.120	499.396
640220	Schuhe,Oberteil a.Kautsch./Kunstst.,a.Bänd./Riemen	pa	833.611	1.010.514	759.409	1.123.528	1.063.820	761.009
64022000	Schuhe,Oberteil a.Kautschuk/Kunststoff,a.Bändern/Riemen	pa	833.611	1.010.514	759.409	1.123.528	1.063.820	761.009
640291	Schuhe Obt Kaut/Kunst knöchelbedecke	pa	1.993.487	2.241.161	2.378.202	2.666.242	2.847.027	2.866.702
64029110	Schuhe,Obert.a.Kautsch./Kunstst.,m.Metallsch.Vorderkap.	pa	47.864	60.168	47.708	50.789	45.641	43.311
64029190	Schuhe,Oberteil a.Kautsch./Kunstst.,Knöchel bedeckend	pa	1.945.623	2.180.993	2.330.494	2.615.453	2.801.386	2.823.391
640299	And Schuhe Oberteil Kautsch o Kunsts	pa	11.040.964	13.584.031	10.733.373	12.087.115	11.140.246	12.226.942
64029905	Schuhe,Obert.a.Kautsch./Kunstst.,nicht Knöchel bedeck.	pa	3.449	5.871	12.925	12.538	6.987	8.232
64029910	And.Schuhe,m.Oberteil a.Kautschuk,Laufs.a.Kaut./Kunstst	pa	148.500	255.598	42.236	43.470	70.498	62.221
64029931	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Absatz >3cm	pa	370.426	941.825	782.818	1.238.068	954.951	836.399
64029939	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Absatz =<3cm	pa	2.609.337	3.138.195	2.701.515	3.294.341	2.535.570	3.133.662
64029950	Pantoffeln usw., Oberteil aus Kunststoff	pa	992.689	1.897.668	1.179.711	863.956	902.514	1.096.817
64029991	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle <24cm	pa	994.206	969.313	1.009.875	1.118.302	1.136.726	1.097.548
64029993	Schuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle =>24cm	pa	1.409.103	2.045.750	1.830.859	2.186.609	2.103.874	2.174.235
64029996	Herrenschuhe, Oberteil aus Kunststoff,Innensohle =>24cm	pa	1.050.344	1.011.721	705.235	698.730	690.563	652.288
64029998	Damenschuhe, Oberteil aus Kunststoff, Innensohle =>24cm	pa	3.462.910	3.318.090	2.468.199	2.631.101	2.738.563	3.165.540

Fortsetzung 1 von Tabelle 21: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in Paar pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
6403	Schuhe m Oberteilen a Leder	pa	12.411.993	13.565.173	11.852.253	13.329.726	12.193.765	11.322.213
640312	Schistiefel,Snowboardschuhe usw.,Oberteil a.Leder	pa	- 19.077	- 14.223	- 5.599	- 6.263	26.869	10.584
64031200	Schistiefel, Snowboardschuhe usw., Oberteil aus Leder	pa	- 19.077	- 14.223	- 5.599	- 6.263	26.869	10.584
640319	Andere Sportschuhe, Oberteil aus Leder	pa	660.768	628.306	560.057	502.697	408.061	477.540
64031900	Andere Sportschuhe, Oberteil aus Leder	pa	660.768	628.306	560.057	502.697	408.061	477.540
640320	Schuhe, Laufsohle Leder, Oberteil aus Lederriemen	pa	26.658	23.879	23.827	40.479	33.963	29.978
64032000	Schuhe, Laufsohle Leder, Oberteil aus Lederriemen	pa	26.658	23.879	23.827	40.479	33.963	29.978
640340	Schuhe,Laufs.a.Kautsch.usw.,Vorderkap.Metallschutz	pa	1.015.132	1.288.634	874.502	769.665	892.928	786.383
64034000	Schuhe, Laufs.a.Kautsch. usw., Vorderkappe Metallschutz	pa	1.015.132	1.288.634	874.502	769.665	892.928	786.383
640351	Schuhe Laufs u Obert Leder knöchelbe	pa	274.121	460.146	430.839	384.407	368.069	314.776
64035105	Schuhe,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bed.,ohne Metallsch.	pa	2.636	2.041	2.596	2.415	9.034	6.462
64035111	Schuhe,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bedeck.,Innens.<24cm	pa	39.280	176.345	129.179	127.651	106.672	81.907
64035115	Herrensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel bedeckend =>24cm	pa	32.852	32.362	20.945	25.076	34.874	22.507
64035119	Damensch.,Laufs.,Obert.Leder, Knöchel bedeckend =>24cm	pa	83.324	96.821	105.172	58.519	65.140	76.463
64035191	Schuhe,Laufs.,Oberteil Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	pa	24.597	25.765	29.850	33.038	32.067	31.386
64035195	Herrensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	pa	30.877	38.016	44.558	34.830	50.050	58.842
64035199	Damensch.,Laufs.,Obert.Leder,Knöchel u.Wade bedeckend	pa	60.555	88.796	98.539	102.878	70.232	37.209
640359	And Schuhe Laufs u Obert Leder	pa	1.245.881	1.084.278	847.488	837.677	982.467	1.003.191
64035905	Schuhe,Laufsohle.,Oberteil Leder,Hauptsohle aus Holz	pa	- 288	3.968	1.307	4.895	14.097	31.202
64035911	Schuhe, Laufs.u.Oberteil a.Leder, mit Riemen, Abs. >3cm	pa	148.373	143.112	131.451	145.833	147.992	134.950
64035931	Schuhe, Laufs.u.Obert.a.Leder,mit Riemen, Absatz =<3cm	pa	120.910	92.521	71.463	63.950	55.784	62.594
64035935	Herrensch.,Laufs.u.Obert.a.Leder,m.Riemen,Absatz =<3cm	pa	33.536	18.090	15.734	25.140	19.107	10.363
64035939	Damensch.,Laufs.u.Obert.a.Leder,m.Riemen, Absatz =<3cm	pa	80.532	72.183	56.117	74.380	55.270	59.569
64035950	Pantoffeln u.and.Hausschuhe, Laufsohle u.Obert. a.Leder	pa	64.357	88.407	7.189	- 41.971	- 7.431	- 34.145
64035991	Schuhe,Laufsohle u. Oberteil aus Leder,Innensohle <24cm	pa	81.744	65.919	52.142	90.487	182.628	227.324
64035995	Herrenschuhe,Laufsohle u.Obert.aus Leder, Innens.=>24cm	pa	291.735	238.213	172.694	123.255	145.327	129.862
64035999	Damenschuhe,Laufsohle u. Obert.aus Leder, Innens.=>24cm	pa	424.982	361.865	339.391	351.708	369.693	381.472
640391	Schuhe Obert Leder knöchelbedeckend	pa	2.024.512	1.894.701	1.880.894	2.366.089	3.008.432	2.849.428
64039105	Schuhe,Laufs.Kaut.ua.,Obert.Leder,Knöchel bedeck.,Holz	pa	3.302	10.685	12.242	6.518	- 3.111	- 4.434
64039111	Schuhe,Oberteil a.Leder, Knöchel bedeckend,Innens.<24cm	pa	48.540	118.038	236.954	78.433	286.743	545.733
64039113	Schuhe,Oberteil a.Leder,Knöchel bedeckend,Innens.=>24cm	pa	472.755	543.291	499.604	599.568	465.137	460.750
64039116	Herrensch.,Obert.a.Leder, Knöchel bedeck.,Innens.=>24cm	pa	349.736	335.261	290.284	399.388	541.821	444.276
64039118	Damensch.,Oberteil Leder, Knöchel bedeck.,Innens.=>24cm	pa	629.328	358.299	403.639	625.632	1.024.348	876.587
64039191	Schuhe,Obert.Leder,Knöchel, Wade bedeckend,Innens.<24cm	pa	- 2.261	- 13.945	9.673	28.184	- 11.145	- 14.078
64039193	Schuhe,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeckend,Innens.=>24cm	pa	150.058	163.573	145.021	146.669	177.127	144.604
64039196	Herrensch.,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeck.lSohle=>24cm	pa	27.226	43.874	28.714	- 12.089	- 38.722	- 27.234
64039198	Damensch.,Obert.Leder,Knöchel,Wade bedeck.,lSohle=>24cm	pa	345.828	335.625	254.763	493.786	566.234	423.224

Fortsetzung 2 von Tabelle 21: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in Paar pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
640399	And Schuhe Oberteil Leder	pa	7.183.998	8.199.452	7.240.245	8.434.975	6.472.976	5.850.333
64039905	Schuhe,Laufs.Kaut.ua.,Obert.Leder,n.Knöchel bed.,Holz	pa	6.114	18.154	10.536	20.550	- 29.096	- 73.082
64039911	Schuhe, Oberteil aus Leder, mit Riemen, Absatz >3cm	pa	703.026	682.535	534.861	766.688	630.494	533.763
64039931	Schuhe,Obert.a.Leder,m. Riemen,Absatz =<3cm,ISohle<24cm	pa	- 175.400	- 25.144	- 55.037	122.356	- 148.620	- 114.928
64039933	Schuhe,Obert.a.Leder,m.Riemen,Absatz =<3cm,ISohle=>24cm	pa	239.180	213.217	145.046	117.943	177.442	160.586
64039936	Herrensch.,Obert.a.Leder,Riemen,Abs.=<3cm,ISohl.=>24cm	pa	288.158	273.021	219.261	252.998	138.479	139.440
64039938	Damensch.,Obert.a.Leder,Riemen,Abs.=<3cm,ISohl.=>24cm	pa	661.406	681.199	596.484	440.379	458.245	418.088
64039950	Pantoffeln und andere Hausschuhe, Oberteil aus Leder	pa	278.601	690.227	428.828	451.572	364.143	425.187
64039991	Schuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle <24cm	pa	283.464	222.554	601.269	1.064.384	119.879	- 12.434
64039993	Schuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	pa	1.400.811	1.311.671	1.084.314	850.852	768.349	823.594
64039996	Herrenschuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	pa	1.377.353	1.783.893	1.433.576	1.677.899	1.408.301	1.347.832
64039998	Damenschuhe, Oberteil aus Leder, Innensohle =>24cm	pa	2.121.285	2.348.125	2.131.033	2.669.354	2.585.360	2.202.287
6404	Schuhe Oberteile a Spinnstoff	pa	10.172.425	10.072.329	10.225.713	12.321.152	13.914.609	12.937.076
640411	Sportsch.usw.,Laufs.Kaut./Kunstst.,Obert.a.Spinnst.	pa	1.959.457	1.743.178	1.673.619	2.051.993	2.182.687	2.199.219
64041100	Sportsch. usw., Laufs. Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	pa	1.959.457	1.743.178	1.673.619	2.051.993	2.182.687	2.199.219
640419	And Schuhe Oberteil Spinnst	pa	8.066.346	8.143.890	8.331.406	10.126.377	11.535.728	10.521.870
64041910	Pantoffeln usw.,Laufs. Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	pa	2.504.250	2.605.088	2.101.829	2.037.698	2.904.267	2.284.445
64041990	And.Schuhe,Laufsohle a.Kaut./Kunstst.,Obert. a.Spinnst.	pa	5.562.096	5.538.802	6.229.577	8.088.679	8.631.461	8.237.425
640420	Schuhe Laufs Leder Obert Spinnst	pa	146.622	185.261	220.688	142.782	196.194	215.987
64042010	Pantoffeln usw.,Laufsohle a.Leder ua.,Obert. a.Spinnst.	pa	74.555	107.696	124.630	61.567	72.982	86.022
64042090	And.Schuhe, Laufs. a.Leder ua., Oberteil a.Spinnstoffen	pa	72.067	77.565	96.058	81.215	123.212	129.965
6405	Andere Schuhe	pa	1.410.792	1.635.642	2.292.035	2.292.623	3.659.350	2.605.075
640510	Schuhe mit Oberteil aus Leder/rekonstituiertem Leder	pa	68.927	64.466	26.343	29.392	54.775	67.530
64051000	Schuhe mit Oberteil aus Leder/rekonstituiertem Leder	pa	68.927	64.466	26.343	29.392	54.775	67.530
640520	And Schuhe Oberteile a Spinnst	pa	310.858	1.110.969	2.038.558	2.023.083	3.253.291	2.452.087
64052010	Schuhe,Laufsohle a.Holz/Kork, Oberteil aus Spinnstoffen	pa	2.916	7.370	43.364	92.450	145.428	65.970
64052091	Pantoffeln ua.Hausschuhe, mit Oberteil aus Spinnstoffen	pa	167.480	970.902	1.823.169	1.733.181	2.884.463	2.083.982
64052099	Andere Schuhe mit Oberteil aus Spinnstoffen	pa	140.462	132.697	172.025	197.452	223.400	302.135
640590	Andere Schuhe	pa	1.031.007	460.207	227.134	240.148	351.284	85.458
64059010	Schuhe,Laufsohle a.Kautschuk ua.,Oberteil a.and.Stoffen	pa	196.260	222.198	176.979	197.418	192.504	40.442
64059090	Schuhe,Laufsohle a.Holz,Kork u.Oberteil a.and. Stoffen	pa	834.747	238.009	50.155	42.730	158.780	45.016

Fortsetzung 3 von Tabelle 21: Österreichischer Außenhandelssaldo für Schuhe in Paar pro Jahr (Statistik Austria, 2013)

Code (KN8-Steller)	Produkt	Einheit	Außenhandelssaldo (Einfuhr-Ausfuhr)					
			2007	2008	2009	2010	2011	2012
6406	Teile v Schuhen -einlagen udgl	pa	-	360	498	- 2.359	261	638
640690	Schuhteile,Einlegesohlen uä.,Gamaschen uä,Teile dav.	pa	-	-	-	-	-	638
64069030	Schuhoberteilen m.Brandsohle oa.Bodenteilen verbund.	pa	-	-	-	-	-	638
640699	And Schuhteile udgl a and Stoffen	pa	-	360	498	- 2.359	261	-
64069930	Zusammensetz.a.Schuhoberteilen,m.Brandsohle ua.verbund.	pa	-	360	498	- 2.359	261	-
"Schuhe gesamt"	**Gesamtzahl der Schuhe ohne Teile von Schuhen, -einlagen udgl. (Code 64 - 6406)**	**pa**	**39.108.128**	**44.173.699**	**39.801.778**	**45.399.918**	**46.837.140**	**44.366.026**
"Lederschuhe"	**Anzahl der Schuhe mit Oberteilen und/oder Laufsohlen aus Leder (Code 6403 + 64042010 + 64042090 + 64051000 + 64059010)**	**pa**	**12.823.802**	**14.037.098**	**12.276.263**	**13.699.318**	**12.637.238**	**11.646.172**
	Anteil Anzahl der "Lederschuhe" an Gesamtanzahl der "Schuhe gesamt"	**%**	**32,8**	**31,8**	**30,8**	**30,2**	**27,0**	**26,3**
	Anteil der Schuhe mit ausschließlich Ledersohlen (Code 64042010 + 64042090 + 64059010) an Gesamtheit der „Lederschuhe“	%	3	3	3	2	3	2

Anhang C Berechnung der Materialflussanalysen

Anhang C enthält die Berechnungen, die hinter den in Kapitel 4.3.3 und Kapitel 4.3.4 dargestellten Materialflussdiagrammen für Lederschuhe sowie für die Chromfrachten im österreichischen Abfallwirtschaftssystem, die sich aus der Entsorgung von Lederschuhen ergeben, stehen.

Tabelle 22: Berechnung der Materialflussanalyse für das „Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Status-Quo-Szenario)“

Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Status-Quo-Szenario)										
Flussname	**Entsorgungs-weg [%]**	**"Stochastische" Transferkoeffi-zienten* [%]**	**Produkt-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Quelle**	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	**Berechnete Mengen [t/a]**	**Berechnete Mengen [%]**	**Systeminterne / -externe Flüsse**
Jahresaufkommen an Chrom durch die Entsorgung von Lederschuhen (Systeminput)				eig. Berechnung, Tabelle 10				**11.413**	**100,0 %**	
F 1 Subsystem Sammlung und Behandlung von Restmüll	**82 %**			eig. Berechnung, Tabelle 10	9.359					
F 1.1 thermische Behandlung (TB)		**63,5 %**		BMLFUW (2015)		9.873		**9.873**	**86,5 %**	nach S1 TB
F 1.2 MBA (Splitting)		**36,5 %**		BMLFUW (2015)		3.416				
F 1.2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechanischen Aufbereitung von Abfällen (Splitting)			**0,0 %**	eig. Annahme			0	**0**	**0,0 %**	nach S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
F 1.2.2 heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting			**100,0 %**	eig. Annahme			3.416	**3.416**	**29,9 %**	nach F 1.1
F 1.2.3 heizwertarme Fraktion aus dem Splitting (Rotte-Input)			**0,0 %**	eig. Annahme			0	**0**	**0,0 %**	nach S4 biotechnische Behandlung (BT)
F 2 Subsystem Altkleidersammlung	**18 %**			eig. Berechnung, Tabelle 10	2.054					
F 2.1 noch tragbare Schuhe (Weiterverkauf)		**75,0 %**		SOEX (2015)		1.541		**1.541**	**13,5 %**	nach S3 Weiterverkauf (Re-Use)
F 2.2 nicht mehr tragbare Schuhe (Entsorgung)		**25,0 %**		SOEX (2015)		514		**514**	**4,5 %**	nach F 1.1

Legende

Eigene Berechnungen bzw. Hochrechnungen (Systeminput, Anteil der Entsorgungswege)

Eigene produktspezifische Annahmen (aus Literatur mit ähnlicher Fragestellung abgeleitet)

Annahmen basieren auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme (stochastischer Ansatz, nicht Chrom-spezifisch)

* "Stochastische" Transferkoeffizienten der Massenströme Restmüll sowie Schuhe in der Altkleidersammlung

[t/a]	[%]	Systeminterne / -externe Flüsse
9.873	**86,5 %**	Summe S1 thermische Behandlung (TB)
0	**0,0 %**	Summe S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
1.541	**13,5 %**	Summe S3 Weiterverkauf (Re-Use)
0	**0,0 %**	nach S4 biotechnische Behandlung (BT)
11.413	**100,0 %**	Kontrollsumme (Berücksichtigung von Rundungsdifferenzen)

Tabelle 23: Berechnung der Materialflussanalyse für das „Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Minimum-Szenario)“

Entsorgungsszenario für Lederschuhe in Österreich (Minimum-Szenario)										
Flussname	**Entsorgungs-weg [%]**	**"Stochastische" Transferkoeffi-zienten* [%]**	**Produkt-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Quelle**	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	**Berechnete Mengen [t/a]**	**Berechnete Mengen [%]**	**Systeminterne / -externe Flüsse**
Jahresaufkommen an Chrom durch die Entsorgung von Lederschuhen (Systeminput)				eig. Berechnung, Tabelle 10				**5.149**	**100,0 %**	
F 1 Subsystem Sammlung und Behandlung von Restmüll	**60 %**			eig. Berechnung, Tabelle 10	3.090					
F 1.1 thermische Behandlung (TB)		**63,5 %**		BMLFUW (2015)		3.605		**3.605**	**70,0 %**	nach S1 TB
F 1.2 MBA (Splitting)		**36,5 %**		BMLFUW (2015)		1.128				
F 1.2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechanischen Aufbereitung von Abfällen (Splitting)			**0,0 %**	eig. Annahme			0	**0**	**0,0 %**	nach S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
F 1.2.2 heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting			**100,0 %**	eig. Annahme			1.128	**1.128**	**21,9 %**	nach F 1.1
F 1.2.3 heizwertarme Fraktion aus dem Splitting (Rotte-Input)			**0,0 %**	eig. Annahme			0	**0**	**0,0 %**	nach S4 biotechnische Behandlung (BT)
F 2 Subsystem Altkleidersammlung	**40 %**			eig. Berechnung, Tabelle 10	2.060					
F 2.1 noch tragbare Schuhe (Weiterverkauf)		**75,0 %**		SOEX (2015)		1.545		**1.545**	**30,0 %**	nach S3 Weiterverkauf (Re-Use)
F 2.2 nicht mehr tragbare Schuhe (Entsorgung)		**25,0 %**		SOEX (2015)		515		**515**	**10,0 %**	nach F 1.1

Legende

Eigene Berechnungen bzw. Hochrechnungen (Systeminput, Anteil der Entsorgungswege)

Eigene produktspezifische Annahmen (aus Literatur mit ähnlicher Fragestellung abgeleitet)

Annahmen basieren auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme (stochastischer Ansatz, nicht Chrom-spezifisch)

* "Stochastische" Transferkoeffizienten der Massenströme Restmüll sowie Schuhe in der Altkleidersammlung

[t/a]	[%]	Systeminterne / -externe Flüsse
3.605	**70,0 %**	Summe S1 thermische Behandlung (TB)
0	**0,0 %**	Summe S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
1.545	**30,0 %**	Summe S3 Weiterverkauf (Re-Use)
0	**0,0 %**	nach S4 biotechnische Behandlung (BT)
5.149	**100,0 %**	Kontrollsumme (Berücksichtigung von Rundungsdifferenzen)

Tabelle 24: Berechnung der Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Status-Quo-Szenario)

Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Status-Quo-Szenario)												
Flussname	**Entsorgungs-weg [%]**	**"Stochastische" Transferkoeffi-zienten* [%]**	**Chrom-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Produkt-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Quelle**	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	**Berechnete Mengen [t/a]**	**Berechnete Mengen [%]**	**Systeminterne / -externe Flüsse**
Jahresaufkommen an Chrom durch die Entsorgung von Lederschuhen (Systeminput)					A					**115,4**	**100 %**	
F 1 Subsystem Sammlung und Behandlung von Restmüll	**82 %**				B	94,6						
F 1.1 thermische Behandlung (TB)		**63,5 %**			C		99,8					
F 1.1.1 Deponierung von Schlacke			**92,0 %**		D			91,8		**91,8**	**79,6 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.2 Deponierung von Flugasche			**1,6 %**		D			1,6		**1,6**	**1,4 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.3 Deponierung von Rückständen der Rauchgasreinigung			**6,1 %**		D			6,1		**6,1**	**5,3 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.4 Luftseitige diffuse Emissionen ("Verluste")			**0,3 %**		D			0,3		**0,3**	**0,3 %**	Output (luftseitig)
F 1.2 MBA (Splitting)		**36,5 %**			C		34,5					
F 1.2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechani-schen Aufbereitung von Abfällen (Splitting)				**0,0 %**	E				0,0	**0,0**	**0,0 %**	nach S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
F 1.2.2 heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting				**100,0 %**	E				34,5	**34,5**	**29,9 %**	nach F 1.1
F 1.2.3 heizwertarme Fraktion aus dem Splitting (Rotte-Input)				**0,0 %**	E				0,0			
F 1.2.3.1 Massenverlust durch biologischen Abbau ("Rotteverlust")			**0,0 %**		F			0,0		**0,0**	**0,0 %**	Transformation durch biologischen Abbau
F 1.2.3.2 Deponierung von Reststoffen aus der biotechnischen Behandlung ("Rotterest")			**100,0 %**		F			0,0		**0,0**	**0,0 %**	nach S1 Deponie
F 2 Subsystem Altkleidersammlung	**18 %**				B	20,8						
F 2.1 noch tragbare Schuhe (Weiterverkauf)		**75,0 %**			G		15,6			**15,6**	**13,5 %**	nach S3 Weiterverkauf (Re-Use)
F 2.2 nicht mehr tragbare Schuhe (Entsorgung)		**25,0%**			G		5,2			**5,2**	**4,5 %**	nach F 1.1

Fortsetzung von Tabelle 24: Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Status-Quo-Szenario)

Legende

Eigene Berechnungen bzw. Hochrechnungen (Systeminput, Anteil der Entsorgungswege)

Eigene produktspezifische Annahmen (aus Literatur mit ähnlicher Fragestellung abgeleitet)

Annahmen basieren auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme (stochastischer Ansatz, nicht Chrom-spezifisch)

Chrom-spezifische Annahmen basierend auf publizierten Studien (Experimente etc.)

* "Stochastische" Transferkoeffizienten der Massenströme Restmüll sowie Schuhe in der Altkleidersammlung

[t/a]	[%]	Systeminterne / -externe Flüsse
99,5	**86,2 %**	Summe S1 Deponie
0,0	**0,0%**	Summe S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
15,6	**13,5 %**	Summe S3 Weiterverkauf (Re-Use)
0,3	**0,3 %**	O1 luftseitige, diffuse Emissionen
0,0	**0,0 %**	Transformation durch biologischen Abbau
115,4	**100,0%**	Kontrollsumme (Berücksichtigung von Rundungsdifferenzen)

Quellen:

A eigene Berechnung, Tabelle 13

B eigene Berechnung, Tabelle 10

C BMLFUW (2015)

D Belevi und Moench (2000)

E eig. Annahme

F Skutan und Brunner (2005)

G SOEX (2015)

Tabelle 25: Berechnung der Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Minimum-Szenario)

Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Minimum-Szenario)												
Flussname	**Entsorgungs-weg [%]**	**"Stochastische" Transferkoeffi-zienten* [%]**	**Chrom-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Produkt-spezifische Transferkoeffi-zienten [%]**	**Quelle**	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	Berechnete Mengen [t/a]	**Berechnete Mengen [t/a]**	**Berechnete Mengen [%]**	**Systeminterne / -externe Flüsse**
Jahresaufkommen an Chrom durch die Entsorgung von Lederschuhen (Systeminput)					A					**52,1**	**100 %**	
F 1 Subsystem Sammlung und Behandlung von Restmüll	**60 %**				B	31,2						
F 1.1 thermische Behandlung (TB)		**63,5 %**			C		36,4					
F 1.1.1 Deponierung von Schlacke			**92,0 %**		D			33,5		**33,5**	**64,4 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.2 Deponierung von Flugasche			**1,6 %**		D			0,6		**0,6**	**1,1 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.3 Deponierung von Rückständen der Rauchgasreinigung			**6,1 %**		D			2,2		**2,2**	**4,3 %**	nach S1 Deponie
F 1.1.4 Luftseitige diffuse Emissionen ("Verluste")			**0,3 %**		D			0,1		**0,1**	**0,2 %**	Output (luftseitig)
F 1.2 MBA (Splitting)		**36,5 %**			C		11,4					
F 1.2.1 Sortierte Altstoffe aus der mechani-schen Aufbereitung von Abfällen (Splitting)				**0,0 %**	E				0,0	**0,0**	**0,0 %**	nach S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
F 1.2.2 heizwertreiche Fraktion aus dem Splitting				**100,0 %**	E				11,4	**11,4**	**21,9 %**	nach F 1.1
F 1.2.3 heizwertarme Fraktion aus dem Splitting (Rotte-Input)				**0,0 %**	E				0,0			
F 1.2.3.1 Massenverlust durch biologischen Abbau ("Rotteverlust")			**0,0 %**		F			0,0		**0,0**	**0,0 %**	Transformation durch biologischen Abbau
F 1.2.3.2 Deponierung von Reststoffen aus der biotechnischen Behandlung ("Rotterest")			**100,0 %**		F			0,0		**0,0**	**0,0 %**	nach S1 Deponie
F 2 Subsystem Altkleidersammlung	**40 %**				B	20,8						
F 2.1 noch tragbare Schuhe (Weiterverkauf)		**75,0 %**			G		15,6			**15,6**	**30,0 %**	nach S3 Weiterverkauf (Re-Use)
F 2.2 nicht mehr tragbare Schuhe (Entsorgung)		**25,0%**			G		5,2			**5,2**	**10,0 %**	nach F 1.1

Fortsetzung von Tabelle 25: Berechnung der Chromfrachten im Abfallwirtschaftssystem durch die Entsorgung von Lederschuhen in Österreich (Minimum-Szenario)

Legende

Eigene Berechnungen bzw. Hochrechnungen (Systeminput, Anteil der Entsorgungswege)
Eigene produktspezifische Annahmen (aus Literatur mit ähnlicher Fragestellung abgeleitet)
Annahmen basieren auf abfallwirtschaftlichen Daten über Massenströme (stochastischer Ansatz, nicht Chrom-spezifisch)
Chrom-spezifische Annahmen basierend auf publizierten Studien (Experimente etc.)

* "Stochastische" Transferkoeffizienten der Massenströme Restmüll sowie Schuhe in der Altkleidersammlung

[t/a]	[%]	Systeminterne / -externe Flüsse
36,3	**69,8 %**	Summe S1 Deponie
0,0	**0,0%**	Summe S2 stoffliche Verwertung (Recycling)
15,6	**30,0 %**	Summe S3 Weiterverkauf (Re-Use)
0,1	**0,2 %**	O1 luftseitige, diffuse Emissionen
0,0	**0,0 %**	Transformation durch biologischen Abbau
52,1	**100,0%**	Kontrollsumme (Berücksichtigung von Rundungsdifferenzen)

Quellen:

A eigene Berechnung, Tabelle 13

B eigene Berechnung, Tabelle 10

C BMLFUW (2015)

D Belevi und Moench (2000)

E eig. Annahme

F Skutan und Brunner (2005)

G SOEX (2015)

Anhang D Ergebnisse der Untersuchung der anorganischen Zusammensetzung von Leder unterschiedlicher Gerbmethoden

Die Ergebnisse der Analyse verschiedener Lederproben unterschiedlicher Gerbart sind in Tabelle 26 zusammengefasst. Die Gesamtgehalte an Chrom (Cr), Kalium (K), Kalzium (Ca), Natrium (Na) (in mg / kg TM) sowie der Wassergehalt (in %) entsprechen den Mittelwerten der Parallelansätze der 12 getesteten Lederproben. Der Aschegehalt wurde nur für je eine Mischprobe aus vegetabil gegerbtem bzw. chromgegerbtem Leder bestimmt und liegt bei 1,1 % bzw. 5,4 %.

Tabelle 26: Gesamtgehalte an Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium [mg / kg TM] sowie Aschegehalt [%] der Lederproben (eig. Darstellung)

Bezeichnung des Proben-materials	Chrom [mg / kg TM]	Kalium [mg / kg TM]	Kalzium [mg / kg TM]	Natrium [mg / kg TM]	Wasser-gehalt [%]	Asche-gehalt [%]
Veg-Leder-1	35	< 212	3.075	463	10,6 %	
Veg-Leder-2	16	< 217	2.642	3.420	12,1 %	
Veg-Leder-3	10	< 215	5.099	2.000	11,7 %	
Veg-Leder-4	5	< 218	2.181	1.821	12,5 %	
Veg-Leder-5	9	< 208	2.082	386	9,9 %	
Veg-Leder-6	16	< 217	2.171	1.022	10,3 %	
Veg-Leder-Mischprobe						1,1 %
Chrom-Leder-1	29.909	< 221	2.209	2.042	13,3 %	
Chrom-Leder-2	26	< 219	2.186	1.705	13,0 %	
Chrom-Leder-3	8.370	< 204	2.043	319	5,0 %	
Chrom-Leder-4	23.292	< 221	2.208	795	12,2 %	
Chrom-Leder-5	19.762	< 221	2.215	1.013	12,1 %	
Chrom-Leder-6	29.757	< 211	2.114	1.105	12,0 %	
Chrom-Leder-Mischprobe						5,4 %

Anmerkung:

Die Gesamtgehalte an Chrom, Kalium, Kalzium und Natrium wurden durch ein externes Labor bestimmt, Wassergehalt und Aschegehalt im institutseigenen Labor. Veg-Leder = vegetabil gegerbtes Leder, Chrom-Leder = chromgegerbtes Leder, TM = Trockenmasse

Bei Chrom-Leder-3 handelt es sich um eine Leder-PU-Schaum-Einlage, bei der in der Probenaufbereitung das Leder nicht vom PU-Schaum getrennt werden konnte. Der angegebene Chromgehalt bezieht sich daher nicht wie bei den anderen Lederproben auf 100 % Leder, sondern auf die Leder-PU-Schaum-Einlage als Ganzes.

Zur Kontrolle der Plausibilität der Analyseergebnisse sowie zur Abschätzung, ob es durch die Probenaufbereitung zu einer Chromkontamination der Lederproben gekommen ist, wurde ein Literaturvergleich durchgeführt. Literaturwerte zum Chromgehalt von Leder bewegen sich in ähnlichen Konzentrationsbereichen wie die

in den Vorversuchen ermittelten Analysewerte. Die dänische Umweltschutzbehörde beispielsweise hat im Oberleder von Schuhen Chromgehalte von 1 bis 3 % (d.h. etwa 10.000 bis 30.000 mg / kg TM) ermittelt (Danish EPA, 2011). Chromgegerbtes Leder, das in der Autoindustrie eingesetzt wird, weist nach Zeiner et al. (2011) Chromgehalte zwischen 18.700 und 32.000 mg / kg TM auf. Chromgehalte von Abfällen aus der Lederproduktion, die nach der eigentlichen Chromgerbung anfallen, schwanken im Bereich von rund 13.500 bis 32.000 mg / kg TM (Zeiner et al., 2006, Ozgunay et al., 2007, Nogueira et al., 2010).

In Produktionsabfällen von vegetabil gegerbtem Sohlenleder haben Ozgunay et al. (2007) Chromgehalte von 28 bis 43 mg / kg TM gemessen. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Konzentrationsbereich wie die im Rahmen dieser Masterarbeit ermittelten Chromgehalte von vegetabil gegerbtem Leder von 5 bis 35 mg / kg TM. Da ungegerbte Rinderhaut bis zu 100 mg Chrom pro kg TM aufweisen kann (Zeiner et al., 2006) ist davon auszugehen, dass es sich bei den Chromgehalten der vegetabil gegerbten Lederproben um natürliche Hintergrundkonzentrationen handelt. Von einer Kontamination der Lederproben durch die Probenaufbereitung (Zerkleinerung des Leders mit einer Edelstahlschere) ist nicht auszugehen.

Anhang E Vollständige Auflistung der Messergebnisse der Eluat-Analyse

Anmerkungen zu Tabelle 27:

Die Probenbezeichnung (z.B. 700-Cr1,25-A) enthält sowohl Zieltemperatur (700°C) als auch Mischungsvariante (Cr1,25). Eine Beschreibung der Zieltemperaturen und Mischungsvarianten befindet sich in Kapitel 3.2.2.2. Die Parallelansätze sind mit A, B, C gekennzeichnet.

Die Analyseergebnisse sind in mg / L angegeben (Umrechnungsfaktor in mg / kg TM: Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis (L/S) = 10, z.B. 3 mg / L entspricht 30 mg / kg TM).

Die Abweichungen der einzelnen Messwerte vom Mittelwert der Parallelansätze beträgt zum Großteil weniger als 10 %. Abweichungen > 10 % vom Mittelwert der Parallelansätze sind durch grau hinterlegte Zellen gekennzeichnet.

Für Cr-tot, K, Ca und Na mussten die ursprünglich ermittelten Eluatgehalte mittels eines HNO_3-Korrekturfaktors (Formel 3, Kapitel 3.2.2.3) korrigiert werden, da sie in Eluaten bestimmt wurden, die zur Lagerung bis zur weiteren Analyse mit HNO_3 angesäuert wurden. Da die Eluate erst nach der photometrischen Chromatbestimmung angesäuert wurden, ist diese Korrektur für die Chromatgehalte nicht notwendig.

Tabelle 27: Ergebnisse der Eluat-Analyse

Proben-bezeichnung	Aschegehalt der Mischungsvarianten			Temp. des Eluats	pH des Eluats			Elektrische Leitfähigkeit		
	Asche-gehalt [% TM]	**Mittel-wert [% TM]**	**Abw. v. Mittel-wert [%]**	Tem-peratur [°C]	**pH**	Mittel-wert	Abw. v. Mittel-wert [%]	**mS/cm**	Mittel-wert [mS/cm]	Abw. v. Mittel-wert [%]
700-Cr1,25-A	60,0	60,1	0,15	20,5	**12,166**	12,171	0,04	**4,26**	4,160	-2,40
700-Cr1,25-B	59,6		0,68	20,3	**12,189**		-0,15	**4,22**		-1,44
700-Cr1,25-C	60,6		-0,83	20,6	**12,159**		0,10	**4,00**		3,85
700-Cr12,5-A	54,1	54,0	-0,11	20,6	**11,912**	11,914	0,01	**4,47**	4,457	-0,30
700-Cr12,5-B	54,4		-0,72	20,6	**12,013**		-0,83	**4,43**		0,60
700-Cr12,5-C	53,6		0,83	20,5	**11,816**		0,82	**4,47**		-0,30
700-Cr100	9,5	9,5		21,2	**6,604**	6,604		**4,79**	4,79	
700-RM100-A	60,0	60,5	0,69	21,8	**11,957**	11,993	0,30	**3,72**	3,777	1,50
700-RM100-B	60,1		0,62	21,9	**12,010**		-0,14	**3,88**		-2,74
700-RM100-C	61,3		-1,32	22,1	**12,012**		-0,16	**3,73**		1,24
700-Veg1,25-A	60,3	60,1	-0,32	21,9	**12,052**	12,059	0,06	**3,93**	3,907	-0,60
700-Veg1,25-B	60,4		-0,48	22,2	**12,064**		-0,04	**3,91**		-0,09
700-Veg1,25-C	59,7		0,80	22,3	**12,062**		-0,02	**3,88**		0,68
700-Veg12,5-A	53,7	53,4	-0,59	22,3	**11,915**	11,808	-0,90	**3,73**	3,740	0,27
700-Veg12,5-B	53,4		-0,03	22,3	**11,578**		1,95	**3,66**		2,14
700-Veg12,5-C	53,1		0,62	22,5	**11,932**		-1,05	**3,83**		-2,41
850-Cr1,25-A	58,9	59,0	0,09	23,4	**11,604**	11,620	0,14	**3,27**	3,237	-1,03
850-Cr1,25-B	58,7		0,45	23,4	**11,628**		-0,07	**3,22**		0,51
850-Cr1,25-C	59,3		-0,54	23,3	**11,628**		-0,07	**3,22**		0,51
850-Cr12,5-A	53,4	53,7	0,49	23,4	**11,475**	11,477	0,02	**4,31**	4,207	-2,46
850-Cr12,5-B	54,1		-0,71	23,4	**11,454**		0,20	**4,10**		2,54
850-Cr12,5-C	53,6		0,22	23,6	**11,503**		-0,22	**4,21**		-0,08
850-Cr100	5,0	5,0		20,5	**8,668**	8,668		**3,28**	3,28	
850-RM100-A	60,3	60,4	0,24	23,0	**11,570**	11,560	-0,09	**2,98**	2,887	-3,23
850-RM100-B	60,5		-0,15	23,0	**11,569**		-0,08	**2,93**		-1,50
850-RM100-C	60,5		-0,08	23,3	**11,540**		0,17	**2,75**		4,73
850-Veg1,25-A	59,2	59,0	-0,38	23,2	**11,562**	11,580	0,15	**2,89**	3,073	5,97
850-Veg1,25-B	59,0		-0,03	22,9	**11,581**		-0,01	**3,13**		-1,84
850-Veg1,25-C	58,7		0,42	23,0	**11,596**		-0,14	**3,20**		-4,12
850-Veg12,5-A	52,7	52,5	-0,44	23,6	**11,592**	11,609	0,14	**3,32**	3,347	0,80
850-Veg12,5-B	52,3		0,31	23,2	**11,612**		-0,03	**3,33**		0,50
850-Veg12,5-C	52,4		0,13	23,5	**11,622**		-0,11	**3,39**		-1,29
1000-Cr1,25-A	58,8	58,6	-0,32	22,0	**10,942**	10,905	-0,34	**2,34**	2,410	2,90
1000-Cr1,25-B	58,7		-0,12	21,2	**10,808**		0,89	**2,47**		-2,49
1000-Cr1,25-C	58,3		0,44	21,8	**10,964**		-0,54	**2,42**		-0,41
1000-Cr12,5-A	53,0	52,5	-0,97	21,5	**10,822**	10,652	-1,60	**2,86**	2,870	0,35
1000-Cr12,5-B	52,4		0,20	21,6	**10,524**		1,20	**2,89**		-0,70
1000-Cr12,5-C	52,1		0,77	21,8	**10,610**		0,39	**2,86**		0,35
1000-Cr100	4,4	4,4		20,1	**8,138**	8,138		**0,14**	0,14	
1000-RM100-A	58,8	59,2	0,58	21,5	**10,977**	11,007	0,28	**2,40**	2,380	-0,84
1000-RM100-B	59,5		-0,50	21,6	**11,015**		-0,07	**2,26**		5,04
1000-RM100-C	59,2		-0,08	22,1	**11,030**		-0,21	**2,48**		-4,20
1000-Veg1,25-A	58,6	58,5	-0,20	22,3	**11,013**	11,030	0,15	**2,18**	2,163	-0,77
1000-Veg1,25-B	58,5		0,02	22,3	**10,998**		0,29	**2,10**		2,93
1000-Veg1,25-C	58,4		0,19	22,3	**11,078**		-0,44	**2,21**		-2,16
1000-Veg12,5-A	51,8	51,7	-0,17	22,2	**11,039**	10,989	-0,45	**2,54**	2,540	0,00
1000-Veg12,5-B	51,8		-0,19	22,2	**10,919**		0,64	**2,43**		4,33
1000-Veg12,5-C	51,5		0,36	21,9	**11,010**		-0,19	**2,65**		-4,33

Fortsetzung 1 von Tabelle 27: Ergebnisse der Eluat-Analyse

	Chromat im Eluat			Gesamtgehalte im Eluat				HNO3-Korrektur Faktor
				Chrom	Kalium	Kalzium	Natrium	
Proben-bezeichnung	**Chromat [mg / L]**	Mittelwert [mg / L]	Abw. v. Mittelwert [%]	Cr-tot [mg / L]	K [mg / L]	Ca [mg / L]	Na [mg / L]	HNO3-Korrektur Faktor
700-Cr1,25-A	**21,67**	23,48	7,71	21,00	128,00	64,80	637,00	0,971
700-Cr1,25-B	**24,80**		-5,61	24,20	134,00	60,50	625,00	0,974
700-Cr1,25-C	**23,97**		-2,10	23,50	133,00	59,30	570,00	0,974
700-Cr12,5-A	**226,55**	225,05	-0,67	249,00	175,00	104,00	741,00	0,972
700-Cr12,5-B	**225,82**		-0,34	266,00	185,00	98,20	755,00	0,973
700-Cr12,5-C	**222,77**		1,01	250,00	206,00	129,00	775,00	0,973
700-Cr100	**0,10**	0,10		0,131	37,60	14,20	1.190,00	0,952
700-RM100-A	**7,79**	6,43	-21,17	7,42	118,00	56,70	444,00	0,968
700-RM100-B	**6,23**		3,09	6,01	121,00	63,60	444,00	0,972
700-RM100-C	**5,26**		18,09	5,06	110,00	61,10	439,00	0,973
700-Veg1,25-A	**7,46**	7,55	1,21	7,08	120,00	54,40	462,00	0,969
700-Veg1,25-B	**7,50**		0,65	7,10	118,00	54,00	462,00	0,972
700-Veg1,25-C	**7,69**		-1,86	7,54	126,00	59,40	462,00	0,972
700-Veg12,5-A	**7,14**	7,24	1,38	6,74	120,00	44,50	506,00	0,968
700-Veg12,5-B	**7,06**		2,47	6,76	133,00	90,40	537,00	0,967
700-Veg12,5-C	**7,52**		-3,85	7,21	128,00	50,70	526,00	0,960
850-Cr1,25-A	**34,74**	33,78	-2,85	33,00	119,00	170,00	400,00	0,974
850-Cr1,25-B	**32,32**		4,34	32,40	112,00	193,00	392,00	0,974
850-Cr1,25-C	**34,28**		-1,49	32,80	118,00	177,00	394,00	0,975
850-Cr12,5-A	**163,25**	155,20	-5,19	155,00	167,00	333,00	553,00	0,972
850-Cr12,5-B	**139,45**		10,14	138,00	178,00	270,00	519,00	0,972
850-Cr12,5-C	**162,89**		-4,95	155,00	160,00	288,00	526,00	0,972
850-Cr100	**40,28**	40,28		40,00	54,80	< 10,00	782,00	0,944
850-RM100-A	**18,46**	18,66	1,06	17,40	101,00	135,00	361,00	0,975
850-RM100-B	**19,20**		-2,86	18,40	111,00	131,00	348,00	0,975
850-RM100-C	**18,33**		1,80	17,50	97,90	114,00	338,00	0,975
850-Veg1,25-A	**18,49**	19,29	4,11	17,50	95,70	156,00	338,00	0,974
850-Veg1,25-B	**19,96**		-3,48	19,30	118,00	162,00	372,00	0,974
850-Veg1,25-C	**19,41**		-0,63	19,10	127,00	171,00	403,00	0,973
850-Veg12,5-A	**18,40**	18,38	-0,14	17,50	108,00	204,00	399,00	0,971
850-Veg12,5-B	**18,60**		-1,22	17,80	104,00	192,00	396,00	0,970
850-Veg12,5-C	**18,13**		1,36	17,20	106,00	204,00	413,00	0,971
1000-Cr1,25-A	**5,94**	6,20	4,22	5,79	67,20	228,00	274,00	0,971
1000-Cr1,25-B	**6,13**		1,07	5,96	78,70	219,00	295,00	0,971
1000-Cr1,25-C	**6,52**		-5,28	6,30	76,30	224,00	276,00	0,972
1000-Cr12,5-A	**19,97**	18,82	-6,13	19,30	84,00	280,00	359,00	0,971
1000-Cr12,5-B	**16,57**		11,94	17,20	86,00	268,00	361,00	0,972
1000-Cr12,5-C	**19,91**		-5,81	19,00	83,10	269,00	372,00	0,971
1000-Cr100	**3,19**	3,19		4,68	12,00	< 10,00	25,60	0,926
1000-RM100-A	**5,20**	5,19	-0,16	4,90	70,80	235,00	269,00	0,971
1000-RM100-B	**4,69**		9,60	4,50	58,50	228,00	243,00	0,972
1000-RM100-C	**5,68**		-9,44	5,47	72,70	253,00	276,00	0,973
1000-Veg1,25-A	**4,21**	4,17	-0,88	3,99	58,50	232,00	220,00	0,972
1000-Veg1,25-B	**3,97**		4,76	3,89	56,90	225,00	215,00	0,972
1000-Veg1,25-C	**4,33**		-3,88	4,14	57,30	241,00	224,00	0,972
1000-Veg12,5-A	**5,16**	4,69	-10,07	5,06	61,00	316,00	247,00	0,966
1000-Veg12,5-B	**4,12**		12,13	4,04	57,00	276,00	248,00	0,967
1000-Veg12,5-C	**4,78**		-2,06	4,66	68,80	311,00	269,00	0,966

Anmerkung: Umrechnungsfaktor von mg / L in mg / kg TM (L/S) = 10

Fortsetzung 2 von Tabelle 27: Ergebnisse der Eluat-Analyse

	Gesamtgehalte im Eluat (mit HNO3-Korretur)					
	Chrom			Kalium		
Proben-bezeichnung	**Cr-tot [mg / L]**	Mittelwert [mg / L]	Abw. v. Mittelwert [%]	**K [mg / L]**	Mittelwert [mg / L]	Abw. v. Mittelwert [%]
700-Cr1,25-A	**21,64**	23,53	8,05	**131,88**	135,30	2,53
700-Cr1,25-B	**24,84**		-5,55	**137,53**		-1,64
700-Cr1,25-C	**24,12**		-2,50	**136,50**		-0,89
700-Cr12,5-A	**256,22**	262,22	2,29	**180,07**	194,00	7,18
700-Cr12,5-B	**273,39**		-4,26	**190,14**		1,99
700-Cr12,5-C	**257,04**		1,97	**211,80**		-9,17
700-Cr100	**0,138**	0,138		**39,48**	39,48	
700-RM100-A	**7,66**	6,35	-20,68	**121,87**	119,82	-1,71
700-RM100-B	**6,18**		2,61	**124,51**		-3,91
700-RM100-C	**5,20**		18,07	**113,10**		5,61
700-Veg1,25-A	**7,30**	7,45	2,01	**123,81**	124,93	0,89
700-Veg1,25-B	**7,30**		2,03	**121,37**		2,85
700-Veg1,25-C	**7,76**		-4,04	**129,60**		-3,74
700-Veg12,5-A	**6,96**	7,15	2,66	**124,00**	131,61	5,79
700-Veg12,5-B	**6,99**		2,31	**137,51**		-4,48
700-Veg12,5-C	**7,51**		-4,97	**133,33**		-1,31
850-Cr1,25-A	**33,87**	33,59	-0,84	**122,13**	119,37	-2,32
850-Cr1,25-B	**33,25**		1,00	**114,95**		3,70
850-Cr1,25-C	**33,64**		-0,16	**121,03**		-1,39
850-Cr12,5-A	**159,43**	153,60	-3,79	**171,77**	173,14	0,79
850-Cr12,5-B	**141,94**		7,59	**183,09**		-5,74
850-Cr12,5-C	**159,43**		-3,79	**164,57**		4,95
850-Cr100	**42,35**	42,353		**58,02**	58,02	
850-RM100-A	**17,85**	18,22	2,04	**103,62**	105,96	2,21
850-RM100-B	**18,87**		-3,55	**113,85**		-7,44
850-RM100-C	**17,95**		1,51	**100,41**		5,24
850-Veg1,25-A	**17,97**	19,14	6,12	**98,25**	116,64	15,77
850-Veg1,25-B	**19,81**		-3,54	**121,15**		-3,86
850-Veg1,25-C	**19,63**		-2,58	**130,53**		-11,90
850-Veg12,5-A	**18,03**	18,03	0,00	**111,27**	109,21	-1,89
850-Veg12,5-B	**18,35**		-1,76	**107,20**		1,84
850-Veg12,5-C	**17,71**		1,76	**109,16**		0,04
1000-Cr1,25-A	**5,96**	6,19	3,73	**69,21**	76,24	9,23
1000-Cr1,25-B	**6,14**		0,94	**81,01**		-6,26
1000-Cr1,25-C	**6,48**		-4,67	**78,51**		-2,97
1000-Cr12,5-A	**19,88**	19,04	-4,38	**86,51**	86,84	0,38
1000-Cr12,5-B	**17,69**		7,09	**88,46**		-1,87
1000-Cr12,5-C	**19,56**		-2,71	**85,54**		1,49
1000-Cr100	**5,05**	5,05		**12,96**	12,96	
1000-RM100-A	**5,05**	5,10	1,05	**72,91**	69,28	-5,25
1000-RM100-B	**4,63**		9,24	**60,17**		13,14
1000-RM100-C	**5,62**		-10,28	**74,75**		-7,90
1000-Veg1,25-A	**4,11**	4,12	0,42	**60,20**	59,24	-1,62
1000-Veg1,25-B	**4,00**		2,91	**58,55**		1,16
1000-Veg1,25-C	**4,26**		-3,33	**58,96**		0,46
1000-Veg12,5-A	**5,24**	4,75	-10,38	**63,18**	64,45	1,98
1000-Veg12,5-B	**4,18**		11,97	**58,97**		8,51
1000-Veg12,5-C	**4,82**		-1,59	**71,21**		-10,49

Anmerkung: Umrechnungsfaktor von mg / L in mg / kg TM (L/S) = 10

Fortsetzung 3 von Tabelle 27: Ergebnisse der Eluat-Analyse

	Gesamtgehalte im Eluat (mit HNO3-Korretur)					
	Kalzium			Natrium		
Proben-bezeichnung	**Ca [mg / L]**	Mittelwert [mg / L]	Abw. v. Mittelwert [%]	**Na [mg / L]**	Mittelwert [mg / L]	Abw. v. Mittelwert [%]
700-Cr1,25-A	**66,76**	63,24	-5,57	**656,30**	627,58	-4,58
700-Cr1,25-B	**62,09**		1,81	**641,45**		-2,21
700-Cr1,25-C	**60,86**		3,76	**585,00**		6,79
700-Cr12,5-A	**107,01**	113,53	5,74	**762,48**	778,43	2,05
700-Cr12,5-B	**100,93**		11,10	**775,97**		0,32
700-Cr12,5-C	**132,63**		-16,83	**796,83**		-2,36
700-Cr100	**14,91**	14,91		**1.249,50**	1.249,50	
700-RM100-A	**58,56**	62,27	5,97	**458,56**	455,60	-0,65
700-RM100-B	**65,44**		-5,09	**456,87**		-0,28
700-RM100-C	**62,82**		-0,88	**451,37**		0,93
700-Veg1,25-A	**56,13**	57,59	2,54	**476,67**	475,69	-0,21
700-Veg1,25-B	**55,54**		3,55	**475,20**		0,10
700-Veg1,25-C	**61,10**		-6,09	**475,20**		0,10
700-Veg12,5-A	**45,98**	64,09	28,25	**522,87**	542,00	3,53
700-Veg12,5-B	**93,46**		-45,84	**555,20**		-2,44
700-Veg12,5-C	**52,81**		17,59	**547,92**		-1,09
850-Cr1,25-A	**174,47**	184,70	5,54	**410,53**	405,65	-1,20
850-Cr1,25-B	**198,08**		-7,25	**402,32**		0,82
850-Cr1,25-C	**181,54**		1,71	**404,10**		0,38
850-Cr12,5-A	**342,51**	305,49	-12,12	**568,80**	547,89	-3,82
850-Cr12,5-B	**277,71**		9,09	**533,83**		2,57
850-Cr12,5-C	**296,23**		3,03	**541,03**		1,25
850-Cr100	**10,59**	10,59		**828,00**	828,00	
850-RM100-A	**138,51**	129,93	-6,60	**370,38**	357,99	-3,46
850-RM100-B	**134,36**		-3,41	**356,92**		0,30
850-RM100-C	**116,92**		10,01	**346,67**		3,16
850-Veg1,25-A	**160,16**	167,41	4,33	**347,01**	381,04	8,93
850-Veg1,25-B	**166,32**		0,65	**381,92**		-0,23
850-Veg1,25-C	**175,75**		-4,98	**414,19**		-8,70
850-Veg12,5-A	**210,18**	206,06	-2,00	**411,09**	414,87	0,91
850-Veg12,5-B	**197,91**		3,96	**408,18**		1,61
850-Veg12,5-C	**210,09**		-1,96	**425,33**		-2,52
1000-Cr1,25-A	**234,81**	230,25	-1,98	**282,18**	289,95	2,68
1000-Cr1,25-B	**225,44**		2,09	**303,68**		-4,73
1000-Cr1,25-C	**230,49**		-0,11	**284,00**		2,05
1000-Cr12,5-A	**288,36**	280,31	-2,87	**369,72**	374,66	1,32
1000-Cr12,5-B	**275,66**		1,66	**371,31**		0,89
1000-Cr12,5-C	**276,91**		1,21	**382,94**		-2,21
1000-Cr100	**10,80**	10,80		**27,65**	27,65	
1000-RM100-A	**242,01**	245,55	1,44	**277,03**	270,25	-2,51
1000-RM100-B	**234,51**		4,50	**249,94**		7,51
1000-RM100-C	**260,13**		-5,94	**283,77**		-5,00
1000-Veg1,25-A	**238,72**	239,41	0,29	**226,38**	226,03	-0,15
1000-Veg1,25-B	**231,52**		3,30	**221,23**		2,12
1000-Veg1,25-C	**247,99**		-3,58	**230,49**		-1,97
1000-Veg12,5-A	**327,29**	311,57	-5,04	**255,82**	263,60	2,95
1000-Veg12,5-B	**285,52**		8,36	**256,55**		2,68
1000-Veg12,5-C	**321,91**		-3,32	**278,44**		-5,63

Anmerkung: Umrechnungsfaktor von mg / L in mg / kg TM (L/S) = 10