

Gefahrstoff- Büro Prof. Stephan und Dr. Strobel, GbR  
Umwelt-, Chemie- und Toxikologie - Beratung  
Heidehäuser 6, D-06120 Halle/Saale  
Tel/FX: 0049345 5506739

## **Toxikologische Gesichtspunkte zum vorgesehenen Verfahren der Aufarbeitung von Altreifen der Fa. Pyrolyx Halle GmbH im Hafengebiet von Halle -Trotha**

### ***Vorbemerkung***

Nach Aussagen des zukünftigen Betreibers, der Fa. Pyrolyx Halle GmbH, handelt es sich bei der beabsichtigten Aufarbeitung von Altreifen um ein Verfahren mit absolutem Neuheitscharakter. Das muss insofern infrage gestellt werden, als der Mehrzahl der bisherigen Versuche, Altreifen aufzuarbeiten, Pyrolysen zugrunde liegen. Alle diese Versuche sind bisher nicht über das Stadium des Technikums/der Pilotanlage hinausgekommen, so dass in letzter Zeit völlig andere Technologien verwendet werden. Pyrolysen führen, das liegt in der Natur der Pyrolysen begründet, nicht nur zu den erwünschten niedermolekularen Hauptprodukten, sondern immer auch zu den hochmolekularen polycyclischen Aromaten (PAK), die auch halogeniert (Dioxine/Furane) oder nitriert (Nitropyrene) sein können. Diese Stoffgemische haben ein nicht zu unterschätzendes krebserzeugendes Potential, so dass die Pyrolysegase/-rauche selbst als krebserzeugend für den Menschen eingestuft sind. Altreifen als besonders kohlenstoffreiche Materialien gehören zu den Erzeugnissen, bei denen durch Pyrolyse (übrigens auch durch Verbrennung) ein besonders hoher Anteil an diesen gefährlichen Stoffen entsteht. Hierin ist offenbar die Ursache für das bisherige Scheitern dieser Aufarbeitung zu sehen: die Emissionen werden offenbar nicht beherrscht. (Auf eine Ausnahme soll hingewiesen werden, die Fa. Pyrum verfügt über eine Pilotanlage, die nicht nur im Fernsehen vorgestellt wurde, sondern die auch von Jedermann besichtigt werden kann, allerdings steht auch hier noch der Bau der Großanlage aus ([www.pyrum.net](http://www.pyrum.net))).

Da der Aufarbeitung von Altreifen eine große Bedeutung für die Wertstoffrückgewinnung zukommt, wäre es daher besonders wichtig, wenn der zukünftige Betreiber - die Fa. Pyrolyx - die Neuartigkeit seines Verfahrens ausreichend dargelegt hätte, so dass die Verfahrensschritte, insbesondere die Schritte zur Beseitigung/Minimierung der Emissionen, für Außenstehende nachvollziehbar wären.

Dies wäre auch deshalb notwendig, als durch das Verfahren vorgesehen ist, dass kontinuierlich, d.h. rund um die Uhr, ein Schadstoffstrom über bestehende Wohngebiete gelenkt wird...natürlich wird behauptet, unter Einhaltung der Grenzwerte (TA Luft). Ob dies der Zielsetzung der neuen Chemikalienpolitik der Europäischen Union entspricht bzw. mit ihr in Einklang gebracht werden kann, sei dahingestellt.

Diese neue Chemikalien- Politik, eingeleitet durch die REACH-VO (1907/2006) und dem sog. GHS (1272/2008) ist vor allem darauf gerichtet, die Gefährlichkeit chemischer Stoffe für jedermann transparent zu machen, um damit besser als bisher die Gesundheit der Menschen und die Umwelt zu schützen. Die neue Chemikalienpolitik fordert von den Verantwortlichen,

insbesondere von den Betreibern, Emissionen zu vermeiden, zu verringern oder zu verhindern und damit Expositionen zu vermeiden und gesundheitliche Risiken auszuschließen. Der Krebsproblematik wird dabei ein besonders hoher Stellenwert beigemessen. Nicht zufällig sind eine Reihe von Stoffen als „Besorgnisstoffe“ ausgewiesen, dazu zählen die CMR-Stoffe (C =cancerogen, carcinogen,krebserzeugend, M = mutagen, erbgutverändernd und R= reproduktionstoxisch, fortpflanzungsgefährdend), die PBT-Stoffe und die vPvB-Stoffe (die persistent, bioakkumulierend und toxisch im Sinne von CMR sind; vP: sehr stark persistent, vB sehr stark bioakkumulierend), und damit gerade die Stoffe, die durch Pyrolysen freigesetzt werden können.

### ***Pyrolyse der Altreifen***

In den Unterlagen der Fa. Pyrolyx Halle GmbH stehen lediglich Behauptungen. Es fehlen jedoch die Hinweise darauf, worin die Neuartigkeit des Verfahrens besteht. Es fehlen ebenso die Hinweise darauf, durch welche verfahrensschemischen Schritte die Emissionen beherrscht, die Grenzwerte eingehalten werden und wie die Einhaltung der Grenzwerte überwacht wird. Es kann nicht nachvollzogen werden, ob es überhaupt eine komplette Pilotanlage gibt, und falls ja, welche Größe sie hat, wo sie sich befindet, ob sie besichtigt werden kann. Ergebnisse aus Laborversuchen oder selbst aus Pilotanlagen sind nicht ohne weiteres auf Großanlagen übertragbar. Für diese hier behauptete Übertragbarkeit fehlt jeglicher Nachweis. Es könnte genauso gut sein, dass es sich um Ergebnisse aus Einzeluntersuchungen im Labormaßstab handelt, von denen lediglich angenommen wird, dass sie auf eine Großanlage übertragbar seien.

Wie bereits erwähnt, führen pyrolytische Prozesse bei Temperaturen oberhalb 400 ° C zur Bildung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese Bildung ist bei Reifen durch den hohen Rußgehalt des Ausgangsmaterials besonders ausgeprägt .

In den vorliegenden Unterlagen der Fa. Pyrolyx Halle GmbH wird behauptet, dass bei Temperaturen oberhalb 800 °C diese Stoffe bereits verbrannt werden, und es daher nicht zu nennenswerten Emissionen kommen kann. Zwar ist bekannt, dass polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe prinzipiell bei Temperaturen oberhalb 900 °C mit entsprechendem Sauerstoffüberschuss und garantierter Verweilzeit verbrannt werden können, andererseits entstehen sie aber auch gerade bei diesen Temperaturen unter pyrolytischen Bedingungen, und diese sind bei jedem Brand vorhanden. Das bedeutet, dass Bildung und Zerstörung der PAK ineinander übergehen, sich quasi im Gleichgewicht befinden (das sehr leicht nach der Seite der PAK-Bildung verschoben werden kann), und in diesem Tatbestand liegt offenbar die Schwierigkeit der Prozessführung bei Großanlagen.

Da es sich bei der Aufarbeitung der Altreifen um eine Pyrolyse handelt, ist die Bildung der PAK ohnehin der bevorzugte Weg der Umsetzung, die Verbrennung spielt in dieser Prozessführung keine Rolle, sie ist aber durch die Nachverbrennung als Beseitigungsmethode für die PAK wichtig. Bei Temperaturen unter 1200 °C werden die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht vollständig zerstört, ebenso nicht die halogenierten Dibenzodioxine/ und -furane und auch nicht die nitrierten PAK. Die Forderung, eine Mindesttemperatur von 850 °C einzuhalten erscheint nicht ausreichend. Gerade in diesem Temperaturbereich liegt ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Zerstörung vor, das durch geringfügige Änderungen der Parameter hin zur Bildung der PAK verschoben werden kann.

Unser Gefahrstoffbüro hat gemeinsam mit dem Labor ÖCOCONTROL GmbH & Co. KG, Dessau (Ltrn. Frau Dipl.-Chem. Renate Klaß), umfangreiche Experimental- Studien zur Pyrolyse von Altreifen und von Kunststoffen durchgeführt. (Die Arbeiten wurden gefördert vom Ministerium für Landwirtschaft, Raumordnung und Umwelt Sachsen-Anhalt (FKZ 76213/05/99 und FKZ 76213/36/97, Literaturverzeichnis) ).

Es zeigte sich bei der Pyrolyse von Altreifen, dass eine Erhöhung der Temperatur von 500° C auf 900 °C mit einer deutlichen Erhöhung der Bildung der polycyclischen Kohlenwasserstoffe einhergeht. Die folgende Tabelle zeigt den genauen Verlauf und gibt auch Aufschluss über die Zusammensetzung der Pyrolysegase.

| Pyrolysetemperatur<br>in°C | 500  | 600  | 700  | 800   | 900   |
|----------------------------|------|------|------|-------|-------|
| Parameter in mg/kg         |      |      |      |       |       |
| Naphthalin                 | 170  | 330  | 2330 | 9630  | 16370 |
| Acenaphthylen              | n.b. |      |      |       |       |
| Acenaphthen                | 70   | 150  | 420  | 1300  | 1180  |
| Fluoren                    | 90   | 220  | 1620 | 6940  | 7510  |
| Phenanthren                | 110  | 180  | 300  | 1290  | 2490  |
| Anthracen                  | 10   | 10   | 30   | 370   | 800   |
| Fluoranthen.               | <    | 30   | 50   | 220   | 460   |
| Pyren                      | 60   | 90   | 220  | 820   | 970   |
| Benz(a)anthracen           | 50   | 10   | 70   | 350   | 580   |
| Chrysen                    | <    | <    | <    | 160   | 410   |
| Benzo(b)fluoranthen        | <    | <    | <    | 40    | 120   |
| Benzo(k)fluoranthen        | <    | <    | <    | 20    | 70    |
| Benzo(a)pyren              | <    | <    | <    | 60    | 180   |
| Dibenzo(a,h)anthracen      | <    | <    | <    | 40    | 80    |
| Benzo(g,h,i)perylene       | <    | <    | <    | 50    | 110   |
| Indeno(1,2,3-c,d)peren     | <    | <    | <    | <     | 90    |
| Summe EPA                  | 560  | 1220 | 5040 | 11630 | 31420 |

Erklärung : es wurden die von der EPA (Environmental Protection Agency, Umweltbehörde der USA) als wichtig angesehenen PAK bestimmt, < bedeutet, die Konzentration lag unterhalb der Nachweisgrenze. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Gehalt der Einzelkomponenten PAK z.T. mit der Temperatur ansteigt bzw. dass sich auch die Zusammensetzung ändert. Man sieht aber auch, dass 800 bzw. 850° C nicht ausreichen, um die PAK unter Pyrolysebedingungen zu zerstören.

Im Pyrolysegas von PKW-Altreifen entstehen bei 800 °C: 11.630 mg PAK/ kg Gummi bei 900 °C sind es: 31.420 mg PAK/kg Gummi. Im Pyrolysegas von LKW-Reifen wurden bei 800 °C : 10.430 mg PAK/ kg Gummi und bei 900° C : 8.280 mg PAK /kg Gummi nachgewiesen. (11.630 mg entsprechen 11,63 Gramm pro Kilogramm und damit 11,63 Kilogramm pro Tonne).

Wenn man diese Zahlen überschlagsweise auf die PAK-Menge umrechnet, die aus der Pyrolyse von 3 Tonnen Altreifen pro Stunde resultieren, dann ergeben sich im Durchschnitt 30 bis 90 kg/PAK/Stunde als Emission, die zu beseitigen sind, um die Grenzwerte einzuhalten. Wie von Herrn Dr. Walter Knörr ausführlich dargelegt, reichen die vorgesehenen

Maßnahmen zur Abgasreinigung nicht aus. Die Einzelheiten sollen hier nicht wiederholt werden. Wie berechtigt der Einwand von Dr. Knörr ist, soll durch eine einfache Überschlagsrechnung belegt werden:

Nach der TA Luft (Literaturverzeichnis) dürfen Bagatellmassenströme lediglich 0,0025 kg polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, das sind 2,5 g pro Stunde. Wenn man nun anstelle der o.g. 33 kg PAK mit 25 kg (als Annahme) rechnet, und setzt die Zahlen ins Verhältnis zueinander, so bedeuten 25 kg = 25.000 Gramm PAK /pro Stunde (diese 25 kg entsprechen etwa der Menge, die aus 3 Tonnen Gummi der LKW-Reifen bei 900° C entsteht).

Berechnet man nun den Mindestabscheidegrad der Abgasreinigung, um den Bagatellwert nach TA Luft zu erreichen, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} 2,5 \text{ g PAK} : x \% &= 25.000 \text{ g PAK} : 100\% \\ x &= 0,01 \% \end{aligned}$$

d.h. in diesem Fall müsste mindestens der Abscheidegrad durch Filter und Schwebstromverfahren 99,99 % betragen. Wenn die erzeugte PAK-Menge noch höher liegt, z.B. bei 90 kg/Stunde, müssten die Filter noch wesentlich wirksamer sein, d.h. einen höheren Abscheidegrad haben bei 90 kg wären das überschlagsweise 99,99 %.

Aktivkohlefilter werden durch Feuchtigkeit (Wasserdampf) unwirksam und Schwebstromverfahren können erfahrungsgemäß diese Leistung nicht erbringen, es fehlt dabei die notwendige Verweilzeit.

Die Fa. Pyrolyx Halle GmbH müsste unbedingt den Nachweis erbringen, dass die Abgasreinigung tatsächlich nicht nur für die PAK, sondern für das gesamte Spektrum der Abgaskomponenten zu einer nahezu 100%igen Abscheidung führt.

Dass Schadstoffmessungen in einem solchen kritischen Fall unbedingt durchgeführt werden müssten, ergibt sich von selbst. Sie als nicht erforderlich anzusehen, kann nicht nachvollzogen werden.

Hier muss dringend das Verfahren überprüft werden und es müssen ebenso dringend Ausbreitungsrechnungen vorgenommen werden, um zu ermitteln, ob und in welchem Umfang die in der Umgebung lebende Bevölkerung von diesen Emissionen betroffen sein kann. Dabei ist auch zu bedenken, dass es sich um einen kontinuierlichen Schadstoffstrom handelt, der auch im Fernbereich wirken kann, da sowohl die PAK, wie auch andere schädliche Stoffe (Dioxine/Furane, Nitropyrene, Metalle/Metalloxide...), gebunden an Ruß in die Atmosphäre transportiert werden.

In welchem Umfang Stäube, dazu zählt auch Ruß, gesundheitliche Wirkungen entfalten können, hängt hauptsächlich von ihrer physikalischen und chemischen Beschaffenheit ab, sowie von der Aktivität und Aktivierbarkeit der Schutzmechanismen, über die der menschliche Körper verfügt, um sich vor Staubeinwirkungen zu schützen. Ganz allgemein gesehen ist für unsere Gesundheit der Anteil des Feinstaubes (Durchmesser: < 0,1 µm) von Bedeutung. Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass auch Pflanzen z.B. durch die genannten Stoffe geschädigt werden können.

### ***Gesundheitliche Beeinträchtigungen durch Ruß/PAK***

Hinsichtlich der gesundheitlichen Beeinträchtigungen des Menschen durch Luftverunreinigungen stehen eindeutig die krebserzeugenden und die reizenden Wirkungen

im Vordergrund. PAK können nach inhalativer Aufnahme zu Lungenkrebs führen, nach Aufnahme über die Haut kann es zu Hauttumoren kommen und auch nach oraler Aufnahme (Nahrungsmittel) kann es möglicherweise zu Krebserkrankungen kommen. Gegenwärtig befasst sich das Institut für Risikobewertung, Berlin mit diesem letztgenannten Punkt.

Für krebserzeugende Stoffe, zu denen die Pyrolysegase (summarisch) als auch spezifisch die PAK zählen, gibt es, wenn sie am genetischen Material angreifen, keine Grenzwerte, da Schwellenwerte der Schadwirkung nicht ermittelbar sind.

Dennoch wird aber versucht, durch Minderung von Expositionen, das Krebsrisiko so gering als möglich zu halten.

Zur Bewertung der möglichen gesundheitlichen Wirkungen nach langfristiger inhalativer Exposition gegenüber Benzo(a)pyren, Abk.: BaP (als Leitkomponente für PAK) ist im Rahmen der Luftreinhalteplanung der Zielwert von  $1 \text{ ng/m}^3$  nach der 22. BImSchV maßgebend. Dieser Zielwert ist nach 22. BImSchV ...“ die nach Möglichkeit zu erreichende Immissionskonzentration, die mit dem Ziel festgelegt wird, schädliche Einflüsse auf die menschliche Gesundheit und die Umwelt zu vermeiden, zu verhindern oder zu verringern“.

Ohne hier auf Einzelheiten der Berechnungen eingehen zu wollen (Unit Risk der WHO), besagt der o.g. Wert, dass statistisch aufgrund einer lebenslangen Belastung (70 Jahre) von  $1 \text{ ng BaP/m}^3$  Luft rund 9 von 100.000 Personen an (Lungen) Krebs sterben.

Die nicht-kanzerogenen chronischen gesundheitlichen Wirkungen treten in ihrer Bedeutung gegenüber den kanzerogenen Wirkungen zurück: zu nennen sind hier die lungentoxische, immuntoxische, reproduktionstoxische und fruchtschädigende Wirkung.

Von den weiteren möglichen gesundheitlichen Gefährdungen durch Ruß/PAK soll nur die chemisch-irritative Wirkung (durch Chemikalien bedingte Reizwirkung) betrachtet werden. Wie bereits erwähnt, ist reiner Ruß selbst nicht toxisch, er kann jedoch durch seine große Oberfläche andere Luftverunreinigungen/Brandgaskomponenten aufnehmen und anreichern. Man kann davon ausgehen, dass kleinste Partikel von wenigen nm Durchmesser nur aus ca. 100 Molekülen bestehen. Offenbar genügt weniger als eine monomolekulare Schicht kondensierter Schwefelsäure (die sich atmosphärisch aus Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid) bildet, um hydrophobe (d.h. wasserabweisende) Rußpartikel hinreichend benetzbar zu machen. Werden derartig beladenen Rußpartikel inhaliert, so gelangen mit dem Ruß noch weitere Schadstoffe (z.B. Schwefelsäure) in die unteren Atemwege und führen zu Reizungen, Entzündungen und/oder Verätzungen. Für Schwefeldioxid, Schwefelsäure, Blei, Vanadiumverbindungen und anorganische Arsenverbindungen wurde ein derartiger Transport eindeutig nachgewiesen.

Durch diese Transportform erklärt sich, dass Ruße und Rauche (die in der Größenordnung von Feinstaub liegen), die Wirkung von Schwefeldioxid/Schwefelsäure beträchtlich verstärken. Schon die Zahl der Schwefeldioxid/-Schwefelsäure-Moleküle, die zum Wirkort transportiert wird, ist erheblich höher als die Zahl der Schwefeldioxid/Schwefelsäure-Moleküle, die molekular in der Atmosphäre verteilt eingeatmet werden.

Welche dramatischen Folgen eine derartige Schadstoffkombination haben kann, zeigte die Londoner Smog-Katastrophe im Dezember 1952, bei der innerhalb von 5 Tagen über 4000 Menschen starben. Wie wissen heute, dass die hohe Todesrate auf die gleichzeitige Anwesenheit von Schwefeldioxid und Ruß zurückzuführen war.

## ***Beeinträchtigungen von Pflanzen durch Ruß -und Staubablagerungen***

Stäube /Ruße können sowohl physikalisch als auch chemisch bedingte Schäden an Pflanzen hervorrufen bzw. das Pflanzenwachstum beeinträchtigen. Auch hierbei spielt eine Rolle, dass Schadstoffe an der Oberfläche der Stäube /Ruße gebunden sein können wie Metalle/Metalloxide, oder Schwefeldioxid/Schwefelsäure.

Die Schadstoffemissionen führen daher auf direktem Wege (Ablagerungen/Verkrustungen auf den Blättern) und/oder auf indirektem Wege (Aufnahme der niedergeschlagenen Schadstoffe durch das Wurzelsystem) zur Pflanzenschädigung. Bei der direkten Schädigung kann man noch zwischen physikalischen und chemischen Wirkungen unterscheiden. So führt Staub in Verbindung mit Feuchtigkeit zu Verkrustungen auf Blättern. Dies kann zu einer erhöhten Absorption des infraroten Lichtes und damit zu Überhitzungseffekten führen.

Assimilierende Pflanzen haben einen Gasstoffwechsel, der auf den normalen Kohlendioxidgehalt der Luft von 0,03% ausgerichtet ist. Bedingungen, die zu einer erhöhten Assimilation führen (höherer Kohlendioxidgehalt der Luft, Licht, Luftfeuchtigkeit, Wärme) verstärken zugleich die Toxizität von Schadstoffen. Schon allein die Überhitzung durch Stäube stört die normale Assimilation.

Ruß verhält sich gegenüber Pflanzen anders als „normaler“ Staub: selbst „reiner“ Ruß kann aufgrund seiner hydrophoben Eigenschaften an der Kutinschicht der Blätter gut haften und wird weder durch Regen noch durch Wind in nennenswertem Umfang entfernt. Die Rußbelastung setzt andere Stoffwechselleistungen der Pflanzen herab. Die durch Brände oder Pyrolysen entstehenden Ruße sind in hohem Maße mit PAK (ggf. auch mit „Dioxinen“ oder Nitropyrenen ) beladen, ebenso mit niederen Aromaten, mit Heterocyclen sowie mit teerartigen Stoffen, so dass die Haftung auf der Blattoberfläche noch verstärkt wird. Eine mechanische Reinigung von Kultur- und Nutzpflanzen ist nicht möglich, so dass diese Pflanzen(-teile) der menschlichen oder tierischen Nahrung nicht zugeführt werden können. Auf die Kombination von Ruß und Schwefeldioxid/Schwefelsäure wurde schon hingewiesen, sie ist neben den Gesundheitsschäden auch verantwortlich für die durch diese Stoffe bedingten Pflanzenschäden.

Schwermetall-Stäube als Grobstaub werden im allgemeinen ca. 2-3 km in der Luft transportiert und dann abgelagert, Feinstäube dagegen nehmen am atmosphärischen Stoffkreislauf teil.

Da sowohl bei der Altreifenauflagerung als auch bei der Pyrolyse von Kunststoffen Metallstäube gebildet werden, sollte deren emittierte Menge genau bestimmt, ihre Größenverteilung und ihre Reichweite ermittelt werden, um auszuschließen, dass forstwirtschaftlich oder landwirtschaftlich genutzte Gebiete betroffen werden. Auf die einzelnen Metalle soll hier nicht eingegangen werden, da zunächst der Ort ihrer Ablagerung zu bestimmen ist. Auch ist bei einigen Stoffen ihr dualer Charakter: Spurenelement/Schadstoff zu bedenken; manche dieser Stoffe haben jedoch nur Schadstoffcharakter (z.B. Thallium).

## ***Polycyclische halogenierte Dibenzodioxine und -furane***

Neben der Auflagerung von Altreifen ist durch die Fa. Pyrolyx Halle GmbH auch vorgesehen, Altkunststoffe aufzuarbeiten. Weder bei der Auflagerung der Altreifen, noch bei der Auflagerung von Kunststoffen werden durch die Fa. Pyrolyx Halle GmbH zu diesem

Problem befriedigende Aussagen gemacht. Es wird auch von vornherein davon ausgegangen, dass den Einsatzstoffen Metallpartikel anhaften, ideale Bedingungen für die Bildung der halogenierten Dibenzodioxine und -furane. Die angegebenen Temperaturen von 900 bis 1100 °C reichen nach allen bisherigen Erfahrungen nicht zur Zerstörung des Dioxingerüsts aus. Empfohlen werden Temperaturen oberhalb von 1200 °C dazu Sauerstoffüberschuss und eine Verweilzeit von mindestens 1,5 - 2,0 sec.

Zugleich muss Sorge dafür getragen werden, dass es nicht zu Rekombinationen von Spaltprodukten und damit zur erneuten Synthese der o.g. Stoffe (de-novo-Synthese) kommt.

Die Ausführungen der Firma TUI in den Antragsunterlagen (Kapitel 5.5 S. 3 ) zur Abgasreinigung sind nicht übertragbar, außerdem handelt es sich um Erfahrungen im Technikumsmaßstab, aber offenbar mit einer anderen Temperaturführung als im vorgesehenen Verfahren.

Zwar wird durch die Fa. Pyrolyx Halle GmbH auf die TRGS 557 (Dioxine...) verwiesen, wie die dort aufgeführten Forderungen allerdings umgesetzt werden und vor allem, wie und wodurch sie kontrolliert werden, bleibt offen.

Die Dioxinproblematik muss hier insofern betrachtet werden, als die vorhandenen Schwermetalle die Bildung dieser Stoffe im Pyrolyseprozess maßgeblich erhöhen.

Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die Altreifen zusammen mit Altgummi anderer Herkunft oder zusammen mit Kunststoffen pyrolysiert werden. Auch hier sind es Spuren von noch vorhandenen Metallen, die die Bildung der halogenierten Dibenzodioxine und -furane katalysieren. Zu beachten ist ferner, dass Kunststoffe Gemische sind, die erhebliche Mengen an Zusatzstoffen enthalten können, wie Stabilisatoren, Farbstoffe, Flammschutzmittel, Weichmacher, u.a. Daher muss damit gerechnet werden, dass sich aus den Hauptkomponenten wie auch aus den Zusatzstoffen polyhalogenierte Dibenzodioxine /-furane bilden können.

Es gibt keine Angaben dazu, wodurch sichergestellt ist, dass die angelieferten Kunststoffabfälle auf evtl. problematische Komponenten geprüft werden, zumal diese Analysen nicht einfach sind, und die Herkunft der Abfälle vielleicht nicht immer klar ist. Kunststoffe können auch Stoffe enthalten, wie Polychlorierte Biphenyle, (PCB) oder polychlorierte Terphenyle, oder PCP / HCB, Stoffe, die als Vorstufen der Dioxin- und -Furanbildung anzusehen sind .

Auch ist das Spektrum der bei der Kunststoffpyrolyse entstehenden Stoffe unübersichtlich groß und reicht von einfachen Aldehyden, Estern bis hin zu chlorierten Benzolen, Toluolen und ggf. Nitroaromaten und damit auch zu Nitropyrenen (s.o.).

### ***Anmerkungen zu den Hauptprodukten der Pyrolyse***

Der zukünftige Betreiber, die Fa. Pyrolyx Halle GmbH, gibt an, dass sie ihre Kapazitäten erweitern will oder muss, um im Wettbewerb bestehen zu können. Wenn es sich um eine Erweiterung handelt, gibt es auch bisher schon Verfahren, die als Referenz dienen könnten.

Die Hauptkomponenten der Pyrolyse sind

- 1.) Pyrolysegas
- 2.) Pyrolyseöl und
- 3.) Ruß

1.) Das anfallende Pyrolysegas soll durch die Fa. Pyrolyx Halle GmbH selbst genutzt werden.

2.) Das anfallende Pyrolyseöl ist prozessbedingt ein Vielstoffgemisch in weiten Grenzen schwankender Zusammensetzung (ein sog. UVCB-Stoff: das sind Stoffe mit unbekannter oder variabler Zusammensetzung, komplexe Reaktionsprodukte und biologische Materialien).

Dieses Gemisch soll nach Aussagen der Pyrolyx Halle GmbH dem Heizöl vergleichbar sein. Das kann dem Heizwert entsprechend stimmen, von der Gefährlichkeit für Mensch und Umwelt her, stimmt diese Behauptung nicht.

Das gegenwärtig im Handel befindliche Heizöl enthält z.B. nur wenige ppm Schwefel, so dass bei der Verbrennung von Heizöl merkliche Schwefeldioxidemissionen nicht mehr (im Gegensatz zu früheren Jahren) zu befürchten sind (ppm bedeutet: parts per million, d.h. Teile bezogen auf 1 Million Teile, z.B. mg/kg oder ml/m<sup>3</sup>).

Reifen enthalten Vulkanisationsbeschleuniger meist auf der Basis schwefelhaltiger Stoffe. Diese führen bei der Pyrolyse zu einer Reihe von Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, in Gegenwart von Halogenen auch zu Chlorschwefelverbindungen mit stark reizenden Eigenschaften, bei der Nachverbrennung entsteht auch Schwefeldioxid.

Ferner sind derartige Öle auch kontaminiert mit den bereits genannten polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die nun ihrerseits halogeniert oder nitriert sein können.

Dieses Produkt ist entweder Abfall; soll es aber als Wirtschaftsgut verkauft werden, müsste es nach der REACH-VO als UVCB-Stoff vor der Aufnahme der Produktion registriert werden, da es sich um einen Stoff handelt, der zu über 1.000 Tonnen pro Jahr hergestellt wird und der mit Sicherheit außerdem krebserzeugende Stoffe des Anhang XVII der REACH-VO (Besorgnisstoffe) enthält.

### 3.) Ruß und Carbon Black

Die Bezeichnung „Carbon Black“ stammt aus dem Amerikanischen. Sie darf in Amerika nur verwendet werden, wenn es sich um hochreinen Ruß handelt, der industriell erzeugt wird und der < 0,5 % Benzo (a)pyren enthält. Wie Pyrolysen im Labor-Maßstab ergaben, ist der aus Reifen erhaltene Ruß tatsächlich „Carbon Black“, d.h. der Ruß, der ursprünglich den Reifen zugesetzt wurde.

Ob aber bei dem Verfahren der Fa. Pyrolyx Halle GmbH ein derartig reiner Ruß anfällt, scheint nach allen vorgelegten Unterlagen fraglich. Hier hilft kein Analogieschluss aus Pilotanlagen oder Laboruntersuchungen, sondern nur der aus der Großanlage resultierende Ruß kann beurteilt werden. Da es sich aber um eine Kapazitätserweiterung handelt, müsste nachprüfbar sein, wie der Ruß aus den bestehenden Anlagen (der oder den bisherigen Kapazitäten der Fa. Pyrolyx) beschaffen ist. Das könnte mit den Behörden, die die Genehmigungen an den bisherigen Standorten erteilt haben, eindeutig geklärt werden, gleichgültig, ob sich eine Anlage in Ungarn (wo genau?) oder in Ankara befindet.

### ***Störfallvorsorge, Notfallplanung***

Es gibt keine Aussagen zur Störfallvorsorge im Sinne der 12. BImSchV (Störfallverordnung), und auch nicht zur Notfallplanung im Sinne der Gefahrstoffverordnung. Wie wird z.B. Eingriffen Unbefugter entgegengewirkt (und damit z.B. der Brandstiftung)?

Reifenbrände sind (wenn überhaupt) nur äußerst schwer zu löschen, und sie sind immer mit der Bildung von Pyrolyseölen verbunden, die die Löscharbeiten erschweren. Wie wird die



Bevölkerung im Falle eines Brandes gewarnt, besonders die in der Ortslage Kröllwitz wohnende Bevölkerung?

Die Ausführungen zur Notfackel können nicht überzeugen, denn hier wird billigend in Kauf genommen, dass die Bevölkerung hohen Schadstoffbelastungen ausgesetzt wird. Wie ist das an den anderen Standorten der Fa. Pyrolyx geregelt ?

### **Zusammenfassung**

Die Aufarbeitung von Altreifen und Altkunststoffen ist ein dringendes Problem, da hierdurch große Mengen an Wertstoffen zurückgewonnen werden könnten.

Im Weltmaßstab hat man sich seit vielen Jahren mit der pyrolytischen Aufarbeitung dieser Materialien befasst, ohne bisher Erfolg zu haben, d.h. es gibt dazu keine Großanlage. Moderne Verfahren arbeiten daher auf völlig anderer Basis.

Die Fa. Pyrolyx Halle GmbH behauptet nun, im Besitz eines neuen technischen Verfahrens zu sein und alle Probleme gelöst zu haben, die mit der Pyrolyse zusammenhängen, bleibt aber bei ihren Darlegungen diesen Nachweis schuldig. Aus den vorgelegten Unterlagen kann aus toxikologischer Sicht der Neuigkeitswert nicht erkannt werden:

Es handelt sich um die übliche Pyrolyse, deren Temperaturführung zu den bekannten Problemen führt: der nicht zu unterschätzenden Menge an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), den nicht auszuschließenden halogenierten Dibenzodioxinen und- furanen, den Nitropyrenen und den üblichen niedermolekularen Emissionen.

Die Temperaturführung der Nachverbrennung bleibt weit hinter den Erfahrungen zurück, die zur Zerstörung der genannten Besorgnisstoffe erforderlich sind. Da sich die zukünftige Pyrolyse-Anlage in unmittelbarer Nähe von Wohnbebauung befindet, ist unbedingt die Einhaltung der gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte zu gewährleisten, dazu fehlen jedoch Bilanzierungen zum Schadstoffausstoß und zur Ausbreitung dieser sehr gesundheitsschädlichen Emissionen.



Halle/Saale, den 10. Juli 2010

Professor Dr. Ursula Stephan

### **Literatur:**

FKZ-Nr.: 76213/36/97 Experimentalstudie und chemisch-toxikologische Charakterisierung von Thermolyse-, Brand- und Pyrolysegasen, Bericht von Gefahrstoff-Büro Prof. Stephan und Dr. Strobel, GbR, Wolfen und ToxLabs Prüflabor GmbH, Wolfen

FKZ-Nr.: 76213/05/99 Experimentalstudie und chemisch-toxikologische/ökotoxikologische Charakterisierung von Thermolyse-, Brand- und Pyrolysegasen bei Reifenbränden Von Gefahrstoff-Büro Prof. Stephan und Dr. Strobel, GbR, Halle und von Öko-Control GmbH, Dessau

(In beiden Berichten weiterführende Literatur)

Deutsche Forschungsgemeinschaft : MAK- und BAT-Werte-Liste , 2009

REACH-Verordnung:

Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Agentur für chemische Stoffe, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG und 2000/21 der Kommission.

GHS -Verordnung:

Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des Europäischen n Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006

Zwölfte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes, (Störfall-Verordnung-12. BImSchV) i.d. F. vom 8. Juni 2005, BGBl. I S. 1598

TA Luft: Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, TA Luft) vom 24. Juli 2002 GMBI. S. 511

TRGS 551: Technische Regeln für Gefahrstoffe, Teer und andere Pyrolyseprodukte aus organischem Material

TRGS 557: Technische Regeln für Gefahrstoffe, Dioxine (polyhalogenierte Dibenzo-p-Dioxine und Dibenzo-Furane)