

Machbarkeitsstudie

Neue Nutzungsperspektiven und Anwendungsfelder für Altreifenrezyklat

Auftraggeber: Bundesverband Reifenhandel und Vulkaniseur-Handwerk e.V.
Franz-Lohe Straße 19
53129 Bonn

Stand: 25.01.2020

Durchführung: Dr.-Ing. Stefan Hoyer
Technische Universität Chemnitz
Institut für Strukturleichtbau

I Inhaltverzeichnis

1	Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen	1
2	Zahlen, Mengen und Prognosen	7
3	Überblick über den Altreifenentsorgungsmarkt	11
	3.1 Einstufung und Nachweispflicht	11
	3.2 Registerpflicht.....	11
	3.3 Anzeigepflicht.....	11
	3.4 Lagerung von Altreifen.....	12
	3.5 Erfassung und Bilanzierung	12
	3.6 Entsorgungskosten.....	19
4	Verwertung von Altreifen	23
	4.1 Problemstellung Altreifenverwertung.....	23
	4.2 Verwertbarkeit von Altreifen	25
	4.3 Vorzerkleinerung/Granulierung	26
	4.4 Feinzerkleinerung (< 1mm).....	27
	4.5 Energetische Verwertung im Zementwerk	38
	4.6 Straßenbau (gummimodifizierter Bitumen).....	40
	4.7 Runderneuerung.....	43
	4.8 Herstellung von Einstreugranulaten für Kunstrasenplätze	47
	4.9 Herstellung von Neureifen	48
	4.10 Devulkanisation und Reclaim	50
	4.11 Pyrolyse-Ruß - recovered Carbon Black (rCB).....	51
	4.12 Anfall von Stahl und Textilresten.....	51
5	Normative und rechtliche Regelungen in Bezug auf die Marktfähigkeit	55
	5.1 Zusammenfassung.....	55
	5.2 Einordnung und Geltungsbereich von Regelungen zum PAK-Gehalt.....	58
	5.3 Historische Entwicklung der PAK-Grenzwerte	59
	5.4 Regelungen in Bezug auf eine Begrenzung des PAK-Gehaltes.....	60
	5.5 Übersicht relevanter Messverfahren bzw. Methoden zur Bestimmung des PAK-Gehaltes in Produkten bzw. Abfällen	64
6	Schadstoffgehalt und -freisetzung von Altreifengranulaten	69
	6.1 PAK-Gehalt.....	69

6.2	Austrag von Stoffen bei der Granulierung von Altreifen	75
6.3	Thermisch und mechanisch induzierte Freisetzung von Stoffen aus Altreifen	77
6.4	Migration aus Altreifenmaterialien	80
6.5	Emissionsmessung mit Altreifenrecycling-Produkten (VOC-Prüfung).....	85
6.6	Weiterführende Literatur	86
7	Leistungspotential von Werkstoffen mit Altreifenrecycling	89
7.1	Allgemeines.....	89
7.2	Granulatbasierte Anwendungen	90
7.3	Gummipulver- und -feinmehl-basierte Anwendungen.....	90
7.4	Vergleich der relevanten Matrixwerkstoffe.....	91
7.5	Kautschukbasierte Matrixwerkstoffe.....	93
7.6	Polyurethanbasierte Matrixwerkstoffe (Prepolymer und 2K-Systeme).....	95
7.7	Thermoplastbasierte Matrixwerkstoffe.....	96
7.8	Kosten und Performancevergleich der Matrixwerkstoffe PUR, TPU und Kautschuk	97
7.9	Einsparpotential durch Rezyklateinsatz (Energie und Kosten)	99
7.10	Referenzanwendungen.....	101
8	Quellen.....	105
A	Anhang.....	109
A.1	Details zur Versuchsdurchführung der PAK-Gehaltsbestimmung	109
A.2	Details zur Versuchsdurchführung der PAK-Migration.....	113
A.3	PAK-Gehaltsmessung der Produkte und Berechnung der relativen Migrationsraten	115
A.4	Detaillierte Darstellung des einfachen Datenbankabgleichs der TD-GCMS-Untersuchungen des Dampfstroms über Altreifenmehl bei 140 und 180 °C	118

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Entwicklung des Altreifenentsorgungsmarktes, Szenario 9 nach Tabelle 4.....	2
Abbildung 2: Vergleich ausgewählter Szenarien zure Entwicklung des Altreifenentsorgungsmarktes	10
Abbildung 3: Qualitative Übersicht über Anfall, Erfassung und Entsorgung von Altreifen in Deutschland	13
Abbildung 4: Gewichtsbezogene Verteilung des Reifenaufkommens in Deutschland.....	19
Abbildung 5: Exemplarischer Aufbau moderner Fahrzeugreifen [SR91].....	23
Abbildung 6: Mittlere stoffliche Zusammensetzung von Lkw- bzw. Pkw-Reifen [ife99]	24
Abbildung 7: Grobzerkleinerung, Mittelzerkleinerung und Feinzerkleinerung	26
Abbildung 8: Altreifengranulierungsanlage Fa. Eldan Recycling	27
Abbildung 9: Korngrößenverteilung des Outputmaterials der verschiedenen Vermahlungsverfahren, ermittelt durch Siebanalyse	30
Abbildung 10: Analyse der Korngrößenverteilung von kryogen vermahlenem Feinmehl	31
Abbildung 11: Analyse der Korngrößenverteilung vom Altreifenmehl	32
Abbildung 12: Spezifischer Energiebedarf zur Herstellung von Reifenrezyklaten und marktübliche Richtpreise.....	33
Abbildung 13: Mikroskopische Aufnahmen warm vermahlener Partikel (OZOD, < 600 µm)	35
Abbildung 14: Mikroskopische Aufnahmen kryogen vermahlener Partikel (< 400 µm)	36
Abbildung 15: REM-EDX-Aufnahmen der Schnittfläche eines Kautschukprobe mit Partikeln aus der Warmvermahlung (OZOD, Lkw-Reifen, < 400 µm)	36
Abbildung 16: REM-EDX-Aufnahmen der Schnittfläche einer Kautschukprobe mit Partikeln aus der Kryogenvermahlung (Lkw-Reifen, 200–400 µm)	36
Abbildung 17: Altreifeneinsatz in der Zementindustrie in den Jahren 1998 bis 2019.....	38
Abbildung 18: Links: typische Textilflusen, wie sie bei der Granulierung von Altreifen anfallen Rechts: mittlere stoffliche Zusammensetzung der Textilflusen [HK19].....	53
Abbildung 19: Box-Plot	70
Abbildung 20: Pkw-Ganzreifengranulat – Verteilung des PAK-Gehalt über zwei Jahre [HLP19]	70
Abbildung 21: Lkw-Ganzreifengranulat – Verteilung des PAK-Gehalt über zwei Jahre [HLP19].....	71
Abbildung 22: Lkw-Laufflächen-Feinmehl – Verteilung des PAK-Gehalts über zwei Jahre [HLP19]	72
Abbildung 23: Durch Verformung ausgetretene Alterungsschutzmittel eines Reifens.....	77
Abbildung 24: Freisetzung von Stoffen unter Stickstoffatmosphäre i. A. d. Temperatur [HK19]	78
Abbildung 25: Versuchsdurchführung Migrationsmessungen.....	83
Abbildung 26: Relative Migration von PAK aus Produkten in 20 %iges Ethanol bezogen auf den analytischenPAK-Gehalt der Proben (Schüttelwasserbad, 40 °C, 24 h) [HK19].....	84
Abbildung 27: Spannungs-Dehnungs-Verhalten verschiedener Matrixwerkstoffe mit 70 % Rezyklat.....	91
Abbildung 28: Übersicht der überschlägigen Rohstoffkosten für verschiedene Matrixmaterialien	98
Abbildung 29: Exemplarische Produkte und Orientierungswerte für reale Netto-Endverbraucherpreise.....	99
Abbildung 30: Links: Durch Profilextrusion hergestellte Rundschnüre (Durchmesser 6 mm) Rechts: Daraus hergestellte Gummiseile mit verschiedener Ummantelung	101
Abbildung 31: Durch kontinuierliche Vulkanisation (Rotocure) hergestellte Bahnenware.....	102

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung wesentlicher Aspekte bzgl. Stoffgehalt und Freisetzung.....	5
Tabelle 2:	Zusammenfassung empfohlener Handlungsmaßnahmen.....	6
Tabelle 3:	Übersicht über verschiedene Betrachtungen und Prognosen zum Altreifenaufkommen.....	7
Tabelle 4:	Exemplarische Berechnung der Verwertungsmengen unter verschiedenen Szenarien.....	8
Tabelle 5:	Berechnungsgrundlagen für den Altreifenanfall lt. GAVS für die Jahre 2012–2019	14
Tabelle 6:	Statistik der GAVS über die Altreifenverwertung für die Jahre 2012–2019	14
Tabelle 7:	Berechnungsmethode für die Statistik der GAVS für die Jahre 2012–2019	15
Tabelle 8:	Schätzwerte für das mittlere Gewicht verschiedener Altreifentypen	16
Tabelle 9:	Überschlägige Berechnung des Gebrauchtreifenanfalls	17
Tabelle 10:	Vergleich der Werte des GAVS mit der überschlägigen Berechnung des Gebrauchtreifenanfalls gemäß Tabelle 9	18
Tabelle 11:	Aufteilung des Reifenmarktes in Deutschland in die verschiedenen Reifentypen.....	18
Tabelle 12:	Ankaufspreise für Gebrauchtreifen in Abhängigkeit der Profiltiefe [Kur20].....	20
Tabelle 13:	Ankaufspreise für Altreifen, [Rig20]	20
Tabelle 14:	Ankaufspreise für Altreifen, [Kur20].....	20
Tabelle 15:	Kosten für die Entsorgung eines Pkw-Altreifens (Verbraucher bzw. Inverkehrbringer).....	21
Tabelle 16:	Vergleich der Kosten für die Altreifensammlung und Transport zum Entsorger.....	22
Tabelle 17:	Vergleich der Kosten für die Altreifenentsorgung	22
Tabelle 18:	Anzahl von Stoffen, welche zur Herstellung von Reifen eingesetzt werden.....	24
Tabelle 19:	Übersicht der Ergebnisse der Verfahrenserprobung.....	29
Tabelle 20:	Einteilung von Ausbaupasphalt in Klassen anhand seines PAK-Gehaltes	42
Tabelle 21:	Berechnung des Eintrags an PAK durch Altreifenrezyklat	42
Tabelle 22:	Anteil der für die Runderneuerung geeigneten Altreifen bei den Umfrageteilnehmer].....	47
Tabelle 23:	Überschlägige Abschätzung des Marktes von Einstreugranulate	47
Tabelle 24:	Berechnung mittlerer Anteil von Stahl und Textil bei der Reifenverwertung	52
Tabelle 25:	Berechnung mittleres Aufkommen an Stahl- und Textilresten bei der Reifenverwertung	52
Tabelle 26:	Von den Regelungen potentiell berührte Anwendungsbereiche (nicht erschöpfend).....	63
Tabelle 27:	Vergleich der Messverfahren bzw. Methoden zur Bestimmung des PAK-Gehaltes	65
Tabelle 28:	Überprüfung der Übereinstimmung zwischen Ergebnis der PAK-Gehaltsbestimmung sowie rechnerischem Gehalt an PAK der jeweiligen Probe (Barrero-Moreno et al. [BSB18]).....	66
Tabelle 29:	Vergleich der Ergebnisse der PAK-Messung einer identischen Probe von Granulaten aus Pkw- Ganzreifen (0,5-2 mm).....	67
Tabelle 30:	Vergleich der Ergebnisse der PAK-Messung von fünf jeweils identischen Proben	67
	von Granulaten aus Pkw-Ganzreifen (0,5-2 mm)	67
Tabelle 31:	Exemplarische Berechnung des maximalen Rezyklatgehalts von Produkten.....	73
Tabelle 32:	Berechnete Grenzwerte für den oberen PAK-Gehalt in mg/kg.....	74
Tabelle 33:	Analyse des PAK-Gehalts von Abwasser einer Reifenschredderanlage	75
Tabelle 34:	Abwassertypische Parameter einer Wasserprobe einer Reifenschredderanlage.....	76
Tabelle 35:	Zusammensetzung des organischen Anteils des Dampfraums über Altreifenmehl [HK19]	79

Tabelle 36: Übersicht der stofflichen Zusammensetzung der Migrationsproben.....	83
Tabelle 37: Übersicht der Ergebnisse der Migrationsmessung (Dreifachbestimmung) [HK19].....	84
Tabelle 38: Ergebnisse der Emissionsbestimmung in die Innenraumluft nach DIN EN 16516:2018-01 und Vergleich mit relevanten Anforderungen.....	85
Tabelle 39: Weiterführende Literatur zum Thema PAK- und Schadstoffe von Altreifen.....	86
Tabelle 40: Kennwertvergleich verschiedener Matrixwerkstoffe mit hohem Rezyklatanteil [HK19].....	91
Tabelle 41: Übersicht der Eigenschaftscharakteristika verschiedener Matrixwerkstoffe.....	92
Tabelle 42: Annahmen zur Brechnung der Werkstoffkosten	98
Tabelle 43: Übersicht relevanter Kennwerte wie spezifischer Energiebedarf und Rohstoffkosten	100
Tabelle 44: Messfrequenz und -häufigkeit der PAK-Messungen.....	110
Tabelle 45: Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung für Granulate, welche aus Pkw- (links) bzw. Lkw- Ganzreifen (rechts) hergestellt wurden	111
Tabelle 46: Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung Raumehl aus der Lkw-Reifen-Runderneuerung.....	112
Tabelle 47: Übersicht der Bestimmungsgrenzen für PAK-Spezies.....	114
Tabelle 48: PAK-Gehalt der Materialproben, ermittelt durch die Grimmer-Methode.....	115
Tabelle 49: Ergebnisse der Migrationsversuche für die Probe GM 2 (Hoyer et al. 2019)	116
Tabelle 50: Ergebnisse der Migrationsversuche für die Probe PUR 2 (Hoyer et al. 2019)	117

1 Zusammenfassung und Handlungsempfehlungen

Die aktuelle Situation ist gekennzeichnet durch einen beschleunigenden Rückgang der Verwertung von Altreifen in der Zementindustrie. Daneben bestehen in einigen Absatzmärkten für Sekundärprodukte aus Altreifen (Schätzung 10-20 % der Produkte) regulatorische Hürden (PAK) und damit verbundene Akzeptanzprobleme, die sich auch auf unregulierte Märkte erstrecken und das Wachstum sowie die Investitionsbereitschaft in neue Produkte und Verfahren insgesamt hemmen. Dies wird überlagert durch ein insgesamt niedriges Preisniveau der Rohstoffmärkte und einer mangelnden Umverteilung der Entsorgungsgebühren der Endverbraucher zu den Entsorgungsunternehmen (vgl. Kap. 3.6.1).

Bedingt durch den Rückgang der Verbrennung zeichnet sich ein Defizit der verfügbaren Verwertungskapazitäten für Altreifen in Deutschland ab, was steigende Entsorgungskosten, verstärkte illegale Ablagerung und zunehmenden Export zur Folge haben kann bzw. bereits hat. Die Einführung von Maßnahmen zur Unterbindung der illegalen Ablagerung müssten Register- und Meldepflichten für die den Entsorgern vorgelagerten Handlungen (ab der Anfallstelle) umfassen, um wirksam zu sein. Dies ist nach aktueller (Rechts-)Lage schwierig bis kaum umsetzbar (vgl. Kap. 3.5). In diesem Zusammenhang könnte die Einführung eines abgabenbasierten Systems nach Vorbild von Dänemark oder Kroatien zielführend sein (vgl. Kap. 3.6.2).

Die aktuelle Situation erlaubt keine exakte Bilanzierung des Altreifenaufkommens. Es bestehen aktuell nur Registerpflichten für die Entsorgungsunternehmen, welche die Zahlen nur auf gesondertes Verlangen der zuständigen Behörde vorlegen müssen (vgl. Kap.3). Entsprechend finden alle, den Entsorgern vor- und nachgelagerten, Handlungen mit Altreifen generell unbilanziert statt. Die Berechnung der GAVS (wdk) erscheint, in Anbetracht der verfügbaren Datenlage, als zweckmäßig. Jedoch werden die Ergebnisse stark durch die zugrundeliegenden Umrechnungsfaktoren bestimmt (vgl. 3.5.4). Weiterhin ist anzunehmen, dass nicht alle Stoffströme erfasst sind und, in einem geringen Maße, eine Doppelerfassung von Rezyklaten erfolgt. Zur Verbesserung der Genauigkeit dieses Berechnungsmodells sollte geprüft werden, ob die Ermittlung aktueller mittlerer Altreifengewichte verschiedener Reifensorten zweckmäßig wäre. Eine umfassende Bilanzierung des Altreifenanfalls erscheint unter den gegebenen Voraussetzungen kaum umsetzbar, insbesondere auch im Hinblick einer Doppelerfassung von Mengen bei verschiedenen Verwertungsschritten.

Im Hinblick auf die Entwicklung der Entsorgungskapazitäten zeigt sich, dass grundsätzlich alle potentiellen Wachstumsmärkte angegangen werden müssen, um die Entsorgung von Altreifen in den bisherigen Mengen aufrechterhalten und ggf. noch ausbauen zu können. In Abbildung 1 wird dies am Beispiel des Szenarios 9 gemäß Tabelle 4 illustriert: es wird hier konservativ angenommen, dass sich die Märkte Runderneuerung (55,5 kt), Straßenbau (25 kt) und Verbrennung (134 kt) bis 2030 mit 50 % der rechnerisch maximalen Kapazität entwickeln. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, würde sich in diesem Fall ein notwendiges absolutes Wachstum der Rezyklierung um 8 % (0,7 %/a) ergeben (exklusive Kapazitäten für Straßenbau und Zerkleinerung zur Verbrennung) um eine Gesamtverwertung in Höhe des angenommenen Altreifenaufkommens von 485 kt in 2030 zu erreichen. Einschließlich Straßenbau und Vorzerkleinerung zur Verbrennung müssten damit Kapazitäten zur Rezyklierung (Shred, Granulate) in Höhe von insgesamt 430,5 kt bestehen, was einem Wachstum von 179,5 kt bzw. 71,5 % zum heutigen Stand entspricht. Es soll an dieser Stelle jedoch darauf hingewiesen werden, dass

die aktuelle Datenlage keine belastbaren Berechnungen zulässt und diese entsprechend nur Orientierungscharakter haben. Im Falle eines systematischen Fehlers bei den Berechnungen des Altreifenaufkommens sowie der Entsorgung wären die Aussagen zumindest qualitativ stichhaltig. Jedoch ist auch dies nicht gesichert. Weiterhin extrapolieren die Szenarien nur die bestehenden Trends (mittlere Wachstumsraten) in die Zukunft und dürfen daher nicht als Prognosen verstanden werden.

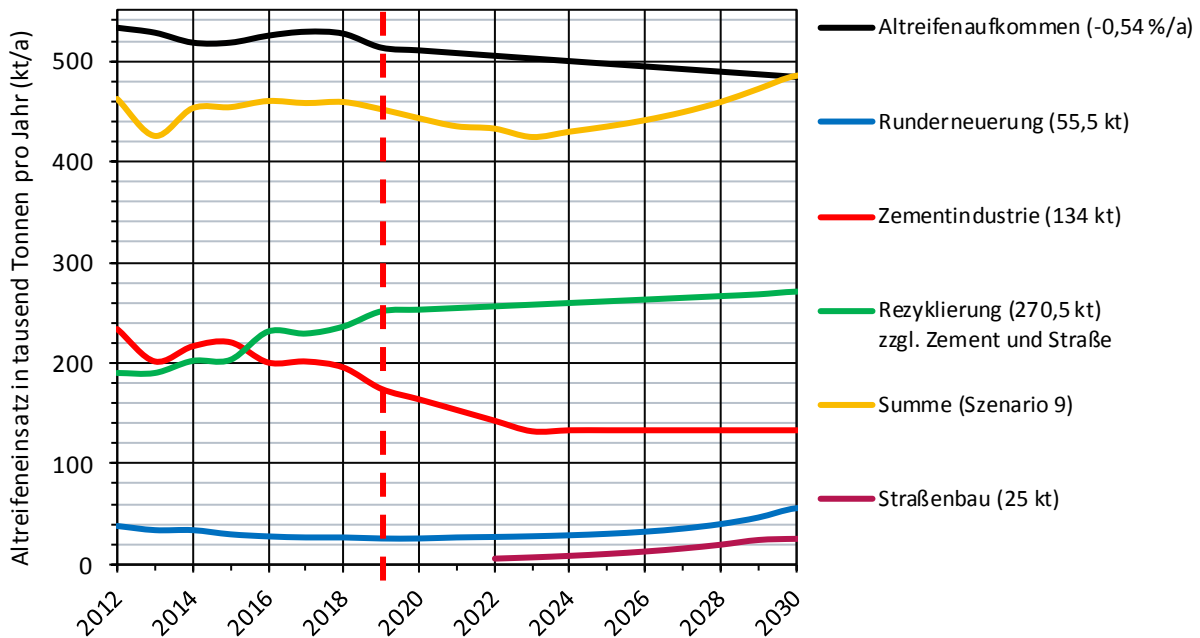


Abbildung 1: Entwicklung des Altreifenentsorgungsmarktes, Szenario 9 nach Tabelle 4

Das Wachstum der Rezyklierung in Form von Produkten aus Granulat und Mehl wird vom Autor als grundlegend notwendig erachtet um, im Falle des Nichterreichens der vorgenannten Wachstumsziele der anderen Märkte, ausreichende Kapazitäten zur stofflichen Verwertung vorhalten zu können. Als Grundlage für derartige Entwicklungen wurden in den Kapiteln 4 bis 0 umfassende diesbezügliche Informationen und Grundlagen, insbesondere der möglichen Werkstoffkombinationen, zusammengetragen. Grundsätzlich steht eine große Bandbreite relevanter Werkstoffe und umsetzbarer Materialeigenschaften zur Entwicklung neuer Anwendungsfelder zur Verfügung. Die Entwicklung neuer Produkte setzt jedoch grundsätzlich auch eine hoch produktive Fertigung voraus, die gleichwertig zur Verarbeitung von Primärrohstoffen ist, um das Einsparpotential der Rezyklate nicht durch Produktivitätseinbußen zu relativieren (vgl. Kap. 7). Hier besteht weiterer Forschungsbedarf, da die Verwendung von Rezyklat oft mit einem Rückgang der Produktivität konventioneller Verarbeitungsverfahren verbunden ist. Es bestehen jedoch subjektiv gute Aussichten auf die Überwindbarkeit dieser Hürde (vgl. Kap. 7.10). Zur effektiven und optimalen Entwicklung von neuen Produkten erscheinen strategische Partnerschaften zwischen Entsorgungsunternehmen, Forschungseinrichtungen und Kautschukverarbeitern (und Compoundeuren) als notwendig. Weiterhin erscheint die Erarbeitung einer Materialdatenbank als Grundlage für die Evaluation der Anwendungsmöglichkeiten von Rezyklat als sinnvoll, wie es in Kap. 7.8 bereits begonnen wurden. Aufgrund der verhältnismäßig hohen technischen Hürden sind viele potentielle Anwendungsfelder daher nach kaum entwickelt und bieten insgesamt gute Wachstumsmöglichkeiten.

Eine wesentliche Hürde zum Inverkehrbringen von Produkten liegt vor allem in der PAK-Gehaltsregulierung, die sich schätzungsweise auf 10–20 % der Rezyklatprodukte erstrecken, durch Verunsicherung der Verbraucher jedoch auch auf unregulierte Märkte Auswirkungen hat. Aktuell bestehen ausschließlich Grenzwerte für den Stoffgehalt an PAK in Produkten. Dies ist aus zwei verschiedenen Gründen kritisch: 1. Erlaubt der PAK-Gehaltswert keine unmittelbaren Aussagen über die Gefährdung, die von den entsprechend regulierten Stoffen für Mensch und Gesundheit ausgehen. Dazu müssen die Stoffe bioverfügbar werden, also migrieren oder emittieren (vgl. Kap. 5.3). 2. Enthalten Reifen relativ hohe Mengen PAK, da für Neureifen andersartige Grenzwerte gelten (vgl. Kap. 5.2). Die Grenzwerte können in vielen Fällen nur deshalb eingehalten werden, da verschiedene Messverfahren zulässig sind, die sich insbesondere in der Intensität der Probenextraktion, also dem Grad der Extraktion der PAK aus dem Material und insbesondere dem Ruß, unterscheiden.

Aktuell werden im Bereich der PAK-Regularien verschiedenen Änderungen diskutiert (s. Kap. 5). Diese reichen von einer Verschärfung der PAK-Gehaltsgrenzen bis hin zu einer Einführung von Emissions- und Migrationsprüfungen, komplementär oder anstelle der Gehaltsmessungen. Es ist bisher nicht vollständig absehbar wie sich die Situation entwickelt. Gemäß den aktuellen Aussagen der ECHA ist anzunehmen, dass intensivere Extraktionsmethoden eingeführt werden (Heißextraktion mit Toluol). Die in Kap. 6.1 gegebenen Messwerte für den PAK-Gehalt von Altreifen sind auf Grundlage einer vergleichbar intensiven Extraktion ermittelt worden. Entsprechend sind die Ergebnisse gut dazu geeignet abzuschätzen, welche Tragweite die Einführung intensiverer Methoden haben wird. Grundlegend würde sich der Rezyklatanteil in der Musterverwaltungsvorschrift technische Baubestimmungen (MVV TB) auf 62 % verringern müssen, für die Verordnung (EU)1272/2013 auf 38 % (Lkw) bzw. 25 % (Pkw), siehe Kap. 6.1.4.

Im Bereich der MVV TB erscheint die Einführung von Emissionsprüfungen nach Aussagen verschiedener Verwertungsunternehmen wahrscheinlich. Auch für andere Regularien ist die Einführung von Migrationsmessungen zumindest Gegenstand der Diskussion. Diese Messungen könnten allein als Zulassungsvoraussetzung gelten oder in Kombination mit den Gehaltsgrenzen. In letztem Fall wird die Einführung von Ausnahmeregelungen für den PAK-Gehalt erwogen. Insgesamt ist davon auszugehen, dass Grenzwerte der Emissions- und Migrationsprüfungen problemlos eingehalten werden können (vgl. Kap. 6.4, 6.5). Bei einer Änderung der PAK-Gehaltsgrenzen sollte Kap. 6.1.4 zur Festlegung praktisch umsetzbarer Schwellen berücksichtigt werden.

Neben den PAK enthalten und emittieren Altreifen unter bestimmten Voraussetzungen eine teils unüberschaubare Anzahl von Stoffen und chemischen Verbindungen (vgl. Kap. 6.2, 6.3). Die Freisetzung von Stoffen wird, unterhalb spezifischer Temperaturgrenzen, in der Literatur allgemein als nicht besorgniserregend angesehen, sollte jedoch bei strategischen Überlegungen zur Entwicklung neuer Produkte umfassend Berücksichtigung finden. Auch im Hinblick auf die Rezyklierung sollte Kap. 6.2 Berücksichtigung finden und präventiv entsprechende Maßnahmen ergriffen werden, um regulatorische Auflagen zu vermeiden.

Neben der Entwicklung neuer Produkte wird der Verbrennung im Zementwerk die größte Priorität zugeschrieben. Der Entfall der Verwertung von Altreifen in Zementwerken ist bereits stark rückläufig (111 kt bzw. -39 % zum Höchststand in 2011) und nach Trend könnten bis 2030 zusätzlich 107 Tonnen an Kapazitäten entfallen. Die Verwertung gewisser Grundkapazitäten (vgl. Kap. 4.2) in Zementwerken, bzw. anderweitige thermische Beseitigung, erscheint alternativlos bzw. wird einen verstärkten Export zur Folge haben müssen. Wesentlich für eine Fortführung der Verbrennung in Zementwerken ist, die Rezyklate durch Vorzerkleinerung flugfähig zu

machen. Hier wäre zu evaluieren, wo das Optimum der Vorzerkleinerung liegt und ob eine Verbrennung in diesem Fall noch wirtschaftlich ist. Ggf. sollte sich die Branche zusammenschließen und eigene thermische Entsorgungskapazitäten aufbauen, etwa in Form von BHKs. Das Energieäquivalent von Altreifen (8 kWh/kg) zu alternativen Brennstoffen wie Erdgas oder Holzpellets beträgt 300 € pro Tonne (vgl. Kap. 7.9).

Die Datenlage zur Runderneuerung ist schwierig. Aus den Zahlen des BRV leitet sich eine überschlägige Runderneuerungsquote im Lkw-Bereich von 29 % ab. Laut GAVS betrug der Anteil der runderneueren Reifen 26 kt in 2019, was aus den Zahlen des BRV abgeleitet wird (vgl. Kap. 3.5.2). Eigene Rechnungen auf Grundlage der BRV-Zahlen kommen auf einen Wert von 48 kt (vgl. Tabelle 3) bzw. auf Grundlage der GAVS-Zahlen und der prozentualen Verteilung gemäß Abbildung 4 auf 35 kt. Neben hohem Preisdruck durch Neureifen-Importe und einem insgesamt niedrigen Interesse der Verbraucher im Pkw-Bereich liegen die Hürden für eine Ausweitung der Runderneuerung insbesondere in einer bisher niedrigen Automatisierung der Prozesse sowie im Pkw-Bereich in fehlendem Know-how zu Silika-Mischungen und Multi-Compound-Laufflächen sowie einer mangelnden Verfügbarkeit geeigneter Karkassen, bedingt durch deren konstruktiven Aufbau sowie vermeintlich schlechter Sortierung (vgl. 4.7).

Der Einsatz von Rezyklat im Straßenbau in Deutschland hat eine überschlägige Gesamtkapazität von 50 kt/a (vgl. Kap. 4.6). Problemstellungen sind hier insbesondere die Anhebung der Viskosität, Verringerung der Lagerstabilität sowie die Emission von Stoffen bei üblichen Einbautemperaturen. Diese Problemstellungen können durch Additive (z. B. Vestenamer) oder Vorbehandlung (z. B. Plastizierung mittels DPDS) anscheinend kompensiert werden. Zuletzt mangelt es an der Verfügbarkeit entsprechender Regelwerke als Grundlage für Ausschreibungen, was in dieser Form nur in Bayern verfügbar ist, jedoch nach bisherigen Erkenntnissen speziell auf spezifische Produkte zugeschnitten zu sein scheint.

Die Pyrolyse war nicht Gegenstand dieser Studie, die Wirtschaftlichkeit derartiger Verfahren ist aus subjektiver Sicht des Autors jedoch fraglich. Insbesondere im Hinblick auf die Marktfähigkeit der erzeugten Ruße bestehen Fragen (vgl. Kap. 4.11).

Tabellarische Zusammenfassung

Tabelle 1: Zusammenfassung wesentlicher Aspekte bzgl. Stoffgehalt und Freisetzung

Einführung strengerer Methoden zur Messung des PAK-Gehalts wahrscheinlich
<ul style="list-style-type: none"> • Wird in höheren Messwerten resultieren als nach den bislang zulässigen Methoden (siehe Tabelle 32) • In relevanten Anwendungsbereichen wäre dann eine signifikante Absenkung des Rezyklatgehalts notwendig • Die betrifft überschlägig 10 bis 20 % der Rezyklatprodukte direkt • Maximaler rechnerischer Rezyklatgehalt s. Tabelle 31
Einführung von Emissions- und Migrationsmessungen ist möglich
<ul style="list-style-type: none"> • Die Einführung von Emissionsmessungen als Zulassungsvoraussetzung für die MVV TB erscheint wahrscheinlich • Die Einführung von Migrationsmessungen als Zulassungsvoraussetzung für verschiedene Regelungen ist möglich, jedoch ggf. nur parallel zur Gehaltsbestimmung. • Potentiell relevanten Grenzwerte für Emission und Migration können durch Rezyklate sehr wahrscheinlich erfüllt werden, da sehr geringe Messwerte (für PAK und die meisten anderen Stoffe) vorliegen (s. Kap. 6.4, 6.5)
<ul style="list-style-type: none"> • Altreifen enthalten eine schier unüberschaubare Vielfalt an Stoffen. Dies begründet ein verbleibendes Restrisiko im Hinblick auf mögliche weitere Verschärfungen der Regelungen in der Zukunft. • Die Emission von Stoffen erfolgt besonders bei Erwärmung, hoher Verformung oder in Form von Feinstaub bei der Zerkleinerung (vgl. Kap. 6) und sollte strategische Berücksichtigung finden. • Bei hohen Temperaturen erfolgt die Emission einer Vielzahl von, teils besorgniserregenden, Stoffen (vgl. Kap. 6.3)
Änderung der PAK-Gehaltsgrenzwerte ist möglich
<ul style="list-style-type: none"> • Die ECHA erwägt sowohl die Absenkung der bestehenden PAK-Gehaltsgrenzen sowie die Einführung von Ausnahmeregelungen in Abhängigkeit der Migrationsmessungen [ECA20]

Tabelle 2: Zusammenfassung empfohlener Handlungsmaßnahmen

	Runderneuerung	Verbrennung Zementwerk	Straßenbau	Recycling (Rezyklierung)	Bilanzierung
IST-Kapazität (2019)	26 kt/a (GAVS) 48 kt/a (eigene Rechnung)	175 kt/a (VDZ)	unbekannt	251 kt/a (GAVS)	
Potentielle Gesamtkapazität	85 kt/a (10 % Pkw, Lkw, 40 % Lkw)	68 kt/a (2030 lt. Trend)	50 kt/a		
Relevante Maßnahmen zur Steigerung des jeweiligen Verwertungsweges	<ul style="list-style-type: none"> • Know-how zu Silika-Compounds und Multicom-pound-Laufflächen • Erhöhung des Automatisierungsgrades • Abbau von Vorurteilen durch Prüfung und Promotion der Leistungsfähigkeit • Einführung einer Kennzeichnung (Reifenlabel), zur Vergleichbarkeit für Verbraucher • Erarbeitung von Konzepten zur Sortierung und Paarung von Karkassen 	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung des optimalen Vorzerkleinerungsgrads um weiter eingesetzt werden zu können. • Prüfung der Wirtschaftlichkeit und Umsetzbarkeit zum Aufbau eigener, hoch effizienter Kapazitäten (z. B. BHKW) 	<ul style="list-style-type: none"> • Notwendige Absenkung der Einbautemperatur scheint gelöst • Erhöhung der Lagerstabilität und Verringerung der Viskosität durch Vorhandlung wie Devulkanisation (allg. Plastizierung) • Forcierung der Erarbeitung von Regelwerken als Ausschreibungsgrundlage (auf Länderebene) 	<ul style="list-style-type: none"> • Verstärkte Aufklärungsarbeit PAK zum Abbau von Vorurteilen • Ggf. Selektion besonders PAK-arter Reifen • Nutzung aller Möglichkeiten zur Einbeziehung der Reifenhersteller im Rahmen ihrer Produktverantwortung • Aufbau einer Werkstoffdatenbank sowie Referenzanwendungen als Grundlage zur Evaluation neuer Anwendungsfelder 	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung aktueller, mittlerer Stückgewichte für Altreifen zur Verbesserung der Prognosen zum Aufkommen • Meldepflichten odgl. zur besseren Nachvollziehbarkeit der Stoffströme erschein kaum praktisch umsetzbar • Einführung einer Art Qualitätslabel für Anfallstellen (Ausschließlich ordnungsgemäße Entsorg., Zielgruppe: Verbraucher)

2 Zahlen, Mengen und Prognosen

Tabelle 3: Übersicht über verschiedene Betrachtungen und Prognosen zum Altreifenaufkommen

Die Berechnungen basieren, sofern nicht anders angegeben, auf den Bilanzen der GAVS.

	Gesamt- aufkommen (GA) 2019	Mittlere Änderung zum Vorjahr	← im Zeit- raum	Anteil am GA	Extrapolation 2030
Altreifenaufkommen (Gesamtaufkommen GA) (Pos. 5 und 6 lt. Tabelle 6, GAVS), ohne Importe	514 kt (708) ¹	-0,54 %	2012– 2019		485 kt
Pkw (60,9 % am GA, s. Abbildung 4)	313 kt (431) ¹			60,9 %	
Lkw (23,4 % am GA, s. Abbildung 4)	120 kt (166) ¹			11,1 %	
Llkw (11,1 % am GA, s. Abbildung 4)	57 kt (78,6) ¹			23,4 %	
Rezyklierung (Granulate und Mehle)	251 kt	+4,2 %	12–19	48,8 %	370 kt ²
Kunstrasen (in Deutschland quasi entfallen)	(11 kt) ³			2 %	(0 kt) ²
Straßenbau (Kapazität max. 50 kt/a in DE) ⁴				(9,7 %) ⁴	(50 kt) ⁴
Granulatbasierte Formteile	(150 kt) ³			(29 %) ³	
Pulverbasierte Anwendungen	(21 kt) ³			(4 %) ³	
Neureifen (Mehl < 400 µm oder Reclaim)	(10 kt) ³			(1–3 %) ³	25 kt (5%) ³
Energetische Verwertung Zementwerk Exponentieller Rückgang ⁵	175 kt	-5,5 % ⁵	1998– 2019	34 %	68 kt
Runderneuerung	26 kt (35 ¹² , 48 ¹)	-5,2 %	12–19	5 %	14,5 kt (85) ^{7,9}
Pkw				(<<1 %) ⁶	(31 kt, 10 %) ⁷
Lkw (Tabelle 6: Pos. 13)	26 kt (48) ¹			(29 %) ⁸	(48 kt, 40 %) ⁹
Llkw					(5,7 kt, 10 %) ⁷
Textilanteil ¹⁰ (35 % Anhaftungen, vgl. Kap. 4.12)	11,5 kt ¹¹			2,1 %	11 kt
Stahlanteil ¹⁰ (5 % Anhaftungen vgl. Kap. 4.12)	41 kt ¹¹			7,5 %	39 kt
Summe fett markierte Posten	452				452,5

1 Bezogen auf die in Kap. 3.5.4 berechneten Werte für die Altreifenmenge, die sich aus Reifenersatzgeschäft lt. BRV-Zahlen ergibt, zzgl. 20 kt analog Pos. 6, Tabelle 7.

2 Der Wert enthält einen angenommenen Wegfall des deutschen Kunstrasenmarktes in Höhe von 11 kt/a ab 2021.

3 Es handelt sich um Schätz- bzw. Rechenwerte, siehe korrespondierende Unterkapitel in Kapitel 3.

4 Maximale rechnerische Kapazität Straßenbau (25 % Anteil am Bitumenmarkt, 12 % Rezykat im Bitumen, s. Kap. 3.5).

5 Langzeittrend (1998-2019): Verwertung nimmt exponentiell ab: Rückgang 2018 lt. Trend -5 %/a und jährlich um weitere -0,47 % zunehmend (2019: -5,47 %, 20: -5,94%). s. Kap. 3.4.

6 Schätzwert der Branche.

7 Unter der Annahme eines Runderneuerungsanteils von 10 % (bezogen auf 313 kt Pkw bzw 57 kt Llkw-Reifen).

8 Rechnerisches Verhältnis Gesamt-Lkw-Reifen zu den runderneuernten Reifen lt. BRV-Zahlen (Tabelle 8, Kap. 2.5.4)

9 Annahme eines Lkw-Runderneuerungsanteils von 40 % (bezogen auf 120 kt Lkw-Reifen).

10 Berechnung GA nur für die rezyklierten Altreifen (251 kt). „Anteil am GA“ in der vorletzten Spalte ist auf Gesamtanfall Altreifen bezogen 514 kt. Siehe auch Kap. 3.12.

11 Unklar, ob bereits in Rezyklierung enthalten.

12 Rechnerisch bei 29 % Runderneuerung und 120 kt Lkw.

In der **zweiten Spalte („Gesamtaufkommen (GA) 2019“)** werden Zahlen, das Aufkommen von Altreifen betreffend, für das Jahr 2019 zusammengefasst. Die Problemstellung der Mengenangaben ist, dass die meisten Zahlen durch eine Umrechnung zwischen BRV-Zahlen für das Reifenersatzgeschäft (in Stück) in Altreifenmengen (in Tonnen, GAVS) errechnet werden. Je nach zugrundeliegenden Umrechnungsfaktoren und Abschlägen für Abrieb werden bei dieser Methode signifikant unterschiedliche Ergebnisse erhalten. In Tabelle 3 werden den Zahlen, die sich aus den Bilanzen der GAVS ergeben, an einigen Stellen die Ergebnisse der eigenen Berechnungen gegenüber gestellt (Index „1“, s. Kap. 3.5.4). Es ergibt sich eine Differenz von 194 kt für das Gesamtaufkommen. Es kann an dieser Stelle keine Aussage darüber getroffen werden, welche der beiden Berechnungen die Realität besser abbildet. Beiden Berechnungen ist gemein, dass es sich im weitesten Sinne um empirische Schätzungen auf Grundlage der verfügbaren Daten handelt. Es ist weiterhin anzunehmen, dass einige Bereiche nicht erfasst werden, wie etwa der Export zu Beseitigung. Subjektiv ist auch eine Doppelerfassung nicht völlig auszuschließen (bspw. Chips/Granulat bei Rezyklierung und Zementwerk erfasst). In der **dritten Spalte** wurde die gemittelte prozentuale Änderung zum jeweiligen Vorjahr angegeben (für den Zeitraum in der **vierten Spalte**). Diese Änderungsrate wurde schließlich zur Extrapolation der Werte des GAVS in das Jahr 2030 genutzt (**letzte Spalte**). **Die Werte der letzten Spalte zeigen damit das Niveau in 2030, wenn sich der ermittelte Trend unverändert fortsetzt. Es darf keinesfalls als Prognose verstanden werden!**

In **Tabelle 4** werden verschiedene Szenarien durchgerechnet und insbesondere die rechnerische Kapazität verschiedener Verwertungswege zusammengestellt.

Tabelle 4: Exemplarische Berechnung der Verwertungsmengen unter verschiedenen Szenarien

	Angaben in kt/a (tausend Tonnen pro Jahr)	Runder- neuerung	Zementwerk	Straßen- bau	Rezyklierung	Summe	Differenz zu 485 kt/a (2030)
1	Ist-Stand (lt. Zahlen GAVS)	26	175	(5) ¹	251	452	-33
2	Kapazität im besten Fall (2030)	85	200 (wie 2018)	(50) ¹	370 (+4,2%/a) ²	705	+220
3	Wachstumspotential (gegenüber IST-Stand)	59	25 (+107)⁶	45		129 (248)	
4	Kapazität in 2030 lt. Trend ⁴	14,5 (-11,5)	68 (-107)	/	370 (+119)	452,5	-32,5
5	Rezyklierung wächst nur 1%/a	14,5	68	(5) ¹	282	364,5	-120,5
6	... und Runderneuerung steigt (auf 40 % Lkw, 10 % Pkw, Lkw)	85	68	(5) ¹	282	435	-50
7	Verbrennung steigt an	14,5	200 (132 Rezyklierung)	(5) ¹	270,5 (zzgl. 132) ⁵	485	0
8	Maximale Entwicklung der Märkte u. Rezykl. +0 bis +4,2%	85	200 (132 Rezyklierung)	50	251-370 (zzgl. 132, 50) ⁵	568 - 705	+101 - +220
9	50 % Kapazität Runderneue- rung, Zement und Straßenbau	55,5 ⁷	134 ⁸ (66 Rezyklierung)	25	270,5 (+8%) (zzgl. 66, 25) ⁵	485	0

1 Bei Rezyklierung mit erfasst. Details zur Berechnung s. Kap. 4.6.1

2 Es handelt sich um Werte bei ungeändertem Wachstum analog dem Langzeittrend von +4,2 %/a, keine Prognose.

3 Ableitung der notwendigen Menge der Rezyklierung, um den prognostizierten Wert von 485 kt/a zu erreichen.

4 Mittlere Änderung zum Vorjahr laut Tabelle 3

5 Zuzüglich Kapazität für vorzerkleinerte Altreifen (Rezyklat) für die Verbrennung und Straßenbau.

6 Ohne Klammer: bezogen auf den aktuellen Wert (2019). In Klammern: Nach Langzeittrend würden bis 2030 zusätzlich 107 kt entfallen.

7 Mittelwert aus 26 kt und 85 kt

8 Mittelwert aus 200 kt und 68 kt

Runderneuerung: Nach Trend (GAVS-Zahlen) geht die Lkw-Reifenrunderneuerung um -5,2 % pro Jahr zurück und wird damit 2030 14,5 t betragen (2019: 26 kt). Unterschiede zwischen den einzelnen Berechnungsansätzen sind in Klammer gegeben. Im positiven Szenario wird angenommen, dass sich die Quote bei Pkw und Lkw auf 10 % und für Lkw auf 40 % erhöht. Damit läge eine Gesamtmenge von 85 kt/a vor. Im Unterschied zum IST-Stand von 26 kt ergäbe sich ein Wachstum von 59 kt bzw. 130 %.

Nach Trend wird die **Verwertung im Zementwerk** 2030 bei 68 kt liegen. Der Rückgang hat exponentiellen Charakter (beschleunigt sich, Kap. 4.5). Durch Vorzerkleinerung der Reifen könnte eine Verbrennung weiterhin möglich sein. Das Material muss flugfähig werden. In wie weit eine Zerkleinerung notwendig ist, bleibt an dieser Stelle unbekannt. Es wird im positiven Fall angenommen, dass 132 kt einer Gesamtmenge von 200 kt (Wert von 2018) mit vorheriger Zerkleinerung und der Rest konventionell verbrannt wird. Diese 132 kt sind formal der Rezyklierung zuzurechnen (was in Klammern angedeutet wird). Über die Schwelle, auf welche die Verbrennung ohne weitere Maßnahmen tatsächlich fallen wird, kann keine Aussage getroffen werden.

Der **Straßenbau** ist bisher noch kaum entwickelt, genaue Zahlen sind unbekannt. Es wird eine sehr optimistische Schätzung von 5 kt für 2019 gemacht. Rechnerisch beträgt der Markt für den Einsatz im Bitumen 50 kt pro Jahr (siehe Kap. 4.6). Material für den Straßenbau stammt meist aus der Rezyklierung und muss deshalb auch dort berücksichtigt werden.

Die **Rezyklierung** wächst durchschnittlich um 4,2 % pro Jahr (2019: 251 kt, GAVS) und würde damit in 2030 370 kt betragen. Ob der Markt diese Kapazitäten aufweist, ist unklar. Verschiedene Verwertungsunternehmen sehen, unter bestimmten Voraussetzungen, zweistellige jährliche Zuwächse realisierbar. Dies ist jedoch auch zentral von der PAK-Problemstellung und deren weiterer Entwicklung abhängig. Als zweites Szenario wurde angenommen, dass der Markt nur um 1% pro Jahr wächst (z. B. (mit)verursacht durch zukünftige, strengere PAK-Regelungen). Bei der Rezyklierung sind grundsätzlich auch der Straßenbau sowie die Vorzerkleinerung zur Verbrennung im Zementwerk zu erfassen und können den benötigten Anstieg entsprechend mittragen. Weiterhin ist fraglich, ob und in welchem Umfang eine Vorzerkleinerung von Altreifen zur Verbrennung bei den Zahlen der Rezyklierung und den Zahlen der Verwertung im Zementwerk teilweise doppelt erfasst werden.

In **Abbildung 2** werden die Szenarien 4, 5 und 6 gemäß Tabelle 4 im Detail miteinander verglichen (Szenario 9 siehe vorheriges Kapitel):

Entwickelt sich der Verwertungsmarkt weiterhin unverändert zum bisherigen Trend (Szenario 4, Tabelle 4) kann der Anstieg der Rezyklierung den Rückgang der Verbrennung sogar leicht überkompensieren. Dazu müsste die Rezyklierung jedoch um 119 kt bzw. 47 % wachsen.

Wenn die Rezyklierung, bei sonst unverändertem Trend, nur um 1 % pro Jahr (bisher 4,2 %) weiterwächst (Szenario 5, Tabelle 4), ergibt sich ein Bedarf in Höhe von 120,5 kt zur anderweitigen Verwertung. Dies leitet sich fast ausschließlich aus dem Trend des Rückgangs der Verbrennung ab. Auch der Anstieg der Rezyklierung (Szenario 6, Tabelle 4) kann die benötigten Verwertungsmengen allein nicht bereit stellen. Hier bedarf es zusätzlich einem Anstieg von Straßenbau und/oder Verbrennung (Szenario 7, 8 und 9, Tabelle 4)

Entwickeln sich Runderneuerung (55,5 kt), Straßenbau (25 kt) und Verbrennung (134 kt) nur mit 50 % der theoretischen Kapazität (Szenario 9, Tabelle 4), muss die Rezyklierung¹ auf 270 kt steigen (0,7 %/a), um die prognostizierte Menge von 485 kt Altreifenaufkommen vollständig zu verwerten. Die Gesamtkapazität der Rezyklierung (inklusive 50 kt Vorzerkleinerung Zementwerk und 25 kt Straßenbau) müsste 430,5 kt betragen, was einem Wachstum von 179,5 kt bzw. 71,5 % entspricht.

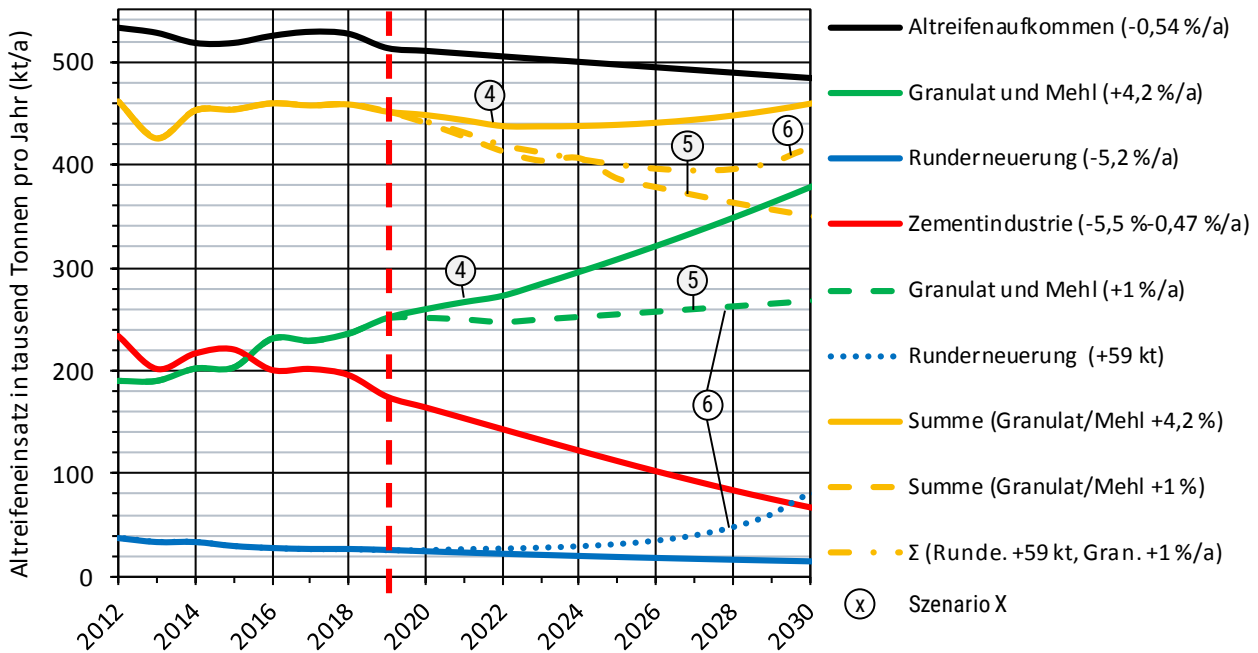


Abbildung 2: Vergleich ausgewählter Szenarien zure Entwicklung des Altreifenentsorgungsmarktes

¹ Exklusive Straßenbau und Verbrennung mit Vorzerkleinerung, die der Rezyklierung zuzurechnen wären.

3 Überblick über den Altreifenentsorgungsmarkt

3.1 Einstufung und Nachweispflicht

In Europa gelten Altreifen aus rechtlicher Sicht als Abfall und sind im Europäischen Abfallkatalog mit der Abfallschlüsselnummer AVV 16 01 03 (Altreifen), gelistet. Der Code gemäß Annex IX, Liste B des Baseler Übereinkommens ist B3140 (Altreifen). Kriterien für das Ende der Abfalleigenschaft werden in Artikel 6 der Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien (Abfallrahmenrichtlinie) gegeben.

Altreifen sind nicht als gefährlicher Abfall eingestuft und damit sind Erzeuger, Besitzer, Sammler, Beförderer und Entsorger grundsätzlich nicht nachweispflichtig i. S. v. § 50 KrWG. Die zuständige Behörde wird durch § 51 KrWG ermächtigt, die Führung von Registern oder Nachweisen für Erzeuger, Besitzer, Sammler, Beförderer, Händler, Makler oder Entsorger von Abfällen im Einzelfall anzuordnen.

3.2 Registerpflicht

Gemäß § 23 NachwV sind Erzeuger, Sammler, Beförderer, Händler, Makler und Entsorger von Abfällen zur Führung von Registern verpflichtet, soweit eine Pflicht zur Führung von Registern nach § 49 des Kreislaufwirtschaftsgesetzes oder auf Anordnung der zuständigen Behörde nach § 51 Absatz 1 Satz 1 Nummer 1 des KrWG besteht.

Abfallerzeuger, -besitzer, -beförderer und -einsammler von Altreifen sind entsprechend grundsätzlich nicht registerpflichtig. Das Niedersächsische Landesamt für Bau und Liegenschaften (NLBL) empfiehlt jedoch, Abfallerzeuger sollten „zur Vermeidung haftungs- und strafrechtlicher Risiken [...] die Abgabe der nicht nachweispflichtigen Abfälle in geeigneter Form dokumentieren.“ [NLB20]

Abfallentsorger sind gemäß § 49 Abs. 2 KrWG in Verbindung mit § 24 Abs. 4 und 5 NachwV zur Registrierung der Anlieferungen von Abfällen (Abs. 4 NachwV) sowie jeder Abgabe von behandelten und gelagerten Abfällen (Abs. 5 NachwV) verpflichtet. Der Inhalt wird durch § 24 Abs. 4 und 5 KrWG definiert, hinsichtlich der Form besteht Wahlfreiheit entsprechend § 24 Abs. 4 S. 2–4. Der Bundesverband Reifenhandel und Vulkaniseur-Handwerk (BRV) definiert weiter fakultative Anforderungen und stellt geeignete Mustervordrucke zur Verfügung [BRV20].

3.3 Anzeigepflicht

Gemäß § 53 Abs. 1 KrWG in Verbindung mit der Abfall Anzeige- und Erlaubnisverordnung (AbfAEV) haben Sammler, Beförderer, Händler und Makler von Abfällen die Tätigkeit ihres Betriebes vor Aufnahme der Tätigkeit der zuständigen Behörde anzuzeigen.

3.4 Lagerung von Altreifen

Formal ist zwischen Lagerung und Ablagerung zu unterscheiden, wobei die bloße Ablagerung von vornherein ohne beabsichtigte nachfolgende Betriebshandlungen erfolgt.

Die Deponierung oder Langzeitlagerung von ganzen oder zerteilten Altreifen über einen Zeitraum von drei Jahren hinaus fällt unter den Anwendungsbereich der Deponieverordnung (DepV) und ist entsprechend § 7 Abs. 1 Nr. 5 und Abs. 2, Nr. 1 DepV bzw. § 23 Abs. 1 DepV grundsätzlich unzulässig.

Die Errichtung und der Betrieb ortsfester Abfallentsorgungsanlagen zur temporären Lagerung oder Behandlung von Altreifen bedürfen nach § 4 des Bundes-Immissionsschutzgesetz (BImSchG) einer Genehmigung. Für welche Anlagen dies gilt, wird in Anhang 1, Nr. 8 der Verordnung über genehmigungsbedürftige Anlagen - 4. BImSchV festgelegt (Siehe Tabelle 2). Alle anderen, d. h. in Anhang 1, Nr. 8 4. BImSchV nicht erfassten, Abfallentsorgungsanlagen bedürfen lediglich einer baurechtlichen Genehmigung.

3.5 Erfassung und Bilanzierung

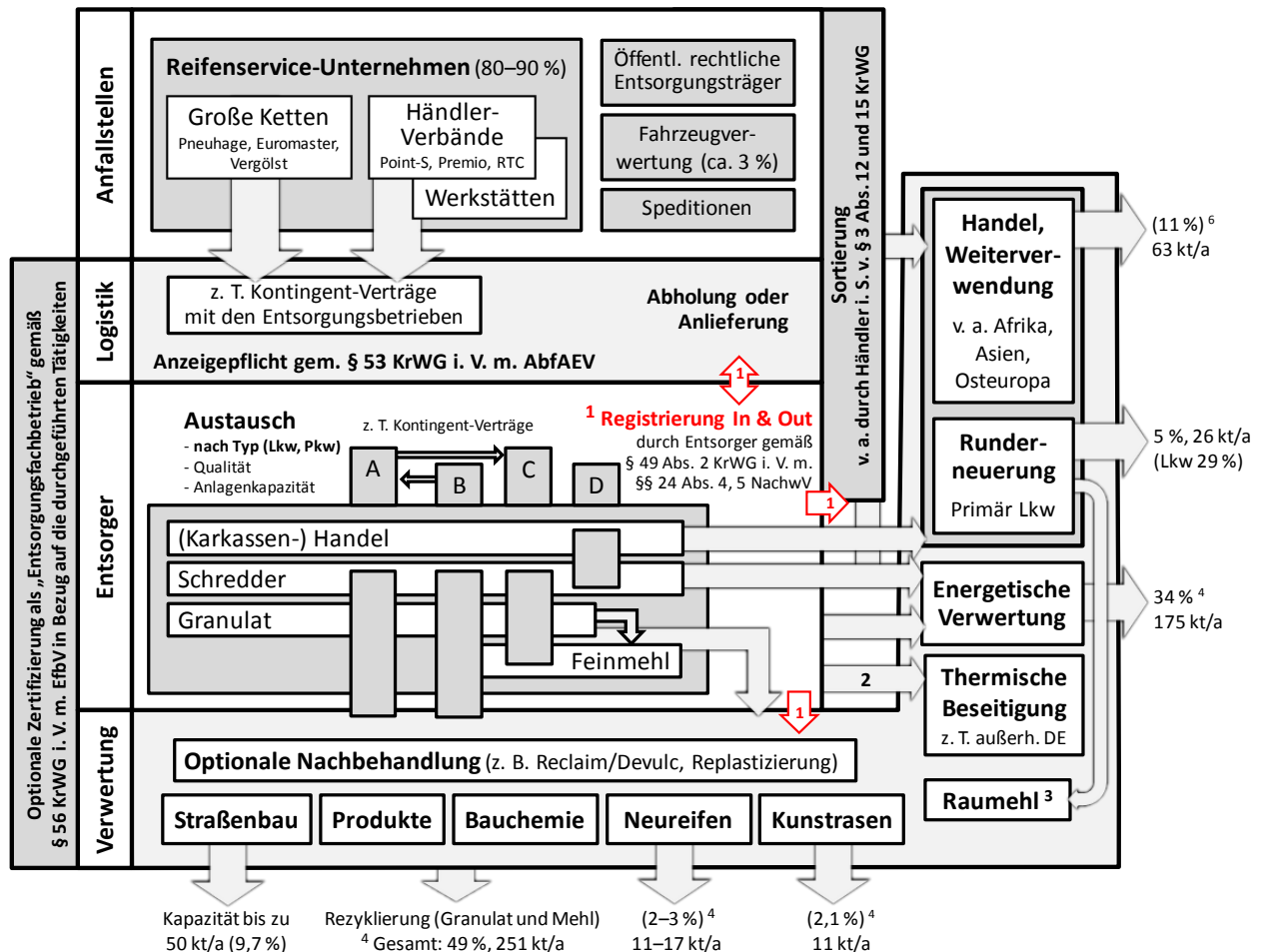
Die genaue Erfassung und Bilanzierung des Mengenstroms Altreifen ist in Deutschland derzeit nicht möglich. In Ermangelung von entsprechenden Register- und insbesondere Meldepflichten kann keine sichere Quantifizierung des Altreifenanfalls sowie dessen Differenzierung in die verschiedenen Verwertungswege vorgenommen werden. Grundsätzlich lässt sich die Menge der in Deutschland anfallenden Altreifen nur indirekt aus verschiedenen Indikatoren ableiten (vgl. Kap. 3.5.2), wobei nicht alle relevanten Mengenströme sicher zu erfassen sind. Das Berechnungsmodell des Wirtschaftsverbands der Kautschukindustrie wdk (Kap. 3.5.2) kann, im Rahmen der verfügbaren Datenbasis, als plausibel betrachtet werden. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch hier nicht alle Mengenströme erfasst werden, insbesondere der Export von Altreifen zur thermischen Beseitigung.

Bislang bestehen nur Registerpflichten für die Entsorgungsunternehmen, wobei diese Register nur auf gesondertes Verlangen der zuständigen Behörde vorzulegen sind. Alle vorgelagerten Mengenströme erfolgen daher grundsätzlich unbilanziert und bleiben damit unnachvollziehbar. Entsprechend lassen sich auch illegale Ablagerungen kaum rückverfolgen. Diese illegalen Ablagerungen von Altreifen werden nach Auffassung des Wirtschaftsverbands der Kautschukindustrie (wdk) primär durch unseriöse Altreifensammler und -händler verursacht, deren Geschäftsmodell vorrangig im Weiterverkauf noch nutzbarer bzw. wiederverwendbarer Altreifen besteht. Diesbezüglich wird von den Altreifenentsorgungsunternehmen gefordert Maßnahmen zu ergreifen, welche die Möglichkeiten zur unsachgemäßen Entsorgung von Altreifen unterbinden und die Anfallstellen verpflichten, ihre Altreifen nur nachweislich ordnungsgemäß arbeitenden Unternehmen zuzuführen.

Grundsätzlich bestünde die Möglichkeit auf Grundlage von § 51 KrWG, die Registerpflichten auf Erzeuger, Besitzer, Sammler, Beförderer, Händler, Makler oder Entsorger auszuweiten, diese vorzulegen oder Angaben daraus mitzuteilen sowie die Nachweispflicht gemäß § 50 KrWG einzuführen. Nach Auskunft des BRV entspricht es jedoch der rechtlichen Einschätzung des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMU), dass § 51 KrWG nur auf Einzelfälle, nicht aber auf die gesamte Abfallgruppe der Altreifen angewendet werden kann. Ggf. wäre hier zu prüfen, ob eine Sammelverfügung umsetzbar wäre.

Im Rahmen der Initiative zertifizierte Altreifenentsorger wird die Einführung der Nachweispflicht grundsätzlich befürwortet und bereits seit 2019 diskutiert, wie eine Nachweispflicht bei einem nicht gefährlichen Abfall und mit vertretbarem bürokratischen Aufwand gestaltet werden kann. Es wird weiterhin angestrebt, mit der Dokumentation schon bei der Übergabe vom Konsumenten an den Händler anzusetzen.

3.5.1 Qualitative Übersicht des Altreifenentsorgungsmarktes



- 1) Siehe Entsorger (Registrierung bei Ein- und Ausgang)
- 2) Altreifen, wie z. B. Seal-Reifen, die für Verbrennung kaum noch angenommen werden bzw. für eine stoffliche Verwertung nicht geeignet sind.
- 3) Direktverarbeitung bzw. vorgelagerte Granulierung/Vermahlung
- 4) Zählt zu Rezyklierung (Granulat und Mehl)
- 5) Stark rückläufig
- 6) Der Wert bezieht sich auf Wieder- und Weiterverwendung im In- und Ausland. Die Prozentangabe ist damit kein Anteil am Altreifenanfall.

Abbildung 3: Qualitative Übersicht über Anfall, Erfassung und Entsorgung von Altreifen in Deutschland

Bezugsgröße Altreifenanfall: 514 kt/a (GAVS, 2019: Altreifenanfall + Reifen aus der Fahrzeugverwertung, s. Tabelle 5)

3.5.2 Datenerhebung GAVS/wdk

Die beim Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V. (wdk) angesiedelte Gesellschaft für Altgummi-Verwertungs-Systeme mbH (GAVS) ermittelte bislang jährlich das Altreifenaufkommen in Deutschland. Die GAVS GmbH wurde 2018 abgewickelt und existiert seitdem nicht mehr. Herr Stephan Rau, technischer Geschäftsführer des wdk, war in der Vergangenheit für die Datenerhebung zuständig und wird diese auch weiterhin unverändert fortführen.

Tabelle 5: Berechnungsgrundlagen für den Altreifenanfall lt. GAVS für die Jahre 2012–2019

Angabe in tausend Tonnen pro Jahr (kt/a)

Pos. 1 bis 4 bilden die Berechnungsgrundlage für den Altreifenanfall gem. Pos. 6. Es wird angenommen, dass jedem Neureifen (Pos. 1, 2) ein Altreifen, mit entsprechendem Gewichtsabschlag für den Abrieb (Pos. 4), gegenübersteht.

Pos.	Angabe	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
1	Neureifen lt. BRV (Reifenersatzgeschäft)	509	507	498	499	508	513	513	497
2	Runderneuerte Neureifen lt. BRV (Reifenersatzgeschäft)	47	43	42	37	35	34	34	33
3	Gesamtersatzbedarf an Neureifen (Pos. 1 und 2, zzgl. 8 kt/a (2015-19))	566	560	550	544	551	555	555	538
4	Verschleiß/Abrieb	50	49	49	43	45	45	45	44
5	Altreifenanfall (Pos. 3 abzgl. Pos. 4)	516	511	501	501	506	510	510	494
6	Reifen aus der Fahrzeugverwertung	18	18	18	18	20	20	18	20 ¹⁾
7	Import von Gebrauchtreifen	48	53	52	49	51	54	55	57

Tabelle 6: Statistik der GAVS über die Altreifenverwertung für die Jahre 2012–2019

Angabe in tausend Tonnen pro Jahr (kt/a)

Pos.	Angabe	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019
8	Angefallene Altreifen zur Entsorgung ²⁾	582	582	571	568	577	584	583	571
9	Wiederverwendung, Inland (Gebrauchtreifen)	10	10	10	8	8	8	8	8
10	Export zur Wieder- und Weiterverwendung	93	84	71	64	62	67	60	55
11	Export von Runderneuerungen	43	41	39	38	41	46	49	48
12	Export zur energetischen Verwertung ³⁾	k. A.	k. A.	10	10	6	6	6	6
13	Karkassen zur Runderneuerung	38	34	34	30	28	27	27	26
14	Rezyklierung (Granulate und Mehle)	190	190	202 ⁴⁾	203	231	229	236	251
15	Energetische Verwertung (Zementindustrie)	234	234	202	215 ¹⁾	201 ¹⁾	201 ¹⁾	196 ¹⁾	175
16	Verwertungsweg unklar	k. A.	k. A.	3	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.

1) „vorläufige Werte“

2) original: „Altreifen zur Weiterverwendung, Verwertung“

3) umfasst wahrs. auch thermische Beseitigung

4) entsprach 53 % der installierten Nennkapazität

Die Altreifenmenge wird von der GAVS auf Grundlage empirisch basierter Annahmen aus öffentlichen Statistiken sowie eignen Datenerhebungen in den Mitgliedsunternehmen berechnet. Nachfolgend wird in Tabelle 7 eine Übersicht der jeweiligen Berechnungsgrundlage gegeben.

Tabelle 7: Berechnungsmethode für die Statistik der GAVS für die Jahre 2012–2019

Die Positionsnummern korrespondieren mit jenen aus Tabelle 5 und Tabelle 6.

Pos.	Angabe	Quelle/Berechnungsgrundlage
1	Neureifen lt. BRV	Ersatzmarktzahlen des wdk und des BRV.
2	Runderneuerte Neureifen lt. BRV (Reifenersatzgeschäft)	Umrechnung von Stück auf Gewicht durch eigenes Berechnungsmodell für alle Reifentypen (Pkw, Lkw, OTR, Agrar, 2-Rad, E.M., etc.)
3	Ersatzbedarf Reifen	Summe Pos. 1 und 2 zzgl. 8 kt/a (rechnerische Differenz in 2015-2019)
4	Verschleiß/Abrieb	Berechnung aus Pos. 1 und 2 mit Gewichtsabschlag (rechnerisch ² im Mittel 8,5%)
5	Altreifenanfall	Pos. 3 abzüglich Pos. 4 und 5
6	Reifen aus der Fahrzeugverwertung	Hochrechnung und Interpolation auf Grundlage der Jahresberichte ³ über die Altfahrzeug-Verwertungsquoten in Deutschland, unter Einbeziehung der Zulassungszahlen (hier erfolgt auch die Berücksichtigung des Exports von Reifen mit Gebrauchtfahrzeugen.)
7	Import von Gebrauchtreifen	Außen-/Handelsstatistik (DeStatis) WA40122000
8	Angefallene Altreifen zur Entsorgung	Pos. 6 zuzüglich Pos. 7 und 8
9	Wiederverwendung, Inland (Gebrauchtreifen)	Empirische Schätzgröße (rechnerisch im Mittel 1,6%)
10	Export zur Wieder- und Weiterverwendung	Außen-/Handelsstatistik (DeStatis) WA40122000
11	Export von Runderneuerungen	Außen-/Handelsstatistik (DeStatis) WA40121100, WA40121200, WA40121900
12	Export zur energetischen Verwertung ³⁾	Außen-/Handelsstatistik (DeStatis) WA40040000
13	Karkassen zur Runderneuerung	Berechnung aus Pos. 2 mit Gewichtsabschlag
14	Rezyklierung (Granulate und Mehle)	Meldung der granulierenden Betriebe und Berechnung aus Im- und Export.
15	Energetische Verwertung (Zementindustrie)	Angaben des Verbands der Zementindustrie (VDZ 1998-2019) <i>Anmerkung: nicht auszuschließen, dass Granulate hier doppelt erfasst werden.</i>

Die GAVS berechnet zunächst das anfallende Gesamtgewicht der Altreifen aus den Ersatzmarktzahlen für Neureifen des BRV, wobei angenommen wird, dass für jeden Neureifen ein Gebrauchtreifen anfällt. Der BRV weist den Ersatzmarkt für Neureifen sehr detailliert aus, jedoch erfolgt die Angabe in Stück. Für die Zahlen der GAVS ist daher die Umrechnung in Gewicht notwendig, wofür jeweils Schätz- bzw. Näherungswerte für das mittlere

² Es handelt sich um Rechenwerte, basierend auf den jeweiligen Bilanzen, nicht um Angaben der GAVS.

³ Umweltbundesamt. Jahresberichte über die Altfahrzeug-Verwertungsquoten in Deutschland nach Art. 7 Abs. 2 der Altfahrzeug-Richtlinie 2000/53/EG

Stückgewicht der Altreifen einer spezifischen Fahrzeuggruppe zugrunde gelegt werden. Um zu einem Gesamtgewicht der anfallenden Altreifen auf Basis des Reifenersatzgeschäftes zu gelangen, muss weiterhin der Gewichtsverlust durch Abrieb abgeschätzt und von den ermittelten Werten abgezogen werden. Der gewählte Ansatz erscheint schlüssig, bedarf jedoch sehr genauer Abschätzungen der jeweiligen Faktoren für Stückgewicht und Abrieb.

3.5.3 Ermittlung eines mittleren Stückgewichtes für Altreifen

Zur Umrechnung der Stückangaben des Neureifengeschäfts des BRV in Gewichtsangaben des Altreifenanfalls der GAVS sind für die jeweilige Reifentype mittlere Stückgewichte für Altreifen notwendig. Dabei muss gegenüber Neureifen auch ein Abschlag für den Abrieb einbezogen werden. Im Folgenden wird ein mittleres Stückgewicht für Altreifen ermittelt, welches als direkter Umrechnungsfaktor, von den Stückangaben für Neureifen des BRV zu Gewichtsangaben für Altreifen, dienen soll.

Von der Firma MRH Mülsen wurde dazu ein Datensatz bereitgestellt, welcher 12 Messreihen mit einer Gesamtzahl von 50.000 Altreifen, verteilt auf 78 Container umfasst. Gegeben waren jeweils die Anzahl der Container je Messreihe, deren Gesamtgewicht sowie die Anzahl der enthaltenen Reifen jeder individuellen Reifensorte. Das mittlere Altreifengewicht wurde durch mathematische Optimierungsmethoden (Monte-Carlo-Simulation), unter der Vorgabe von sinnvollen Grenzen für den Erwartungswert jeder einzelnen Reifentype, berechnet. Es handelt sich bei den errechneten Werten grundsätzlich um Näherungswerte. Der Mittelwert aller Einzelabweichungen zwischen dem tatsächlichen Gesamtgewicht jeder einzelnen der 12 Messreihen und jenem, welches auf Basis der ermittelten Werte errechnet wurde, betrug 0,53 % (bei einer Standardabweichung von 4,1 %). Damit sollten, im Falle einer Normalverteilung der Daten, 99 % der Abweichungen aller derartigen Stichproben vom Erwartungswert innerhalb eines Intervalls von -10 % und +11 % liegen. Die Abweichung zwischen der rechnerischen und der tatsächlichen Gesamtmasse aller 12 Messreihen lag bei 0,3 %.

Tabelle 8: Schätzwerte für das mittlere Gewicht verschiedener Altreifentypen

	Pkw	Motorrad	Lkw	Lkw	Offroad	Acker- schlepper	E.M.	Voll- gummi
Anzahl der betrachteten Reifen [Stück]	32.952	2.530	2.624	8.542	959	459	132	1.091
Mittleres Gewicht [kg/Stk.]	8,8	3,5	25	55	15	69	175	40

3.5.4 BRV - Reifenersatzgeschäft

Der BRV weist den Ersatzmarkt für Neureifen sehr detailliert aus, jedoch erfolgt die Angabe in Stück [BRV19] (s. Tabelle 9, Spalten 2 und 3). Auf Basis der mittleren Stückgewichte für Altreifen in Tabelle 8 erfolgt eine Umrechnung der Mengenangaben für Neureifen des BRV (2019) in Gewichtsangaben für Altreifen, d. h. unter Berücksichtigung des Abriebs (Tabelle 9, Spalten 3 und 4). In Tabelle 10 werden die so erhaltenen Zahlen mit den Angaben der GAVS (Tabelle 9) verglichen.

Die ermittelten Differenzen (Tabelle 10) zwischen den Angaben der GAVS sowie den hier eigens aus den Zahlen des BRV berechneten Werten sind signifikant. Die korrespondierenden Gewichtsangaben der GAVS, welche sich ebenfalls aus den Ersatzmarktzahlen des BRV ergeben, liegen etwa 26 % niedriger, was einer Differenz von etwa 180 tausend Tonnen entspricht.

Es kann an dieser Stelle nicht bewertet werden worauf diese Differenz zurück zu führen ist und welches Ergebnis die Realität besser abbildet. Einerseits zeigen die ermittelten mittleren Stückgewichte sehr gute Übereinstimmungen mit der Realität, andererseits handelt es sich nur Schätzwerte, die auf Basis mathematischer Optimierungsmethoden gewonnen wurden und deren Signifikanz damit nicht gesichert ist. Über die genauen Umrechnungsfaktoren der GAVS ist nichts bekannt. Nach Rücksprache mit dem wdk sind deren Gewichtsannahmen für die einzelnen Reifentypen differenzierter und in vielen Fällen auch unterschiedlich zu den hier getroffenen Annahmen.

Es bleibt festzustellen, dass sich eine Differenz von 184 tausend Tonnen Altreifen ergibt (2019). Bezogen auf die Angaben der GAVS liegen die berechneten Werte damit 35 % höher bzw. 25,9 % niedriger. Dies illustriert, wie groß der Einfluss entsprechender Umrechnungsfaktoren ist und welche Grenzen dieser Bilanzierungsansatz hat.

Tabelle 9: Überschlägige Berechnung des Gebrauchtreifenanfalls

Die Berechnung erfolgt auf Basis der Angaben des BRV [BRV19] zum Reifenersatzgeschäft in Deutschland sowie den in Tabelle 8 ermittelten Näherungswerten für das mittlere Gewicht von Altreifen eines spezifischen Typs

Reifentyp	Angaben des BRV (2019) in tausend Stück		Rechenwerte basierend auf (BRV 2019) in Tonnen		mittleres Gewicht [kg/Stk.]
	2017	2018	2017	2018	
Pkw und Offroad (4x4)	47.436	46.699	417.428	410.951	8,8
AllSeason	7.204	7.968	63.395	70.118	
M + S	23.718	22.788	208.718	200.534	
Sommer	16.513	15.943	145.314	140.298	
Lkw	3.796	3.769	94.925	94.225	25,0
AllSeason	976	1.102	24.400	27.550	
M + S	1.855	1.729	46.375	43.225	
Sommer	966	938	24.150	23.450	
Lkw gesamt (neu & runderneuert)	2.734	2.771	150.370	152.405	55,0
Lkw neu	1.938	1.965	106.590	108.075	
Lkw runderneuert	796	806	43.780	44.330	
Motorrad/Scooter	1.737	1.694	6.080	5.929	3,5
FARM	253	251	17.457	17.319	69,0
EM Gesamt (neu & runderneuert)	42	41	7.525	7.175	175
EM-neu	30	29	5.250	5.075	
EM-runderneuert	13	12	2.275	2.100	
Summe	56.998	55.225	693.785	688.004	
Fehler lt. Kap. 3.5.3 (-10, +11 %)			624-770 kt	619-764 kt	

Tabelle 10: Vergleich der Werte des GAVS mit der überschlägigen Berechnung des Gebrauchtreifenanfalls gemäß Tabelle 9

Pos.	Angabe	2017	2018
Daten GAVS (Die Positionsnummern korrespondieren zu denen in Tabelle 7)			
1	Neureifen im Ersatzgeschäft BRV	513	513
2	Runderneuerte Neureifen im Ersatzgeschäft BRV	34	34
3	Pauschale von 8 kt analog Pos. 3, Tabelle 7	8	8
4	Abzug von Verschleiß/Abrieb	-45	-45
5	Altreifenanfall (Summe der Einzelpositionen)	510	510
Rechenwerte auf Basis der Daten des BRV			
	Summe gemäß Tabelle 9	694 kt	688 kt
Differenz der Ergebnisse BRV/GAVS		184 kt (-26,5 %)	178 kt (-25,9 %)

3.5.5 Verteilung des Altreifenaufkommens auf die verschiedenen Reifensorten

Eine Differenzierung der Altreifenmenge in Pkw-, Lkw- oder andere Reifen wird in den Statistiken der GAVS nicht getroffen.

Wallau [Wal01, S. 277] nennt Quellen aus 1996, welche folgende Aufteilung angeben (gewichtsbezogen): 62 % Pkw-, 20 % Lkw- bzw. Bus-, 10 % leichte Lkw- und 8 % sonstige Reifen. Weiterhin wird angegeben, dass sich der Anteil der Pkw-Reifen bei dem Altreifenaufkommen in der Altfahrzeugverwertung auf über 80 % beläuft.

In Tabelle 11 werden die Angaben von Wallau mit den berechneten Werten auf Basis der Angaben zum Reifenersatzgeschäft des BRV gemäß Tabelle 9 verglichen.

Tabelle 11: Aufteilung des Reifenmarktes in Deutschland in die verschiedenen Reifentypen

Reifentyp	prozentualer Anteil am Gesamtaufkommen			Wallau (2001, S. 277)
	2017	2018	Mittelwert	
Pkw und 4x4	61,3%	60,9%	61,1%	62,0%
Lkw gesamt (neu & runderneuert)	22,9%	23,4%	23,2%	20,0%
Llkw	11,1%	11,1%	11,1%	10,0%
FARM	2,7%	2,7%	2,7%	8 % (Sonstige)
Motorrad/Scooter	1,0%	1,0%	1,0%	
EM Gesamt (neu & runderneuert)	1,0%	0,9%	0,9%	

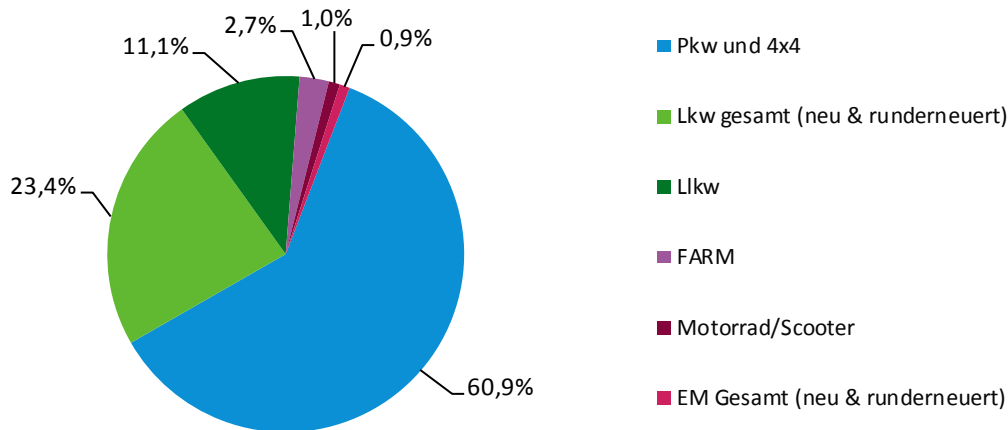


Abbildung 4: Gewichtsbezogene Verteilung des Reifenaufkommens in Deutschland

Berechnung aus den Angaben des BRV (in Stück) sowie Schätzwerten für das mittlere Gewicht verschiedener Altreifen

3.6 Entsorgungskosten

3.6.1 Deutschland

Gegenwärtig ist es in Deutschland üblich, dass jeder Verbraucher bei der Abgabe seiner Altreifen eine Entsorgungsgebühr bezahlt. Ausgehend von einer Gebühr von 2,60 € pro Pkw-Reifen und einem mittleren Gewicht von 8,8 kg, ergeben sich Einnahmen von 295 Euro pro Tonne Altreifen bei den Anfallstellen. Bezogen auf den Gesamtanfall von Pkw-Altreifen in Deutschland (410 kt/a), entspricht dies einen überschlägigen Gesamtaufkommen von 121 Millionen Euro pro Jahr allein für die Pkw-Reifen.

Die Gebühren für die Entsorgung der Altreifen bei zertifizierten Entsorgungsfachbetrieben beträgt etwa 40–135⁴ Euro pro Tonne. Entsprechend lässt sich feststellen, dass nur ein Viertel⁵ der vom Verbraucher zu zahlenden Entsorgungskosten tatsächlich bei den Entsorgungsbetrieben ankommen. Der Restbetrag wird vom Reifenhändler, Transporteuren und anderen zwischengeschalteten Unternehmen aufgezehrt, wobei noch zusätzliche Einnahmen durch den Verkauf noch nutzbarer Altreifen erzielt werden.

Legt man einen Strompreis von 18,55 Cent pro Kilowattstunde (inkl. Steuern) zugrunde und berücksichtigt einen spezifischen Energiebedarf zur Granulierung in Höhe von ca. 250 Kilowattstunden pro Tonne Altreifen, ergeben sich reine Energiekosten für die Verwertung von Altreifen zu Granulat in Höhe von 46,38 € pro Tonne. Die realen Entsorgungskosten bei zertifizierten Entsorgungsunternehmen bewegen sich damit in der Größenordnung der Energiekosten zur Granulierung.

⁴ Preise sind insbesondere mengenabhängig. Größeren Menge (ca. 500 t/a) etwa 40–50 €/t, zzgl. Anlieferung/Abholung

⁵ Annahme: 295 €/t Entsorgungskosten der Verbraucher. 20 % der Pkw-Altreifen werden direkt bei den Anfallstellen und Altreifenhändlern weiterverkauft. Die restlichen Altreifen werden für 87,50 €/t (Mittelwert aus 40–135 €) bei Entsorgungsbetrieben abgegeben. Da nur 80 % der angenommenen Altreifen entsorgt werden müssen, entspricht dies relativen Entsorgungskosten in Höhe von 70 € (87,50 € · 80 %) pro angefallene Tonne Altreifen. Den Einnahmen an Entsorgungskosten von 295 € pro Tonne stehen damit Entsorgungskosten in Höhe von 70 € entgegen (24 %).

Die Kosten für eine Entsorgung der Altreifen in Zementwerken betragen etwa 70–110 € pro Tonne. Je nach Annahmebedingung müssen die Altreifen jedoch zunächst vorzerkleinert werden.

Unter den anfallenden Altreifen finden sich typischerweise noch bis zu 25 % Pkw-Reifen, die ohne jede Vorbehandlung, zumeist im Ausland, weiterverwendet werden können. Tabelle 12 nennt exemplarische Ankaufspreise für verwendungsfähige Gebrauchtreifen. Werden überschlägig 20 % der Pkw-Altreifen bereits bei den Anfallstellen oder durch nachgelagerte Händler weiterverkauft und legt man einen Erlös von 3 € pro Pkw-Altreifen zugrunde, ergeben sich zusätzliche Einnahmen in Höhe von 68 € pro Tonne angefallener Pkw-Altreifen (bei 8,8 kg pro Pkw-Altreifen).

In Tabelle 13 und Tabelle 14 werden die Ankaufspreise eines Runderneuerers (Rigdon) sowie eines Karkassenhändlers (Kurz) für Altreifen dargestellt, die zur Wiederverwendung oder Runderneuerung geeignet sind.

Tabelle 12: Ankaufspreise für Gebrauchtreifen in Abhängigkeit der Profiltiefe [Kur20]

Ankaufspreise pro Stück Reifen. In Klammern: Angabe des abgeschätzten Median des Ankaufspreises

Reifentyp	> 4 mm	> 5,5 mm	> 7 mm	> 10 mm
Lkw			5–40 € (10)	10–50 € (20)
Llkw			8–20 € (10)	10–30 € (15)
Pkw	1,50–3,50 €	4–10 € (6)		

Tabelle 13: Ankaufspreise für Altreifen, [Rig20]

Reifentyp	Preisspanne pro Stück	Durchschnitt pro Stück	Mittleres Gewicht pro Stück	Mittlerer Preis pro Tonne
Llkw	5–12 €	7,85 €	25 kg/Stk.	314 €/t
Lkw	5–40 €	15,87 €	55 kg/Stk.	289 €/t
EM Radial-Reifen	20–120 €	58,67 €	175 kg/Stk.	335 €/t

Tabelle 14: Ankaufspreise für Altreifen, [Kur20]

Reifentyp	Preisspanne pro Stück	Durchschnitt pro Stück	Mittleres Gewicht pro Stück	Mittlerer Preis pro Tonne
Lkw	5–30 €	10 €	55 kg/Stk.	180 €/t
Lkw	5 € ⁶	5 €	25 kg/Stk.	200 €/t
Pkw	1–2 € ⁷	1,50 €	8,8 kg/Stk.	170 €/t

⁶ Weniger als 7 mm Restprofil

⁷ Mindestprofil 2,5 mm

3.6.2 Internationaler Vergleich

Zum Vergleich des Preisniveaus zur Entsorgung von Altreifen werden die beiden abgabenbasierten Systeme von Kroatien und Dänemark herangezogen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem kroatischen und dem dänischen System besteht darin, dass im kroatischen System der Inverkehrbringer grundsätzlich dazu verpflichtet ist, die behördlich festgelegten Ziele der Verwertung von Altreifen im Verhältnis zur Menge der von ihm in Verkehr gebrachten Reifen zu erreichen. Diese Verpflichtung wird durch einen Fond übernommen, an den der Inverkehrbringer eine Verwaltungsgebühr für jeden in Verkehr gebrachten Reifen entrichtet. In Dänemark besteht die grundlegende Verpflichtung der Inverkehrbringer, Altreifen im Verhältnis zur Menge der in Verkehr gebrachten Reifen nach festgelegten Vorgaben zu entsorgen, nicht.

In Kroatien werden die Subventionen für Sammlung und Verwertung vom Fond unmittelbar sowohl an die Sammler als auch die Entsorger ausgezahlt. Beide, sowohl Sammler als auch Verwerter, müssen die Altreifen kostenlos übernehmen. Nachteilig erscheint die Praxis der Preisbildung und -bindung für Sammlung und Verwertung, da sie den Spielraum für hochwertige Anwendungen vermeintlich verringert. In Dänemark erfolgt nur eine Auszahlung von Subventionen an den Sammler, der die Kosten für die Entsorgung selbst tragen muss. Der Sammler kann hier grundsätzlich, durch Generierung eines entsprechenden Mehrwertes für den Entsorger (wie Vorsortierung oder Reinigung), seinen Profit im Rahmen des Markt-Preis-Mechanismus maximieren.

In Tabelle 15 werden zunächst die im jeweiligen System zu entrichtenden Gebühren verglichen. An dieser Stelle wird auf Pkw-Reifen fokussiert, wobei ein mittleres Gewicht von 8,8 kg sowie Entsorgungskosten des Verbrauchers in Deutschland in Höhe von 2,60 € pro Stück für einen Pkw-Altreifen angenommen werden.

In Tabelle 16 werden die Kosten und Konditionen der Altreifensammlung der verschiedenen Systeme verglichen. Da in Dänemark der Altreifensammler auch die Entsorgungskosten begleichen muss, wurden hier Kosten in der Größenordnung der Systeme in Kroatien und Deutschland angenommen. Für den Transport zum Entsorger wird eine Distanz von 150 km angenommen.

In Tabelle 17 werden schließlich die Entsorgungskosten und -konditionen der Systeme verglichen.

Tabelle 15: Kosten für die Entsorgung eines Pkw-Altreifens (Verbraucher bzw. Inverkehrbringer)

Betrachtung am Beispiel eines Pkw-Altreifens mit einem Gewicht von 8,8 kg

Die unterstrichenen Werte sind die in der jeweiligen Regelung festgelegten Kosten. Der komplementäre Wert ist eine Rechengröße, basierend auf der Annahme eines Altreifengewichtes von 8,8 kg.

	Kroatien	Dänemark	Deutschland
Gebühr pro Tonne	<u>146 €/t</u>	382 €/t	295 €/t
Gebühr pro Stück	1,26 €/Stk.	<u>3,36 €/Stk.</u>	<u>2,60 €/Stk.</u>
Fälligkeit	Inverkehrbringung	Inverkehrbringung	Bei der Entsorgung

Tabelle 16: Vergleich der Kosten für die Altreifensammlung und Transport zum Entsorger

Angaben in Rot sind Rechenwerte, basierend auf Schätzungen

Tätigkeit/Prozessschritt	Kroatien	Dänemark
<u>Altreifensammlung</u>	46,44 €/t Übernahmepflicht des Sammlers (kostenlos, binnen 20 Tagen nach Anzeige)	es dürfen keine Gebühren erhoben werden (auch nicht von „Werkstatt“)
Handling (Zwischenlagerung, Sortierung und Verladen)	9,30 €/t	
Transport zum Verwerter	0,133 €/t	
Verkauf von Altreifen	68,- €/ pro Tonne Altreifen?	68,- €/ pro Tonne Altreifen?
Zwischensumme (150 km Transport)	75,24 (143,24)* €/t *inkl. Verkauf	100,- (168,-)* €/t 183,66 €/t⁸ abzgl. Entsorgungskosten (88,53 € analog DE), *inkl. Verkauf

Tabelle 17: Vergleich der Kosten für die Altreifenentsorgung

Tätigkeit/Prozessschritt	Kroatien	Dänemark	Deutschland
Wer trägt die Kosten der Verwertung?	Fond (in Vertretung des Herstellers)	Sammler	Besitzer
Besondere Pflichten	Übernahme- und Verwertungspflicht der Entsorger (kostenlos)	Entsorger müssen alle subventionsrelevanten Reifen annehmen	
Kosten stoffliche Verwertung (Entsorgung in Deutschland)	79,61 €/t	Unbekannt	87,50 €/t (40–135 €/t)
Kosten energetische Verwertung	13,27 €/t	Unbekannt	90 €/t (70–110 €/t)
Zwischensumme Entsorgung (Mischkalkulation, basierend auf den nachfolgend genannten Verwertungsquoten)	75,63 €/t	Unbekannt	88,53 €/t
Tatsächlich erreichte Verwertungsquoten ⁹	94% stofflich 6% energetisch	88,6 % stofflich ¹⁰	44 % stofflich 31 % Zement
Gesamtkosten Entsorgung für das System (Sammlung und Entsorgung, zzgl. Verwaltungsaufwand)	151 €/t 1,33 €/Pkw-Reifen	184 €/t 1,62 €/Pkw-Reifen	

⁸ Der theoretische maximale Wert bei 100 %iger Verwertung beträgt 208,- €/t. Der reale Anteil der anerkannten Verwertung der beiden zugelassenen Unternehmen beträgt 88,3 % (90,6 und 86 %), woraus sich ein realer Durchschnittswert von 183,66 € ableitet.

⁹ Die Definition der einzelnen Länder für diese Begriffe kann differieren. Die Werte sollten nicht ohne weitere Informationen miteinander verglichen werden. Die Nennung der Quoten dient primär der Ermittlung eines mittleren Zuwendungsbetrages des Systems.

¹⁰ Der Anteil der beiden zugelassenen Unternehmen beträgt 90,6 und 86 %, woraus sich ein überschlägiger Durchschnittswert von 88,3 % ableitet.

4 Verwertung von Altreifen

4.1 Problemstellung Altreifenverwertung

Reifen bestehen aus einer Vielzahl grundsätzlich untrennbar verbundener Komponenten wie zum Beispiel Laufstreifen und Karkasse (vgl. Abbildung 1). Je nach Reifensortiment werden in der Herstellung insgesamt ca. 800–900 verschiedene Stoffe eingesetzt (vgl. Tabelle 1). Der Hauptbestandteil von Reifen ist Gummi, ein Elastomer. Dieser Werkstoff entsteht durch die weitmaschige Vernetzung von Kautschuk, der sogenannten Vulkanisation. Jede Reifenkomponente besitzt in Abhängigkeit von Reifenart und -modell ihre eigene, herstellereigenspezifische Gummirezeptur. Die am meisten verwendeten Kautschuktypen sind Natur- (NR), Isopren- (IR), Styrol-Butadien- (SBR) und Butadienkautschuk (BR), die selbst jeweils noch einmal in verschiedene Typen unterteilt sind.

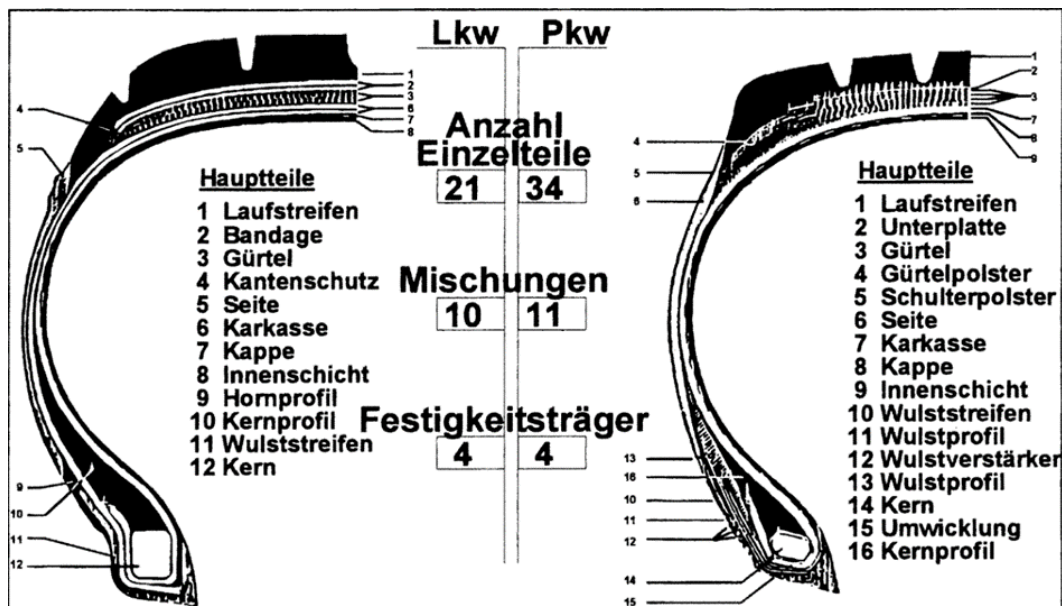


Abbildung 5: Exemplarischer Aufbau moderner Fahrzeugreifen [SR91]

Gummi, ein Elastomer, kann aufgrund seiner thermisch irreversiblen Vernetzung nicht mehr aufgeschmolzen werden. Darüber hinaus ist er sehr widerstandsfähig gegenüber vielen bekannten Lösungsmitteln, Laugen und Säuren, was ein Recycling stark erschwert. Daher kommt vor allem das Zerkleinern zu Granulaten (Partikelgröße 1–10 mm) und Pulvern (kleiner 1 mm) zum Einsatz. Der Reifen wird zunächst in mehreren Prozessstufen zerkleinert und gegebenenfalls von Fremdstoffen (z. B. Textilgewebe oder Stahl) getrennt. Die Granulate können dann zu Sekundärprodukten, wie Fallschuttmatten oder Granulaten für Kunstrasenplätze, weiterverarbeitet werden. Das Granulat kann in einem weiteren Verarbeitungsschritt, der Feinvermahlung zu Pulvern (0,5–1 mm) bzw. Feinmehl (< 0,5 mm), weiter zerkleinert werden, um dann für besonders hochwertige Produkte oder beispielsweise zur Herstellung von Reifen eingesetzt zu werden. Eine Rückführung der Rezyklate in neue Reifen ist jedoch grundsätzlich nur sehr eingeschränkt möglich (s. Kap. 4.9).

Für die Feinvermahlung haben sich zwei Verfahren etabliert, die in Warm- und Kryogenvermahlung unterschieden werden. Bei der Kryogenvermahlung wird der Gummi mit flüssigem Stickstoff (ca. 1,75 Kilogramm Stickstoff pro ein Kilogramm Gummi) unter seine Glasübergangstemperatur abgekühlt, dadurch versprödet und anschließend durch Prall und Schlag zerkleinert. Im Unterschied hierzu erfolgt die Warmvermahlung bei Raumtemperatur oder darüber, durch die Einleitung hoher Scherkräfte ins Material. Daneben existieren noch eine Reihe weiterer Recyclingverfahren, beispielsweise mit dem Ziel die Verarbeitungsfähigkeit der Rezyklate zu verbessern. Ein Beispiel dafür ist der Reclaim-Prozess. Dabei handelt es sich um eine Replastizierung des Materials mit dem vordergründigen Ziel, durch thermische und mechanische Behandlung des Gummis, ein kautschukartiges Material zurück zu gewinnen. Dies ist mit einer Verbesserung der Fließfähigkeit (Viskosität) verbunden, führt jedoch oft auch zu Einbußen in den erzielbaren mechanischen Eigenschaften bei der Verwendung in Kautschukfrischmischungen.

Tabelle 18: Anzahl von Stoffen, welche zur Herstellung von Reifen eingesetzt werden

Stoffgruppe	Anzahl
Stoffe die zur Herstellung <u>eines typischen Reifensortiments eines Reifenherstellers</u> verwendet werden. <i>Quelle: [wdk13]</i>	800–900
Stoffe die für die Produktion <u>eines spezifischen Reifens</u> im Schnitt verwendet werden. <i>Quelle: [BiC03]</i>	90
Kautschuktypen, die für die Herstellung <u>eines spezifischen Reifens</u> im Schnitt verwendet werden. <i>Quelle: [BiC03]</i>	38 (ca. 30 Synthetik- und 8 Naturkautschuktypen)
Rußtypen, die für die Herstellung <u>eines spezifischen Reifens</u> im Schnitt verwendet werden. <i>Quelle: [BiC03]</i>	8

Grundsätzlich sollte zwischen Lkw- und Pkw-Ganzreifen, SEAL-Reifen und anderen (Zweirad-, Vollgummireifen etc.) unterschieden werden. Diese werden oft, aber nicht grundsätzlich, getrennt recycelt. In Deutschland hat sich beispielsweise die Firma PVP Triptis GmbH auf das Pkw- und die Firma MRH Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH auf das Lkw-Reifen-Recycling spezialisiert.

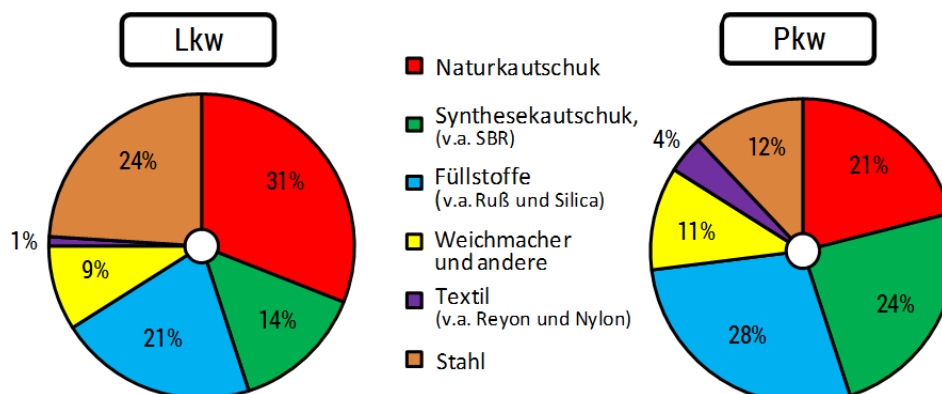


Abbildung 6: Mittlere stoffliche Zusammensetzung von Lkw- bzw. Pkw-Reifen [ife99]

Pkw-Reifen haben einen deutlich höheren Textilanteil (4 %, meist Reyon und Nylon) als Lkw-Reifen und sind daher oft schwieriger zu verwerten. Zunehmend wird auch der Stahlcord durch hochfeste Garne und Corde aus Aramidfasern ersetzt, wodurch der Textilanteil weiter steigt. Textilien können beispielsweise bei der Feinvermahlung zu Problemen, wie Einschränkungen in der Produktivität, führen oder einen höheren Anteil an Fremdstoffen im Mahlgut zur Folge haben. Auch finden sich im Pkw-Bereich größere Bandbreiten an Qualitäten und Zusammensetzungen wieder, etwa Sommer-, Winter- und Hochgeschwindigkeitsreifen.

Lkw-Reifen haben einen deutlich höheren Naturkautschukgehalt (NR, 31 %) im Vergleich zu Pkw-Reifen (21 %), deren Hauptbestandteil Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR, 24 %) ist, und einen wesentlich höheren Stahlanteil.

Eine dritte Gruppe sind Laufflächen von Lkw-Reifen, zum Beispiel Raumehl aus der Runderneuerung. Diese sind für die Kreislaufwirtschaft (Rückführung in Neureifen) insbesondere deshalb von Interesse, da sie keinen Butylkautschuk (IIR) enthalten.

Das Recycling von SEAL-Reifen ist als kritisch anzusehen, da das auf ihrer Innenseite enthaltene viskose Dichtungsmaterial während der Granulierung Brände verursachen kann und Granulierwerkzeuge bzw. das Granulat verklebt und verschmiert.

Eine Sortierung und priorisierte Nutzung der verschiedenen Reifentypen für spezifische Verwertungswege erscheint auch gerade im Kontext der Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) sinnvoll. So enthalten verschiedene Altreifenzyklate statistisch signifikant unterschiedliche PAK-Gehalte. Nachfolgend in aufsteigender Reihenfolge sortiert (von niedrig zu hoch): Vollgummireifen, Lkw-Ganzreifen, Pkw-Reifen, Lkw-Laufflächen. Diesbezüglich sollten Laufflächen beispielsweise priorisiert wieder in den Reifen zurückgeführt werden (Closed-loop Recycling), was auch aus Sicht der Materialkompatibilität grundsätzlich sinnvoll wäre.

4.2 Verwertbarkeit von Altreifen

Nicht alle Altreifen eignen sich grundsätzlich für ein stoffliches Recycling. Die Norm CEN/TS 17045:2020 nennt beispielsweise Kriterien im Hinblick auf die Auswahl von Altreifen zur Verwertung. Reifen die als grundlegend ungeeignet bewertet werden sind solche,

- die von Halden stammen, bei denen sie mit anderem Abfall vermischt waren,
- die teilweise verbrannt sind bzw. mit durch Feuer gebildeten Abbauprodukten kontaminiert sein können,
- die durch Fette oder Öle kontaminiert sein könnten,
- die Polymerfüllungen, Gele, Klebstoffe oder nicht-vulkanisierte Werkstoffe enthalten.

Zu letztgenanntem Punkt zählen insbesondere sogenannte Seal-, Runflat und Silent-Reifen. Die sogenannten Seal-Reifen enthalten ein Dichtmittel, welches im Falle einer Penetration des Reifens die Schadstelle abdichtet. Diese Dichtstoffe können bei der Granulierung zu Problemen führen, etwa dem Verkleben von Anlagenteilen oder des Granulats, und sogar zu Bränden in den Granulieranlagen führen. Die Silent-Reifen, bei denen eine schallabsorbierende Beschichtung auf der Innenseite der Reifenlauffläche eingeklebt wird, führen zum Eintrag

von potentiell störenden Fremdstoffen. Gleiches gilt für einen Teil der Runflat-Reifen, wenn für die Verstärkung artfremde Werkstoffe eingesetzt werden.

4.3 Vorzerkleinerung/Granulierung

Bei der Zerkleinerung von Reifen werden die Bestandteile Gummi, Textil und Stahl aufgeschlossen und separiert. Dazu erfolgt zunächst eine Grob- und Mittelzerkleinerung der Reifen und anschließend, nach Bedarf, eine Feinzerkleinerung (s. **Abbildung 7**).

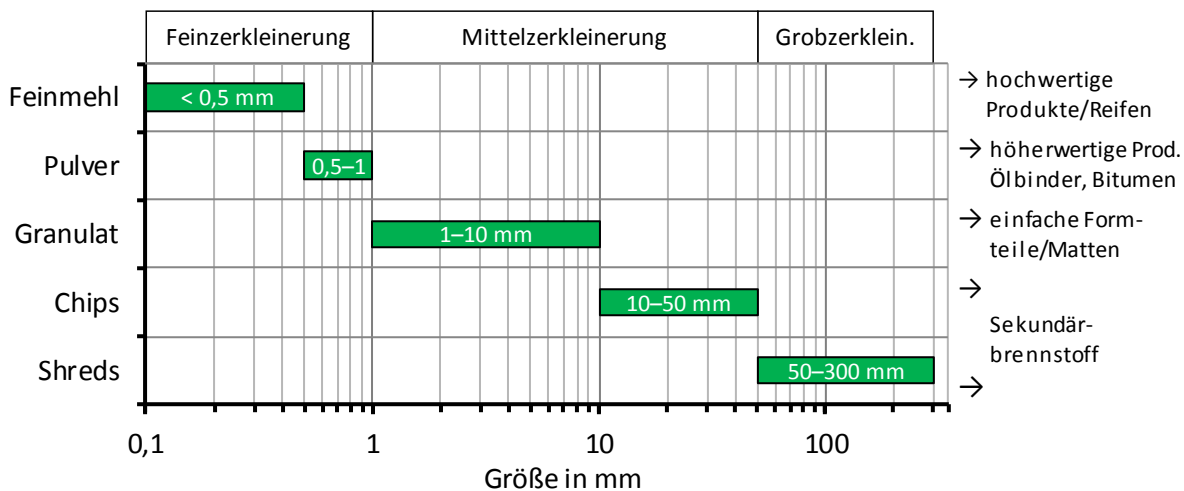
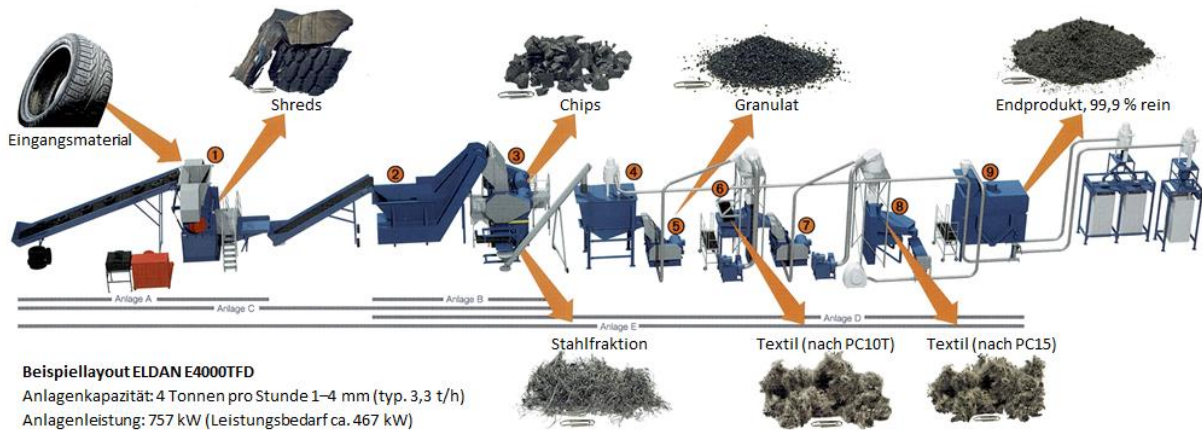


Abbildung 7: Grobzerkleinerung, Mittelzerkleinerung und Feinzerkleinerung

In **Abbildung 8** ist eine Anlage der Firma Eldan Recycling A/S dargestellt, wie sie zur Grob- und Mittelzerkleinerung von Reifen typischerweise eingesetzt wird. Das Ergebnis sind Granulate mit einer Korngrößenverteilung von beispielsweise 1–4 mm.

Die spezifische Korngrößenverteilung der Granulate ist stets ein Resultat der Anlagenkonfiguration sowie im Speziellen der Feinheit der Siebeinsätze der Granulatoren. Dies hat zur Folge, dass spezifische Korngrößenverteilungen nicht in beliebiger Menge¹¹ hergestellt werden können. Bei der Granulierung fällt immer auch ein gewisser Anteil Feinkorn an. Das Ergebnis der Granulierung ist stets ein Material mit einer sehr breiten Korngrößenverteilung, aus dem das gewünschte Korngrößenspektrum abgetrennt wird. Das Überkorn kann einer erneuten Zerkleinerung/Granulierung zugeführt werden.

¹¹ Der Begriff Menge bezieht sich hier auf den prozentualen Anteil bezogen auf den Gummianteil des Reifens. Aus einem Reifen kann also z. B. nicht 100 % Granulat der Korngröße 1–4 mm hergestellt werden. Es fällt, bei den üblichen Verfahren, immer auch ein gewisser Feinanteil an.



1	Super Chopper SC1412FD150	Ein- oder Zweiwelken-Vorzerkleinerer Reifen ¹ zu Shreds (ca. 200 x 200 mm) ² Energiebedarf: ca. 75 kW (ca. 10 t/h)
2	Tumble Back Feeder	Lastabhängige Materialzufuhr zur nachfolgenden Schneidmühle
3	Multi Purpose Rasper MPR160THD Magnet DM1850	Schneidmühle mittlerer Geschwindigkeit Zerkleinerung auf ca. 12 mm Siebung ³ meist bei 20 bis 25 mm Aufschluss von bis zu 98 % des Stahls Leistungsbedarf: ca. 154 kW (ca. 4 t/h) Entfernt Stahl (ca. 90–98 %)
4	Silo V4	Sorgt für kontinuierlichen Materialfluss

¹ Lkw-, Pkw- und Supersingle-Reifen

² Auch z. B. 100 x 200 oder 100 x 100 mm

³ Je feiner, desto besser der Aufschluss von Stahl

5	Feingranulator FG1504	Hochgeschwindigkeits-Einwellen-Granulator 1. Stufe der Granulierung Siebung meist bei 8 mm (Output ca. 1–8 mm) Leistungsbedarf: ca. 154 kW (ca. 4 t/h) Freisetzung bis zu 50 % des Textilanteils
6	Classifier PC10	Entfernt Textilflusen (ca. 40–50 %)
7	Feingranulator FG1504	Hochgeschwindigkeits-Einwellen-Granulator 2. finale Stufe der Granulierung Siebung meist bei 4 mm (Output ca. 1–4 mm) Verbliebener Stahl und Textil werden freigesetzt
8	Classifier PC15 Magnet DM1850	Entfernt die Textilflusen (ca. 30–40 %) Entfernt Stahl (ca. 1–10 %)
9	Aspirator UP1750	Sorgt für die endgültige Korngrößenverteilung Entfernt das restliche Textil (ca. 10–20 %) Endprodukt ist ein 99,9 % reines Granulat Rückführung Überkorn zu Pos. 4

Abbildung 8: Altreifengranulierungsanlage Fa. Eldan Recycling

Bildquelle: Eldan Recycling A/S, Werbeprospekt „Best-of Reifenrecycling“ (2018)

Daten entnommen aus technischem Datenblatt „ELDAN E4000TFD Tyre Recycling Plant“ sowie persönlichen Informationen von Herr Jürgen Faller, Eldan Recycling Deutschland.

4.4 Feinzerkleinerung (< 1mm)

4.4.1 Kryogenvermahlung

Bei der Kryogenvermahlung wird der Gummi mit Hilfe von flüssigem Stickstoff (N_2) unter seine Glasübergangstemperatur (T_G) abgekühlt. Der versprödete Kautschuk kann nun leicht durch Prall und Schlag zerkleinert werden, wobei sehr kleine Korngrößen erreicht werden. Die kryogene Mahltechnik erfordert eine komplexe und kostenintensive Ausrüstung und ist mit erheblichen Mehrkosten für den flüssigen Stickstoff (ca. 1,75 Kilogramm N_2 pro ein Kilogramm Gummi) verbunden. Oft kommen Stift-, Hammer- oder Prallmühlen zum Einsatz. Für die nachfolgend genannten Energiebilanzen wurde eine Stiftmühle mit zwei angetriebenen Stiftscheiben eingesetzt. Die Mühle (Contraplex-Breitkammerwalzwerk CW 630) wurde von Hosokawa Alpine hergestellt und befindet sich im Reifenrecyclingwerk MRH Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH. Die Leistungsmerkmale wurden freundlicherweise von MRH zur Verfügung gestellt. Der spezifische Energiebedarf (**KRYO-TW, Tabelle 1**) beinhaltet bereits die Produktion von Flüssigstickstoff (971 Wh pro Kilogramm Gummi für 1,75 kg Flüssigstickstoff). Der Energiebedarf für ein Kilogramm Flüssigstickstoff setzt sich aus dem Energiebedarf für Luftzerlegung (111 Wh/kg) und Verflüssigung (444 Wh/kg) zusammen.

4.4.2 Warmvermahlung

Die Zerkleinerung mittels Warmmahltechnologie basiert auf der Übertragung hoher Scherkräfte in das Material bei Umgebungstemperatur und darüber. Oberhalb einer kritischen Belastung kommt es zum Versagen des Polymernetzwerks und zum Herausreißen feiner Partikel. Das resultierende Pulver weist eine breite Korngrößenverteilung auf, weshalb das gewünschte Spektrum abgeseibt werden muss. Das Überkorn (also die Korngrößen, die über der gewünschten Korngröße liegen) wird einer weiteren Zerkleinerung unterzogen, so dass letztlich das gesamte Material als Rezyklat zur Verfügung steht. Beim Zerkleinerungsprozess entsteht viel Abwärme, die eine intensive Kühlung notwendig macht und häufig zu einer unzureichenden Prozessführung sowie zu einer thermischen Schädigung des Materials führt. Als Richtlinie gilt, dass eine Materialausgangstemperatur von 120 °C nicht überschritten werden sollte, um eine thermische Degradation zu verhindern. Deshalb muss der Massedurchsatz oft erheblich gesenkt werden, um die Abführung der Prozesswärme gewährleisten zu können. Im Vergleich zur kryogenen Vermahlung erfordert die Warmvermahlung weniger teure und weniger komplexe Anlagen. Diesen Vorteilen stehen jedoch verschiedene Nachteile wie ungenügende Prozessstabilität, hoher Verschleiß, begrenzter Massenstrom und Defizite in der Feinkornausbeute gegenüber [HK19].

Die bekannten Technologien für das Warmmahlen lassen sich wie folgt unterscheiden:

- basierend auf dem Prinzip Ein- oder Doppelschneckenextruder (SSSE - Solid State Shear Extrusion),
- auf der Basis von, meist strukturierten, coaxialen Walzen (z. B. Cracker Mills) und
- Nassvermahlung, Sonderform der vorgenannten Varianten, mit direkter Wasserkühlung des Materials.

4.4.2.1 Cracker Mill

Die so genannten Cracker Mills sind Walzwerke, wie sie aus der konventionellen Gummiverarbeitung bekannt sind, mit profilierten Walzen (Rillen, manchmal nur teilweise am Umfang). Die Rotationsgeschwindigkeit der Walzen ist höher als in konventionellen Zweiwalzwerken und für beide Walzen unterschiedlich (sog. Friktion). Der Gummi wird beim Durchlaufen des Walzenspalts durch die Reibung zwischen den beiden Walzen zerrissen. Die hier betrachtete Cracker Mill wurde von Eldan Recycling hergestellt (Walzendurchmesser und -breite: $\approx 0,9$ Meter). Es handelt sich um eine Sonderanfertigung für die PVP Triptis GmbH, die freundlicherweise die hier vorgestellten Prozessparameter zur Verfügung gestellt hat.

4.4.2.2 Nassvermahlung (OZOD)

Als Vertreter des Nassmahlverfahrens ist eine langsam laufende Mühle mit ineinandergreifenden Mahlscheiben verwendet worden, geliefert von ABB Sinergit Aktivasyon Enerji Sistemleri San. ve Tic. Ltd. Şti. (Modell "OZOD - 2006"). Das Funktionsprinzip entspricht in etwa dem der Cracker Mills, wobei die Mahlfäche (Länge des Mahlspaltes) durch die ineinandergreifenden Scheiben stark vergrößert wird. Diese Scheiben haben stark profilierte Oberflächen, um das Mitreißen und Mahlen des Materials zu gewährleisten. Darüber hinaus kann dem Mahlprozess direkt Wasser zugegeben werden, um die Materialtemperatur niedrig zu halten.

4.4.3 Verfahrenvergleich Feinzerkleinerung

Im Folgenden werden Ergebnisse für die Feinvermahlung von Lkw- bzw. Pkw-Reifengranulaten (2–5 mm, siehe „Input“, Abbildung 9) auf Basis verschiedener Technologien gegeben. Weiterführende Informationen, insbesondere zu Aufbau und Funktionsweise der Verfahren, können [HKS20] entnommen werden. Folgende Verfahren wurden untersucht:

- a) Kryogenvermahlung
- b) Warmvermahlung mittels Cracker Mill
- d) Naß-Mahlverfahren (OZOD)

Es erfolgte die Ermittlung der Korngrößenverteilung (Abbildung 1) des Mahlgutes sowie die Bewertung der Wirtschaftlichkeit der verschiedenen Aufbereitungsverfahren. Die Ergebnisse der Versuche sind auch unter [HKS20] publiziert. Da unter Produktionsbedingungen eine Siebklassierung des Materials erfolgt, wurde analog auch hier die Korngrößenverteilung durch Siebversuche ermittelt. Parallel erfolgte jedoch auch eine exakte Ermittlung der realen Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometer. Tabelle 19 vergleicht die Leistungsmerkmale der einzelnen Prozesse.

Tabelle 19: Übersicht der Ergebnisse der Verfahrenserprobung

Technologie	Ausgangsmaterial		Kryogen	OZOD		Cracker Mill
			Lkw (TW)	Lkw (TW)	Pkw (PW)	Pkw (PW)
	Leistungsbedarf Maschine	kW	138	32	32	200
	¹⁾ Mesh size des typ. Outputs	µm	400	600	600	800
	Massestrom ¹⁾ <i>Ausbeute Feinmehl kleiner ¹⁾</i>	kg/h		96	80	500
	Spezifischer Energiebedarf ¹⁾	Wh/kg		335	402	400
	²⁾ Mesh size 400	µm	400	400	400	400
	Massestrom ²⁾ <i>Ausbeute Feinmehl kleiner ²⁾</i>	kg/h	588	61	51	160
	Spezifischer Energiebedarf ²⁾	Wh/kg	1207	525	630	1250

Zunächst werden die Werte für den Korngrößenbereich angegeben, der der typischen Leistung der Maschine entspricht (mesh size, typisch). Im zweiten Teil werden die Werte auf der Basis der identischen Maschenweite von 400 µm angegeben (CRYO-TW enthält bereits die Energie für die Herstellung des Flüssigstickstoff von 971 Wh pro Kilogramm Gummi). In diesem Fall wurde zur Berechnung des spezifischen Energiebedarfes nur derjenige Anteil des Outputmaterials berücksichtigt, der unterhalb der Maschenweite von 400 µm lag. Der spezifische Energiebedarf wurde jeweils durch Division des durchschnittlichen Leistungsbedarfs [kW] der Maschine durch den jeweiligen Massenstrom [kg/h] bei der jeweiligen Maschenweite (mesh size) ermittelt. Die dargestellten Werte beziehen sich auf den reinen elektrischen Energiebedarf der Hauptmaschinen, die Granulat als

Ausgangsmaterial verwenden. Der Energiebedarf für die Zerkleinerung zum Granulat sowie der Energiebedarf der Peripheriegeräte (Siebe, Förderer etc.) sind daher noch nicht berücksichtigt. Darüber hinaus können keine Angaben zu Standzeiten und Wartungsintervallen gemacht werden. Aus subjektiver Sicht dürften diese bei der Warmvermahlung jedoch insgesamt schlechter ausfallen, wodurch sich die Gesamtwirtschaftlichkeit der Prozesse in Abgrenzung zur Kryogenvermahlung verschlechtert.

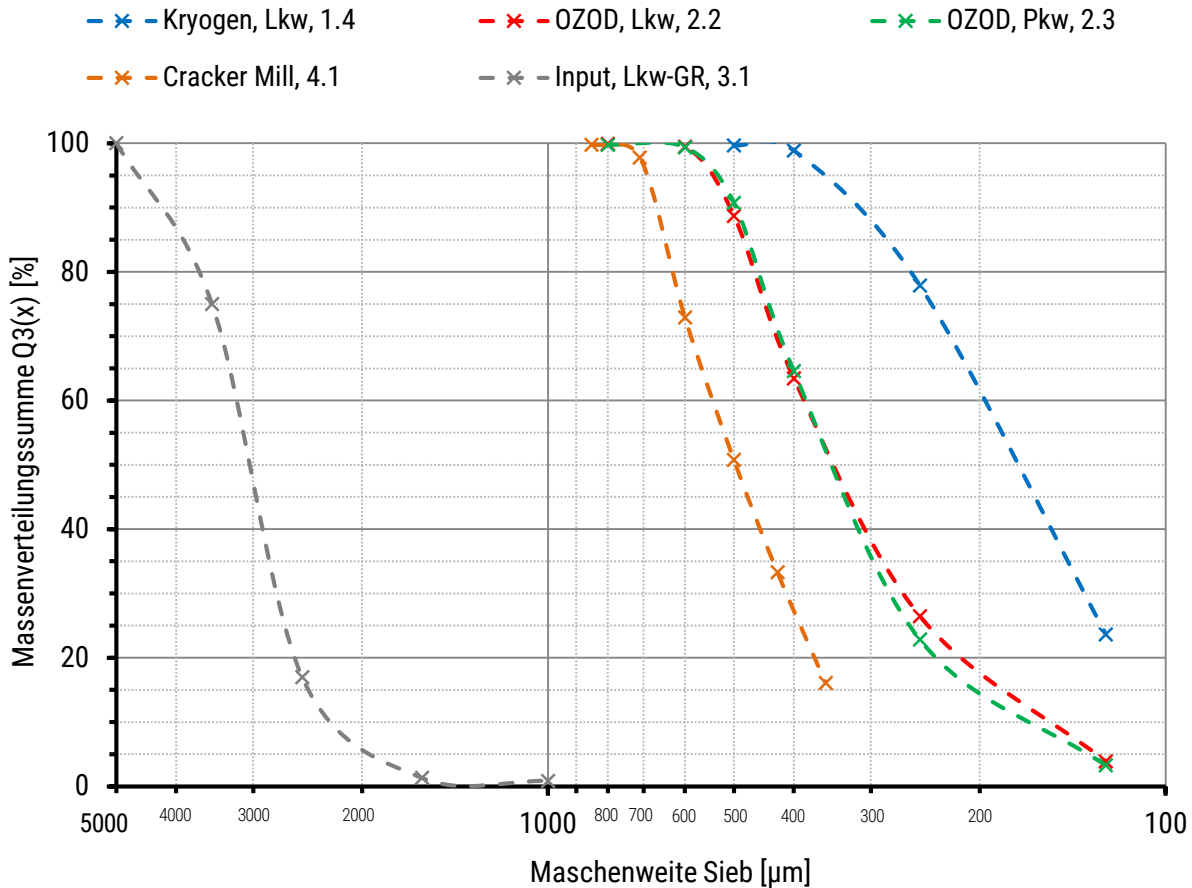


Abbildung 9: Korngrößenverteilung des Outputmaterials der verschiedenen Vermahlungsverfahren, ermittelt durch Siebanalyse

4.4.4 Korngrößenverteilung von Pulver und Feinmehl

Es wurden zwei unterschiedliche Verfahren zur Analyse der Korngrößenverteilung durchgeführt:

- 1) Siebung mittels Analysesieb, Retsch AS 200 (Amplitude: 2 mm, 10 min)
Ermittelt den Anteil des Mahlgutes der ein Sieb der entsprechenden Maschenweite passiert. Es ist damit ein direkter Wert für den prozentualen Anteil von Feinkorn, der unter Praxisbedingungen durch Sieben aus dem Mahlgut der Anlagen abgetrennt werden kann.
- 2) Analyse mittels Lasergranulometer (Fritsch Analysette 22)
Die Lasergranulometer-Messung vermisst die tatsächlichen Abmessungen der Partikel und ist damit ein exaktes Maß für die tatsächliche Korngrößenverteilung.

Es ist wichtig zu beachten, dass zwischen Maschenweite des Siebs (mesh size) und tatsächlicher oberer Partikelgröße unterschieden werden muss. Die Maschenweite bezieht sich auf das Sieb, mit dem die gewünschte Korngrößenfraktion während der Produktion abgetrennt wird. Es wurde gefunden, dass die tatsächliche obere Korngröße ist in der Regel etwa um den Faktor 1,7 höher ist. Konkret bedeutet dies, dass beim Sieben von Gummipulver bei einer gegebenen Maschenweite noch Partikel mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser bis zu 1,7 passieren können. Dies kann durch den Vergleich der beiden Graphen (Sieblinie als Funktion der Maschenweite im Vergleich zu der mit einem Laser-Partikelmessgerät gemessenen tatsächlichen Korngrößenverteilung) veranschaulicht werden.

Die reale Korngrößenverteilung (Lasergranulometer) einiger Mahlgüter kann außerdem durch eine logarithmische Normalverteilung angenähert werden. Dazu wird die Massenverteilung über dem natürlichen Logarithmus der Partikelgröße aufgetragen. Die so gewonnenen Werte sind oft näherungsweise log-Normalverteilt (vgl. Abbildung 11).

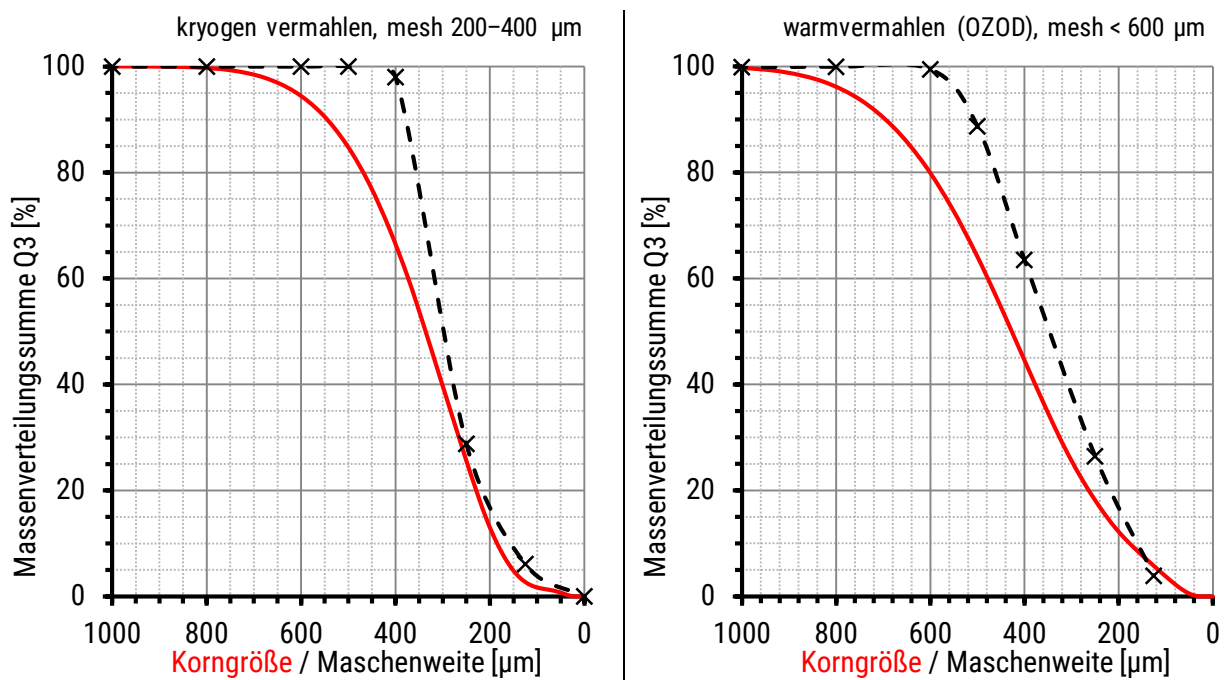
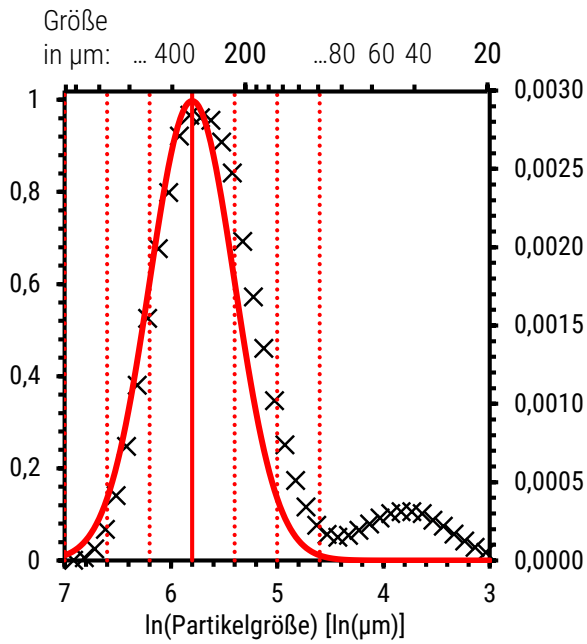
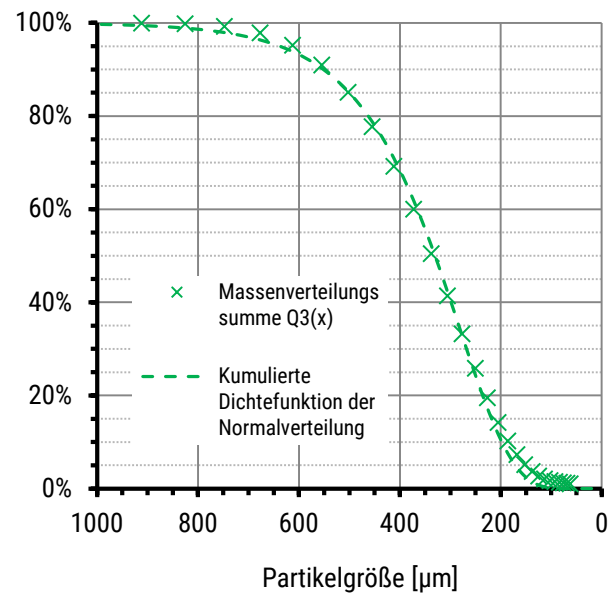


Abbildung 10: Analyse der Korngrößenverteilung von kryogen vermahlenem Feinmehl



Linke Achse: Massenverteilungsdichte $q_3(x)$ [$1/\mu\text{m}$] des Material (**Lasergranulometer, schwarzes Kreuz**)
Rechte Achse: Wahrscheinlichkeitsdichte (Dichtefunktion der **Normalverteilung** $\mathcal{LN}(5,8; 0,4)$, **rote Linie**)



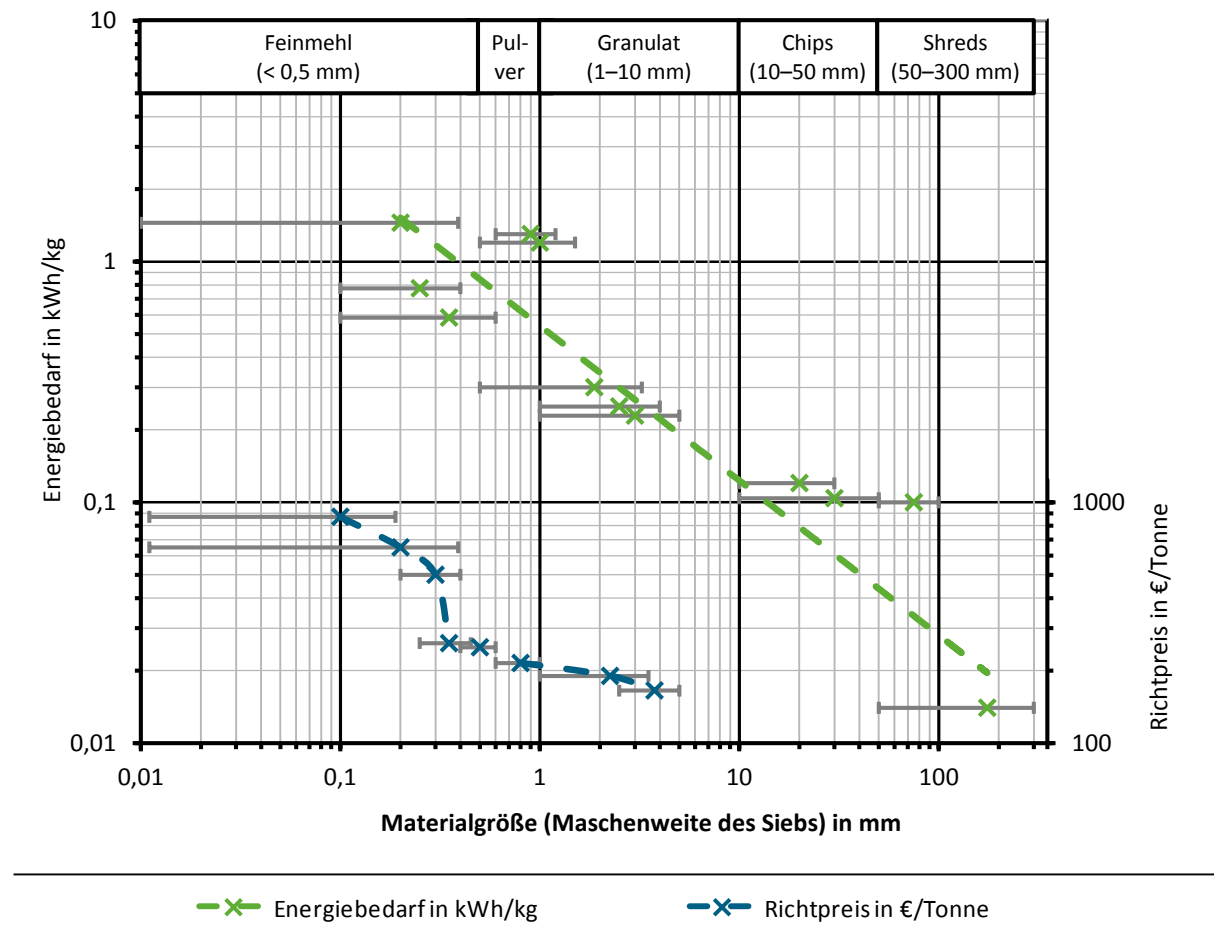
Gestrichelte Linie: kumulierte Häufigkeit (Verteilungsfunktion der **Normalerteilung** $\mathcal{LN}(5,8; 0,4)$)
x-Markierungen: Massenverteilungssumme $Q_3(x)$ (Messwerte **Lasergranulometer**)

Die reale Partikelgrößenverteilung ist bei diesem Material näherungsweise log-normalverteilt $=\mathcal{LN}(\mu, \sigma)$

Mittelwert $\mu: 5,8 = \log_e(330 \mu\text{m})$, Standardabweichung $\sigma: 0,4$

Abbildung 11: Analyse der Korngrößenverteilung vom Altweizenmehl, kryogen vermahlen, mesh 200–400 μm

4.4.5 Energiebedarf zur Herstellung von Granulat und Feinmehl



Quelle: eigene Darstellung, Fallner 2020, Hoyer 2020, Pöppel 2020, Reschner 2019, Seidel 1992

Abbildung 12: Spezifischer Energiebedarf zur Herstellung von Reifenrezyklaten und marktübliche Richtpreise

Grün: Spezifischer Energiebedarf in Kilowattstunden (kWh) zur Herstellung eines Kilogramms Rezyklat der entsprechenden Korngrößenverteilung. Werte beziehen sich jeweils auf das Ausgangsprodukt Ganzreifen.

Blau: Richtwert für den Marktpreis von Altreifengranulat bzw. -feinmehl der jeweiligen Korngrößenverteilung.

Die jeweiligen Markierungen (x) kennzeichnen die mittlere Korngröße, die horizontalen Balken das gesamte Korngrößenpektrum des jeweiligen Materials. Die Angabe der Korngröße bezieht sich auf die Maschenweite des Siebs in mm, mit dem das Material siebklassiert wurde.

Quellen spezifischer Energiebedarf zur Reifenzerkleinerung

Faller (2020) stellte Richtwerte für den spezifischen Energieverbrauch zur Zerkleinerung von Altreifen mit der aktuellen Generation der Recyclinganlagen der Firma Eldan Recycling A/S bereit. In Abbildung 21 wurden jeweils die akkumulierten Maximalwerte berücksichtigt.

- Pkw/Lkw Reifen zu Shreds: ca. 13–14 kWh/t
- Shreds zu Chips: ca. 70–90 kWh/t (akkumuliert 83–104 kWh/t)
- Chips zu Granulat (1-4 mm): ca. 100–125 kWh/t (akkumuliert 183–229 kWh/t)

Pöppel (2020) beziffert den Energiebedarf zur Herstellung von Granulat mit einer Korngröße von 1–4 mm aus Pkw-Reifen auf ca. 0,25 kWh/kg. Die Angaben stammen von einem Zulieferer der Firma Regupol und beziehen sich auf einen Durchschnittswert, entstanden aus dem Gesamtenergieverbrauch eines Jahres im Verhältnis zur erzeugten Granulatmenge. Die Werte decken sich weitestgehend mit den akkumulierten Werten der Firma Eldan Recycling (Faller 2020).

Madelung (2020) beziffert den Energiebedarf zur Herstellung von Granulat mit einer Korngröße von 0,5–3,25 mm aus Pkw-Reifen auf 0,304 kWh/kg.

Hoyer [HKS20] nennt Werte für den Energiebedarf etablierter Verfahren zur Herstellung von Feinmehl ausgehend von Granulat mit einer Korngröße von ca. 2,5–5 mm. Der Wert für die Kryogenvermahlung beinhaltet bereits einen Energiebedarf von 0,97 kWh für die Erzeugung des flüssigen Stickstoffs (1,75 Kilogramm Stickstoff pro Kilogramm Altreifengummi). In Abbildung 21 wurden nur die Werte für Lkw-Reifen berücksichtigt. Ferner wurde in der Darstellung in Abbildung 21 zusätzlich ein spezifischer Energiebedarf von 0,25 kWh/kg addiert, um die Herstellung des Granulats zu berücksichtigen.

- Kryogenvermahlung Lkw-Reifen zu Mehl < 400 µm: 1,2 kWh/kg
- Warmvermahlung Lkw-Reifen zu Mehl < 600 / 400 µm: 0,34 / 0,55 kWh/kg
- Warmvermahlung Pkw-Reifen zu Mehl < 600 / 400 µm: 0,4 / 0,63 kWh/kg

Reschner (2019, S. 4) nennt Werte für den Energiebedarf zur Zerkleinerung von Reifen auf verschiedene Größen. Die Werte liegen jedoch signifikant höher als (Pöppel 2020, Faller 2020, Hoyer et al. 2020b) und repräsentieren daher möglicherweise einen älteren Stand der Technik.

- Vorzerkleinerung ganzer Reifen auf Chips (50–100 mm): 0,1 kWh/kg
- Zerkleinerung ganzer Reifen auf ca. 0,5 bis 1,5 mm: 1,2 kWh/kg
- Zerkleinerung ganzer Reifen zu Feinmehl < 400 µm: 2,5 kWh/kg

Seidel (1992, S. 199) nennt Werte für die Herstellung von Chips mit einer Größe kleiner 30 mm. Ausgangsbasis sind entwulstete Textlireifen. Herausgestochene Seitenteile und Protektor werden mittels Häcksler auf ca. 10 cm vorgeschnitten und anschließend mittels Schneidgranulator auf maximal 30 mm granuliert. Der spezifische Gesamtenergiebedarf wird mit 0,12 kWh/kg angegeben. Für die Berücksichtigung dieser Werte in Abbildung 21 wurde ein Korngrößenbereich von 10–30 mm angenommen.

4.4.6 Einfluss des zugrundeliegenden Aufbereitungsverfahrens zur Feinvermahlung

Durch Kryogen- bzw. Warmmahlen entstehen Materialien, die sich vor allem in ihrer diskreten Partikelgrößenverteilung und Oberflächenstruktur unterscheiden. Aufgrund des spröden Versagensmechanismus beim kryogenen Mahlen sollten die Partikel besonders glatte Bruchflächen aufweisen. Dadurch bleibt die spezifische Oberfläche relativ gering. Die Partikel aus der Warmvermahlung, die durch Scherung und Zerreißen gewonnen werden, sollen sich dagegen durch eine große, rissige und raue Oberfläche auszeichnen. Im Einzelfall konnten auch tatsächlich signifikant große spezifische Oberflächen warm vermahlener Partikel durch optische und REM-Mikroskopie gefunden werden.

Amash et al. [Ama01] kamen jedoch zu dem Schluss, dass die tatsächlichen Unterschiede in der spezifischen Oberfläche, quantifiziert durch die umfangsfraktale Dimension γ , nur marginal sind. Der vermeintlich höher strukturierten Oberfläche der Warmmahlpartikel stünden die geringe Partikelgröße und die relativ enge Partikelgrößenverteilung (Homogenität) des kryogenen Materials gegenüber. Aus morphologischer Sicht wäre kryogenes Material daher für die Bindung an eine neue Gummimatrix besser geeignet. Dies Aussagen werden durch Abbildung 2 und Abbildung 3 gestützt: Betrachtet man das gesamte Spektrum des jeweiligen Mahlgutes, ist die Partikelgröße des kryogenen Materials insgesamt kleiner und weniger breit verteilt. Die Warmmahlpartikel haben demgegenüber teilweise signifikant höher strukturierte Oberflächen, sind aber in dieser Hinsicht sehr inhomogen. Es gibt auch große Mengen von kaum strukturierten Partikeln. Weiterhin zeigen die Warmmahlpartikel ein breites Spektrum an Partikelstrukturen (Längen/Durchmesser-Verhältnis mit starker Abweichung von der Kugelform) und sind auch in dieser Hinsicht sehr inhomogen.

Damit bleibt festzuhalten, dass die warmvermahlene Partikel zwar im Einzelfall sehr große, hoch strukturierte Oberflächen haben, jedoch in dieser Hinsicht sehr uneinheitlich sind. Die Vorteile, welche sich auf der großen spezifischen Oberfläche ergeben, könnten diesbezüglich großen Streuungen unterliegen und in den späteren Anwendungen zu schwankenden Materialeigenschaften führen. Demgegenüber erzeugt die Kryogenvermahlung sehr viel Feinanteil kleiner 200 μm , was allein aus deren Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu einer größeren spezifischen Oberfläche führt.

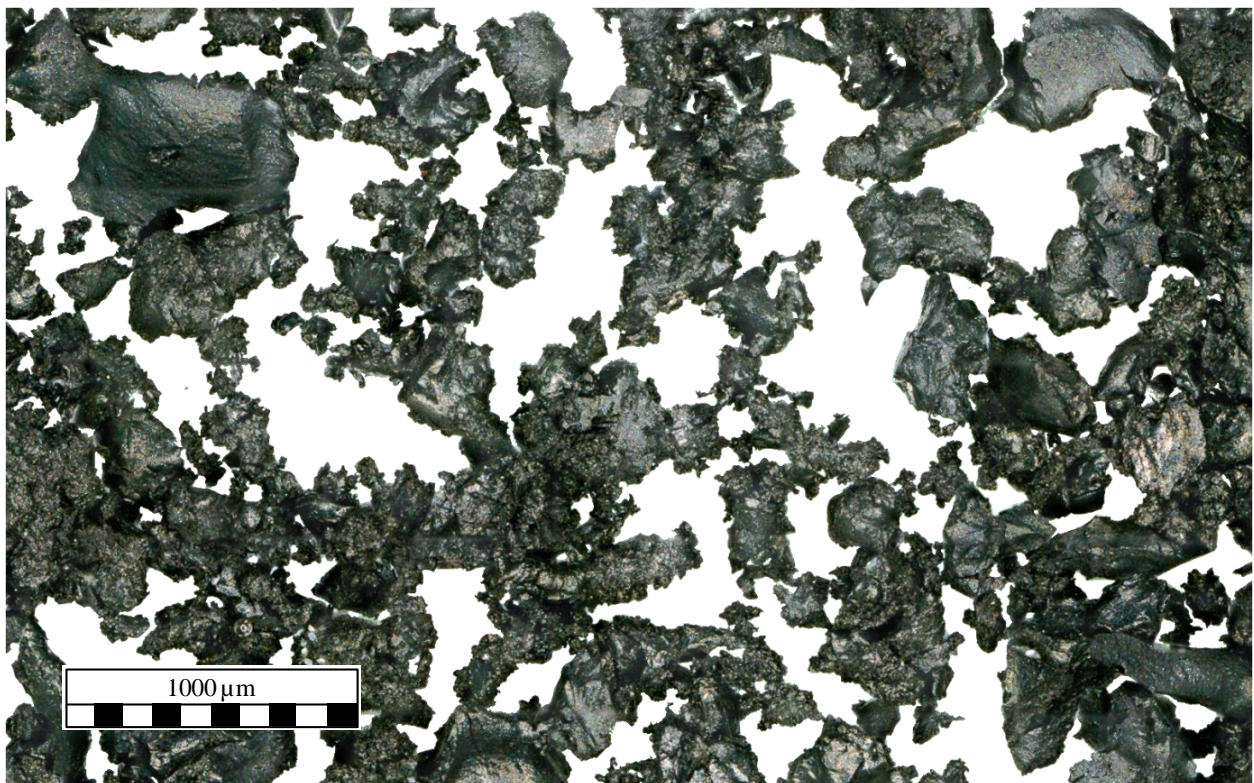


Abbildung 13: Mikroskopische Aufnahmen warm vermahlener Partikel (OZOD, < 600 μm)

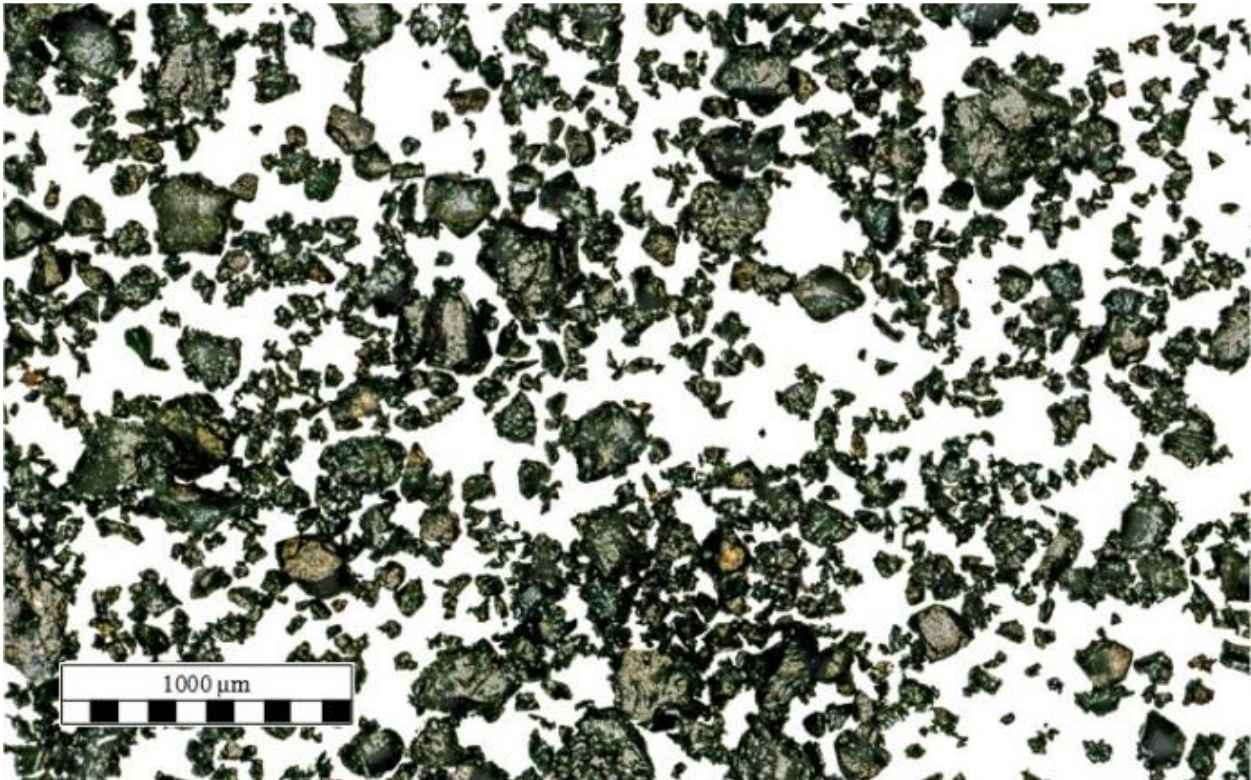


Abbildung 14: Mikroskopische Aufnahmen kryogen vermahlener Partikel ($< 400 \mu\text{m}$)

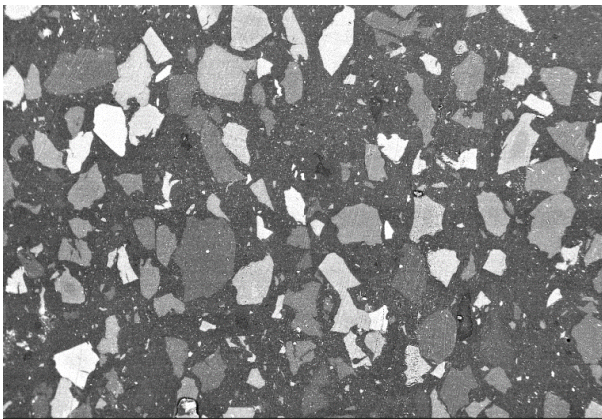


Abbildung 15: REM-EDX-Aufnahmen der Schnittfläche eines Kautschukprobe mit Partikeln aus der Warmvermahlung (OZOD, Lkw-Reifen, $< 400 \mu\text{m}$)

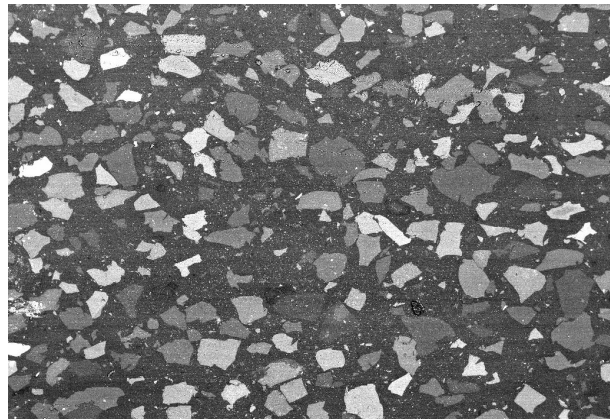


Abbildung 16: REM-EDX-Aufnahmen der Schnittfläche einer Kautschukprobe mit Partikeln aus der Kryogenvermahlung (Lkw-Reifen, $200-400 \mu\text{m}$)

4.4.7 Zusammenfassung

Je nach gewünschtem Korngrößenspektrum und Massenstrom können unterschiedliche Technologien zur Feinvermahlung eingesetzt werden. Die Kryogenvermahlung zeichnet sich vor allem durch hohe Durchsatzleistung und sehr kleine Korngrößen aus. Insbesondere Pulver mit einer kleineren Maschenweite von 200 μm sind mit den anderen betrachteten Technologien kaum wirtschaftlich herstellbar. Die Versorgung mit flüssigem Stickstoff spielt jedoch eine entscheidende Rolle und sollte daher bei der Standortwahl solcher Anlagen vorrangig berücksichtigt werden.

Auch OZOD und Cracker Mill eignen sich gut für die Herstellung von Pulver bis zur Maschenweite 400 μm . Hier hat die OZOD-Technologie den Vorteil der Mahlgutkühlung mit Wasser und damit sehr moderater Materialtemperaturen sowie des insgesamt geringsten spezifischen Energieverbrauchs. Darüber hinaus sind beide Technologien, gegenüber der Kryogenvermahlung, vor allem für Anwendungen relevant, bei denen eine möglichst große spezifische Oberfläche entscheidend ist, zum Beispiel als Ölbindemittel.

4.5 Energetische Verwertung im Zementwerk

Altreifen besitzen nach Bayerisches Landesamt [BLA11] einen Heizwert von rund 29 Megajoule (MJ) pro Kilogramm (entspricht 8,1 kWh/kg), das entspricht einem Äquivalent von 0,7 kg Rohöl (42 MJ/kg). Grundsätzlich eignen sich Altreifen daher gut als Ersatzbrennstoff zur Zementherstellung, da sie vollständig stofflich und energetisch verwertet werden können und einen hohen biogenen Anteil besitzen.

Sie werden bisher als Ganzreifen oder in geschredderter Form in den Ofeneinlauf von Drehofenanlagen zur Zementherstellung eingebracht. Dort verbrennen sie bei mehr als 1000 °C. Durch die Drehbewegung und die Neigung des Ofens werden sie in Richtung der Hauptfeuerung (bis zu 2000 °C, "heiße" Seite) transportiert. Auf dem Weg werden Sie vollständig verbrannt und die inertesten Materialien (z. B. der Stahl) wird vollständig als Eisenkomponente in die Klinkermatrix eingebunden. Die Altreifen werden damit vollständig energetisch als auch stofflich verwertet. Je nach Ofentyp können nach Braun [Bra01] bis zu 25 % Primärenergieträger durch den Einsatz von Altreifen eingespart werden. Nach Braun [Bra01] ist durch wissenschaftliche Ausführungen belegt, dass, bei geeigneter Prozessführung, durch Sekundärbrennstoffe keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt erfolgen. Auch der VDZ gibt an, dass der Einsatz von Altreifen hinsichtlich geltender immissionsschutzrechtlicher Anforderungen unkritisch ist [VDZ20].

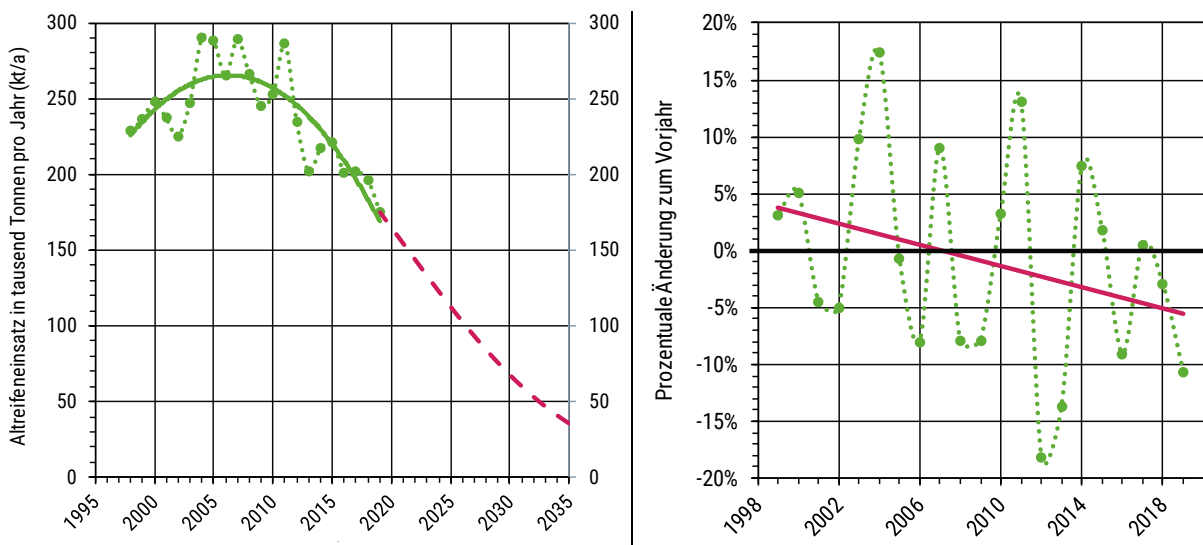


Abbildung 17: Altreifeneinsatz in der Zementindustrie in den Jahren 1998 bis 2019

Mit den jährlich aktualisierten Umweltdaten der deutschen Zementindustrie [VDZ19] dokumentiert der Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ) unter anderem den Einsatz von Altreifen zur Klinker- und Zementproduktion. Die Masse der in der Zementindustrie verwerteten Altreifen ist stark rückläufig (Abbildung 17). Nach Auskunft von Danninger [Dan20] haben etwa die Zementwerke der HeidelbergCement AG in Burglengenfeld und Schelklingen bislang Altreifen in einer Menge von etwa 45 tausend Tonnen jährlich verwertet. Bedingt durch die technische Umrüstung auf Kurzöfen wird in diesen Werken zukünftig grundsätzlich keine Reifen mehr verwertet. Auch das Zementwerk der Märker Holding GmbH in Harburg wird durch eine technische Umrüstung des Ofens zukünftig die energetische Verwertung von Altreifen, von bisher 30.000 auf nur noch 10.000 Tonnen jährlich, reduzieren und nur noch vorzerkleinerte Reifen annehmen (wahrscheinlich im Größenbereich von 2,5 cm).

Damit sind bzw. werden allein in Bayern Verwertungskapazitäten in Höhe von ca. 65 tausend Jahrestonnen entfallen. Dies entspricht einem prozentualen Anteil von 11 % am Gesamltreifenaufkommen in Deutschland im Jahr 2018 bzw. 33 % der bisher energetisch in Zementwerken verwerteten Altreifen.

Der Verein Deutscher Zementwerke e.V. gab auf Nachfrage [VDZ20] folgende Gründe an: Zur Steigerung der Effizienz und Wettbewerbsfähigkeit erfolgt eine Umrüstung von Zementwerken auf sogenannte Kurzöfen. Die sogenannten Kurzöfen, Zyklonvorwärmeröfen mit Kalzinator, sind die modernste und effektivste Technologie, um Zementklinker zu brennen (Länge zu Durchmesser-Verhältnis (L/D) des Drehofens von etwa 10–14). Hierbei findet die Hauptreaktion, die Calcination (Entsäuerung des Kalksteins) in einem Flugstromreaktor (Kalzinator) statt. In Anlagen ohne Kalzinator muss diese Reaktion im Drehrohröfen stattfinden, wodurch diese Öfen etwas länger gebaut sind (L/D bis 18).

In Kalzinatoren werden allein etwa zwei Drittel des Gesamtenergiebedarfs des Prozesses für die endotherme Reaktion der Kalzination benötigt. Hier werden jedoch flugfähige Brennstoffe benötigt (Zugabe an Pos. 1), die von den heißen Gasen der Drehofenanlage getragen, im Kalzinator verbrennen sollen. Nichtflugfähige Brennstoffe, wie Altreifen, werden an diesen Anlagen daher vermindert eingesetzt. Nach Auskunft des VDZ könnte eine feinere Aufbereitung der Altreifen eine Möglichkeit sein [VDZ20].

Ein Einsatz von Altreifen als Ganzreifen oder in grobstückiger Form ist in der Hauptfeuerung (Pos. 2) nicht möglich. Dort würden sie aufgrund des Gegenstromprinzips (Gas und Feststoff werden entgegengesetzt gefahren) und der Tatsache, dass grobstückige Brennstoffe direkt in die Klinkerschmelze eintauchen würden, die Klinkerbildung stören und insbesondere auch der Stahlanteil nicht mehr ausreichend aufschmelzen.

In wie weit darüber hinaus auch ökonomische Interessen dahingehend bestehen, auf das aktuelle Überangebot an anderweitigen Ersatzbrennstoffen zurück zu greifen, konnte nicht abschließend bewertet werden. Ungeachtet der technischen und ökonomischen Ursachen wurde von einzelnen Altreifenentsorgungsunternehmen von einer Verdreifachung der Entsorgungskosten für Altreifen in der Zementindustrie berichtet. Dies wird vermeintlich zusätzlich durch einen niedrigen Rohölpreis überlagert.

Von einzelnen Altreifenentsorgungsunternehmen wurde eine weitere Verschärfung und der Wegfall weiterer Kontingente in Deutschland prognostiziert. Es bestehen sogar Befürchtungen, dass sich Altreifen zu einer nicht mehr notwendigen Fraktion in der Zementindustrie entwickeln könnten. Weiterhin ist anzunehmen, dass das Defizit an entsprechenden Verwertungskapazitäten in Deutschland zu einem verstärkten Export zur energetischen Verwertung und thermischen Beseitigung im Ausland führen wird. Dies leitet sich nicht zuletzt daraus ab, dass für einige Reifensorten keine alternativen Entsorgungswege bestehen und eine thermische Beseitigung, bzw. im Idealfall eine energetische Verwertung, alternativlos ist.

4.6 Straßenbau (gummimodifizierter Bitumen)

4.6.1 Allgemeines

Bitumen für den Einsatz im Straßenbau kann durch Zugabe von Modifikatoren (Polymeren) in seinen Eigenschaften verbessert werden. Man spricht in diesem Fall von polymermodifiziertem Bitumen. Unter der Vielzahl von potentiellen Modifikationen ist auch Gummimehl bzw. -pulver grundsätzlich dazu geeignet, eine Verbesserung der Eigenschaften von Bitumen zu erreichen. In diesem Fall wird von einem gummimodifizierten Bitumen gesprochen. Typische Anteile von Altreifenzyklaten in Bitumen erstrecken sich laut CTS Bitumen GmbH von 6 bis 45 Masse-%, wobei 12 % als Standard genannt werden [CTS15]. Die Gummimodifizierung von Bitumen liefert nach bisherigen Erkenntnissen Vorteile in Hinblick auf das Tieftemperatur- und Alterungsverhalten von Asphalt sowie die Lärmemission [Wil18, KW17]. Laut BiCon AG ist der Einsatz von Altreifenzyklaten besonders in den USA und Schweden sehr verbreitet [BiC03]. Hier erfolge in der Deckschicht des Straßenbelags üblicherweise eine Zumischung von 5% Altreifenzyklat.

Nach Eurobitume wurden 2018 in Deutschland 1,67 Millionen Tonnen Bitumen für den Straßenbau verbraucht [EB19]. Laut Wilhelm (2018) werden ca. 25 % des gesamten für den Straßenbau verwendeten Bitumens modifiziert [Wil18]. Nach Aussage von Kraft und Wellner [KW17] liegt der optimale Gummimehlanteil im Bindemittel (Bitumen) bei knapp unter 15 Masse-%. Der Einfluss der Gummimodifizierung ist in Tragschichtgemischen größer als in Deckschichtgemischen. In Tragschichten kann durch den Einsatz gummimodifizierter Asphalte eine Schichtdickenreduzierung erreicht werden. **Die maximale Kapazität der Verwertung von Altreifen im Straßenbau beträgt damit überschlägig 50 kt/a** (1,67 Mio. t/a Bitumen, 25 % modifiziert, 12 % Altreifenanteil).

Den Vorteilen stehen jedoch eine starke Erhöhung der Viskosität, was zur Überlastung von Pumpen und Leitungen führen kann, sowie eine mangelnde Lagerstabilität, bedingt durch Segregation der Gummibestandteile und insbesondere bei erhöhten Lagertemperaturen, gegenüber. Falls der Viskositätsanstieg nicht begrenzt wird, kann der Totalausfall von Verarbeitungs- und Mischequipment die Folge sein. Dem Viskositätsanstieg kann beispielsweise durch Additive (z. B. Vestenamer, Fa. Evonik) oder einer Plastizierung¹², etwa durch eine partielle Devulkanisation (z. B. mittels DPDS, Fa. Lanxess [Kle20]), des Altreifengummis vorgebeugt werden. Der geringeren Lagerstabilität kann durch Rühren begegnet werden. Die oben erwähnten Probleme können auch durch Anwendung des trockenen Prozess¹³ vermindert werden, wofür sich nach Branchenauskunft insbesondere devulkanisiertes Gummimehl eignet.

Eine Hürde für den Einsatz von Altreifenzyklaten im Straßenbau in Deutschland besteht dahingehend, dass die gegenwärtigen Regelwerke und Normen Gummi-Bitumen-Gemische nicht berücksichtigen. Als einziges Bundesland verfügt Bayern über ein entsprechendes Regelwerk [Sdl10], dessen Anwendung den Autobahndi-

¹² Unter Pastizierung ist allgemein die Rückführung in einen kautschukartigen, Zustand zu verstehen. Dieser zeichnet sich insbesondere durch eine Verbesserung der Fließfähigkeit des Materials aus.

¹³ Für die Modifikation des Asphalts können der sogenannte trockene Prozess, bei dem das Gummimehl (mit Additiven) direkt mit dem Gestein und nichtmodifizierten Bitumen im Asphaltmischwerk vermischt wird, sowie der nasse Prozess, bei dem zunächst eine Vormischung von Gummimehl und Bitumen erfolgt, zum Einsatz kommen.

reaktionen und den staatlichen Bauämtern als technische Mindestbedingung in geeigneten Bauverträgen empfohlen wird. In den anderen Bundesländern werden gummimodifizierte Asphalte daher, in Ermangelung entsprechender Grundlagen, in Ausschreibungen nicht berücksichtigt bzw. explizit gefordert.

4.6.2 Emissionen bei der Verarbeitung von gummimodifiziertem Bitumen

Durch die Bundesanstalt für Straßenwesen (BASt) wurden Bedenken hinsichtlich der Bildung und Ausgasung potentiell gesundheitsgefährdender Abbauprodukte bei der Verarbeitung des gummimodifizierten Bitumens geäußert. Laut FGSV (2003) kann es beim Erhitzen von Gummi-Bitumen-Gemischen auf über 170 °C zur Bildung und Freisetzung von Dämpfen und Aerosolen kommen [FGS03] (vgl. Kap. 6.3). Beim Einbau von Gummi-Bitumen-Gemischen traten laut [FGS03] vereinzelt Reizerscheinungen der Schleimhäute bei Arbeitern auf, für welche als Ursache die Bildung schwefelorganischer Verbindungen, als Folge der thermischen Zersetzung des Gummis, vermutet wurden. Ein analytisches Screening während einer Einbaumaßnahme hat in der Folge nicht quantifizierbare Spuren einer Emission von Schwefeldioxid und Benzothiazol festgestellt. Ferner wird auf eine Studie verwiesen (HHS 2001), welche für Gummi-Bitumen-Gemische, ebenfalls die Anwesenheit von Benzothiazol bestätigt und eine, im Vergleich zu konventionell hergestelltem Bitumen, höhere Emission von benzollöslichen Stoffen, polyzyklischen Aromaten und schwefelorganischen Verbindungen fand. An dieser Stelle bleibt jedoch offen, ob die Art und Menge der freigesetzten Stoffe für derartige Reizerscheinungen verantwortlich sind oder aber überhaupt ein grundsätzliches Gesundheitsrisiko darstellen. [FGS03] verweist ferner auf eine Studie (Azizian et al. 2003), die im Sickerwasser von gummimodifizierten Asphalt eine Mischung aus organischen und metallischen Verunreinigungen fand. Neben Benzothiazol und 2(3H)-Benzothiazolon wurden Quecksilber und Aluminium „in potenziell schädlichen Konzentrationen“ ausgelaugt. Diesbezüglich erscheint es jedoch nicht plausibel, inwiefern Quecksilber und Aluminium in Bezug zu Reifenzyklaten stehen, da keines dieser Metalle einen zur Reifenherstellung verwendeten Stoff darstellt. Diesbezüglich erscheinen die hier durchgeführten Toxizitätstests als auch die Aussagen hinsichtlich der „potenziell schädlichen Konzentrationen“ der Substanzen im Sickerwasser als irrelevant und werden an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.

Unter der Voraussetzung einer maximalen Verarbeitungstemperatur von 170 °C gibt Wilhelm (2018) an, dass nach vorliegenden Erkenntnissen, keine Unterschiede in der Exposition von Dämpfen und Aerosolen im Vergleich zu herkömmlichen Asphalten auftreten [Wil18]. Die Emissionen im Asphaltmischwerk lägen in derselben Größenordnung wie bei der Herstellung und Wiederverwendung von konventionellen Asphalten. Seit 2008 ist in Deutschland der Einbau von Gussasphalt bis maximal 230 °C zulässig. Walzasphalt, der klassische Straßenbaustoff, wird mit einer Einbautemperatur bis etwa 180 °C verarbeitet. Typische Lagertemperaturen für Asphalt liegen im Bereich von mindestens 170 °C, während und nach dem Mischvorgang können Temperaturen von bis zu 190 °C vorliegen.

Durch Modifikatoren kann eine Absenkung der Verarbeitungstemperatur von Walz- und Gussasphalt um 20 bis 40 °C ermöglicht werden [Rüh09]. Dieser temperaturabgesenkte Einbau könnte die Verarbeitung von gummimodifizierten Walzasphalt unterhalb der als kritisch beschriebenen Temperaturgrenze von 170 °C ermöglichen. Gogolin gibt Einblick in die Ergebnisse der Verwendung derartig modifizierter Bitumen zu Herstellung einer industriell genutzten Logistikfläche [Gog19]. Es wurde eine Referenzfläche hergestellt und geprüft, welche 18 % additiviertes Gummimehl im Bitumen der Deck- und Binderschicht enthielt. Durch den Einsatz von ca.

5 %¹⁴ Vestenamer im Gummimehl (entspricht 0,9 % bezogen auf den Bitumenanteil der Asphaltmischung) konnte die Einbautemperatur auf unter 170 °C abgesenkt werden. Das Asphaltmischgut ließ sich maschinell problemlos einbauen bzw. verdichten. Auffälligkeiten, wie störende Geruchsbildung oder Anhaftungen des Asphaltmaterials an Einbaugeräten oder Ladeflächen, während des Einbaus konnten nicht festgestellt werden. Die erstellte Fläche zeichnete sich durch eine hohe Verformungsbeständigkeit und Kälteflexibilität aus.

4.6.2.1 PAK-Gehalt von Straßenbelag

In Deutschland regelt die Richtlinie RuVA-StB 01 die Verwertung von Ausbauasphalt¹⁵ im Straßenbau. Dabei wird der Ausbauasphalt in Abhängigkeit seines PAK-Gehaltes¹⁶ in folgende Klassen eingeteilt:

Tabelle 20: Einteilung von Ausbauasphalt in Klassen anhand seines PAK-Gehaltes

PAK-Gehalt (16 EPA PAK)	Einstufung
Maximal 10 mg/kg	Ohne Verunreinigungen
> 10 bis ≤ 25 mg/kg	Gering verunreinigt
> 25 bis ≤ 1.000 mg/kg (und Benzo(a)pyren < 50 mg/kg)	Pechhaltiger Straßenaufbruch
≥ 1.000 mg/kg (und Benzo(a)pyren ≥ 50 mg/kg)	Gefährlicher pechhaltiger Straßenaufbruch <i>Wird als gefährlicher Abfall eingestuft</i>

In Tabelle 21 wird berechnet, welchen überschlägigen Eintrag an PAK das Altreifenrecycling im Asphalt hervorruft. Es ergibt sich ein Eintrag von überschlägig etwa einem Milligramm PAK (Summe der acht EPA PAK) in den Asphalt. Dies beträgt weniger als ein Zehntel des Grenzwertes, unterhalb dessen der Asphalt als frei von Verunreinigungen angesehen wird. Dementsprechend ist nicht anzunehmen, dass der Einsatz von Altreifenrecycling im Straßenbau zu einem nennenswerten zusätzlichen Eintrag von PAK führt.

Tabelle 21: Berechnung des Eintrags an PAK durch Altreifenrecycling

Eigenschaft	Wert
Bitumengehalt von Asphalt	5–8,5 %
Altreifenanteil im Bitumen	ca. 12 %
Altreifenanteil absolut im Asphalt	0,6–1 %
PAK-Gehalt Altreifen (16 EPA PAK, Maximum gemäß Tabelle 45, Pkw)	77,1 mg/kg
Maximaler Eintrag an PAK in Asphalt	0,46–0,77 mg/kg

¹⁴ Prozentangabe bezieht sich auf den Gummimehlanteil

¹⁵ Unter Ausbauasphalt werden mit Bitumen gebundene Mineralstoffe verstanden, die durch Aufbrechen oder Fräsen aus befestigten Schichten gewonnen wurden.

¹⁶ „Die quantitative Analyse erfolgt am Bindemittel, das zuvor gemäß DIN 1996 extrahiert wurde. Der ermittelte PAK-Gehalt ist aufgrund der vorhandenen Bindemittelmenge auf die gesamte Mischgutmasse zu beziehen.“ Arbeitskreis Straßenbauabfälle Rheinland-Pfalz (2003) [ASR03]

4.7 Runderneuerung

4.7.1 Überblick

Die Runderneuerung von Altreifen zählt zur Vorbereitung zur Wiederverwendung gemäß § 3 Abs. 24 KrWG. Im Pkw-Bereich liegt der Anteil der runderneuerter Reifen am Reifenersatzmarkt aktuell deutlich unter einem Prozent, im Lkw-Bereich bei etwa 29 % (2018, vgl. Tabelle 9).

Grundsätzlich dürfen Pkw-Reifen einmal, Lkw-Reifen bis zu dreimal runderneuert werden. Pkw-Reifen dürfen dabei nicht älter als sieben Jahre sein. Zur Runderneuerung können zwei verschiedene Verfahren eingesetzt werden: die Kalt- bzw. die Heißrunderneuerung. Zunächst werden die Reifen umfassend überprüft, wofür umfassende europäische Standards und Qualitätsvorgaben bestehen, und anschließend abgeraut. Dabei wird die Lauffläche des Reifens (Kaltrunderneuerung) bzw. die gesamte Karkasse (Heißrundern.) auf ein spezifisches Maß abgeschliffen („abgeraut“). In der Kaltrunderneuerung wird nun ein bereits vulkanisierter Laufstreifen auf die abgeraute Karkasse aufgebracht und in einem Autoklav mit dem Reifen verbunden (Vulkanisation der Binddegummischicht). Bei der Heißrunderneuerung wird ein unvulkanisiertes Material auf die Lauffläche und Seitenwände aufgetragen. Die Vulkanisation sowie die Form- und Profilgebung des Material erfolgen dann, analog der Neureifenherstellung, in einer Heizpresse. Die Pkw-Runderneuerung erfolgt heute vorwiegend durch die Heißerneuerung, für Runderneuerung von Lkw-Reifen kommen grundsätzlich beide Verfahren zum Einsatz.

Auf Grundlage der Beschlüsse 2001/507/EG und 2001/509/EG des Rates der Europäischen Union bestehen harmonisierte technische Vorschriften über die Genehmigung der Herstellung runderneuerter Luftreifen für Kraftfahrzeuge und Nutzfahrzeuge und sowie deren Anhänger (UN/ECE-Regelungen Nr. 109 und 108). Diese umfassen insbesondere spezifische Anforderungen an die Produkteigenschaften, den Produktionsprozess und die Qualitätssicherung sowie die entsprechenden Prüfmethode. In Deutschland ist das Kraftfahrtbundesamt für die Durchführung diesbezüglicher Konformitätsüberprüfungen (CoP) verantwortlich.

Hinsichtlich der Qualität von runderneuerter Reifen gibt der GTÜ an, dass sie bei der Kfz-Hauptuntersuchung nicht auffälliger als Neureifen sind [Caa15]. In diesem Zusammenhang hat die Bundesanstalt für Straßenwesen (BAS00) festgestellt, dass die Ausfallsicherheit von runderneuerter Reifen entscheidend durch die Qualität der Ausgangskarkasse bestimmt wird. In diesem Kontext empfiehlt der ADAC, runderneuerter Reifen vorrangig von einem Mitglied der Arbeitsgemeinschaft industrieller Runderneuerer (AIR) zu beziehen. Diese hätte sich auf eine fremdüberwachte Anwendung verschiedener technischer Untersuchungen geeigneter Karkassen verpflichtet, was nach Erfahrungen des ADAC gut funktioniert. „Es sind uns keine Beanstandungen bekannt.“ Michelin attestiert seinen runderneuerter Lkw-Reifen ein vergleichbares Leistungsniveau im Hinblick auf Sicherheit, Robustheit, Effizienz wie deren Neureifen. Jedoch wird seitens Michelin davon abgeraten, diese runderneuerter, sogenannten Remix-Reifen auf die erste Lenkachse von Kraftfahrzeugen zu montieren.

Der ADAC attestiert der industriellen Runderneuerung, eine bewährte Technik zu sein, für die strenge gesetzliche Vorgaben gelten [ADA20]. Obwohl sich die Qualität runderneuerter Reifen bis zum Jahr 2011 kontinuierlich besserte, werden vom ADAC seit 2011 keine runderneuerter Reifen mehr getestet. Dafür sei vor allem die damals rapide schwindende Marktbedeutung von runderneuerter Pkw-Reifen verantwortlich.

Vom ADAC wurden 2020 einige grundlegende Probleme von runderneuertem Reifen angegeben. Zum einen seien runderneuerte Reifen grundsätzlich sehr laut und es sei nicht garantiert, dass ein Satz runderneuerter Reifen auf einer identischen Karkasse aufbauen würde. Die damit verbundenen, potentiell unterschiedlichen Fahreigenschaften könnten „nicht nur bei unerfahrenen Autofahrern in Extremsituationen gefährlich werden.“

Im Zusammenhang mit den Gebrauchswerteigenschaften hat der Auto Club Europa festgestellt, dass ein getesteter runderneuerter Pkw-Reifen gegenüber Neureifen, selbst von Zweitmarken und günstigeren Reifen aus Fernost, unterlegen war [ACE20]. Insbesondere wurden Aquaplaning- und Kurvenverhalten, Gewicht und Rollwiderstand bemängelt. Weshalb allerdings ein spanischer Reifen in der Dimension 215/55 R17 gewählt wurde, die nicht zu den bedeutendsten Reifengrößen gezählt werden kann (vgl. [Pne20])¹⁷, bleibt fraglich. Der GTÜ (2015) führt weiterhin verallgemeinernd aus: „Im Grenzbereich werden runderneuerte Reifen nie deren Qualitäten hinsichtlich Kurvengeschwindigkeit, Brems-, Anfahr- und Aquaplaning-Verhalten erreichen“ [Caa15]. Der Bundesverband Reifenhandel und Vulkaniseur-Handwerk (BRV) argumentiert dagegen, dass die Qualitäts- und Sicherheitsstandards von runderneuertem Reifen hoch sind und die runderneuertem Reifen Neureifen in nichts nachstehen. Im Bereich der Lkw-Reifen stützen insbesondere die relativ hohen Runderneuerungsquoten scheinbar diese Aussage. Im Pkw-Bereich ist die Situation jedoch vermeintlich komplexer.

Grundsätzlich lassen sich die beschriebenen Leistungsdefizite runderneuerter Pkw-Reifen zunächst auf einen Mangel an verfügbarem Know-how der Runderneuerungsunternehmen im Hinblick auf die Gummimischungen sowie dem Aufbau moderner Laufflächen zurückführen. Im Pkw-Neureifenbereich wird heute verstärkt auf die sogenannte Silika-Technologie gesetzt. Dies bedeutet, dass die Gummimischungen der Reifen, anstatt Ruß als Verstärkungsfüllstoff, zunehmend Anteile von Kieselsäure (Silika) enthalten. Der Einsatz von Silika führt tendenziell zu verbesserter Traktion auf nasser Fahrbahn oder Schnee und einem geringeren Rollwiderstand. Die Entwicklung derartiger Gummimischungen ist jedoch hochgradig komplex und langwierig. Typische Entwicklungszyklen von Gummimischungen liegen in Bereich von mehreren Jahren und bedürfen umfassendem Know-how aus verschiedenen Wissensgebieten. Derartige Entwicklungen konnten von den mittelständisch geprägten Unternehmen, zumal in einer Periode kaum vorhandener Nachfrage, nicht geleistet werden. Darüber hinaus werden zunehmend auch sogenannte Multicompound-Technologien eingesetzt, bei denen die Lauffläche aus mehreren, neben- und übereinanderliegenden Gummimischungen besteht. Auch hier besteht mutmaßlich ein Defizit im Hinblick auf das Know-how derartiger Laufflächenkonstruktionen und insbesondere der zugehörigen Fertigungstechnologien bei den Runderneuerungsbetrieben.

Die beschriebenen Defizite von runderneuertem Reifen sind damit primär auf ein Wissensdefizit zurück zu führen und nicht als intrinsisches Problem der Runderneuerung per se anzusehen. Vorbehaltlich der Verfügbarkeit entsprechender Gummimischungen, etwa durch eine Belieferung entsprechender Materialqualitäten durch die Neureifenindustrie, sollten eine Vielzahl der bisherigen Defizite kompensierbar sein. Das Problem unterschiedlicher Karkassen könnte beispielsweise durch eine entsprechend aufwändigere Sortierung und Paarung der

¹⁷ Seitens des ACE wurde die Wahl des hier getesteten spanischen Reifens Insa Turbo Evolution Plus damit begründet, dass es zum Zeitpunkt des Tests der einzig verfügbare Reifen in Dimension 215/55 R17 war. Diese Dimension zählt nach Darstellung der Firma PneuHage jedoch nicht zu den 20 meistverkauften Neureifengrößen, weshalb die Wahl dieser Dimension Fragen im Hinblick auf die zugrundeliegende Motivation aufwirft.

Altreifen, zumindest teilweise, kompensiert werden können. Jedoch würde es die Runderneuerungsbranche vor zusätzliche logistische Herausforderungen stellen und die Wirtschaftlichkeit weiter senken.

4.7.2 Kennzeichnungspflicht von Reifen (Reifenlabeling)

Runderneuerte Reifen sind vom Geltungsbereich der EU-Verordnung Nr. 1222/2009 über die Kennzeichnung von Reifen in Bezug auf die Kraftstoffeffizienz und andere wesentliche Parameter bisher ausgenommen. Laut Verordnung muss jeder Neureifen eine Kennzeichnung hinsichtlich Rollwiderstand, Nasshaftung und Geräuschemissionen tragen (Reifenlabel). Die für die jeweilige Einstufung notwendigen Prüfwerte müssen für jedes Reifenmodell und -dimension gemessen werden. Runderneuerte Reifen bauen aber grundsätzlich, auch innerhalb eines spezifischen Reifenmodells und -dimension, auf verschiedenen Altreifenkarkassen auf. Hinzu kommen weitere Variationsparameter wie Karkassenalter, Laufstreifen unterschiedlicher Anbieter, diverse Profilvarianten sowie Produktionsmethoden und -parameter. Entsprechend hoch wäre in diesem Fall der Prüfaufwand, da grundsätzlich jede Kombination geprüft werden müsste. Mit Einführung der Kennzeichnungspflicht nach gegenwärtigem Stand wäre eine Rentabilität der Runderneuerung nach Branchenansicht daher nicht mehr gegeben.

Gemäß der Verordnung (EU) 2020/740 wird jedoch grundsätzlich angestrebt, die Kennzeichnungspflichten auch auf runderneuerte Reifen auszuweiten. Allerdings bestehen hier bisher noch keine geeigneten Prüfmethoden zur Messung der Leistung, bzw. sind solche noch nicht festgelegt worden. Mit dem Projekt „ReTyre“ wurden wissenschaftlich fundierte und kosteneffektive Methoden zur Klassifizierung von runderneuerten Lkw-Reifen untersucht. Ziel war unter anderem die Entwicklung eines computergestützten Simulationswerkzeuges, das Vorhersagen der Eigenschaften runderneuerter Lkw-Reifen in Bezug auf Rollwiderstand, Nasshaftung und Geräusch ermöglichen soll [ReT14] und damit den Prüfaufwand auf ein umsetzbares Maß reduzieren würde. Nach Auskunft des BRV soll zukünftig jedoch zunächst nur eine Kennzeichnung von runderneuerten Reifen der Klasse C3 (schwere Nutzfahrzeuge) eingeführt werden. Hier sollen, in den Größen von 17,5 Zoll aufwärts, etwa 10–15 Dimensionen fokussiert werden, welche etwa 95 % des Marktes abdecken. Für den Pkw-Bereich scheinen derartige Bestrebungen, sicherlich auch aufgrund der aktuell geringen Relevanz, nicht zu bestehen.

Die fehlende Möglichkeit des Reifenlabelings führt zu einer vermeintlichen Benachteiligung von runderneuerten Lkw-Reifen hinsichtlich der Förderkonditionen des De-minimis-Förderprogramms des Bundesamtes für Güterverkehr. Mangels Rollwiderstands- und Geräuschemissionswerten können runderneuerte Lkw-Reifen bei der Fördermaßnahme 1.9 des De-minimis-Programms nur bis zu 50 % bezuschusst werden, während es bei Neureifen mit entsprechender Energieeffizienzklasse bis zu 80 % sind. Der BRV misst diesem Umstand jedoch nur eine untergeordnete Bedeutung zu, da die hohen Förderquoten von 80 % für Neureifen in der Praxis nur in sehr wenigen Fällen tatsächlich zum Tragen kommen und damit kaum praktische Relevanz haben.

4.7.3 Hürden der Runderneuerung

Als Haupthürden für die Runderneuerung bzw. deren Ausweitung wurden von den Teilnehmern der Umfrage [HWS20] folgende Angaben gemacht:

- Grundsätzlich besteht ein hoher Wettbewerbs- und insbesondere Preisdruck mit Reifen-Importen aus dem außereuropäischen Ausland. In diesem Zusammenhang hat die Europäische Kommission ab November 2018 vorläufige Antidumpingzölle auf bestimmte Lkw- und Bus-Reifen für Omnibusse und Lastkraftfahrzeuge mit Ursprung in China eingeführt (Verordnung (EU) 2018/683)¹⁸. Gerade im Pkw-Bereich sei jedoch die Preisdifferenz zu günstigen Neureifen zu gering, um eine ausreichende Nachfrage zu erzeugen.
- Weiterhin erfordert die Runderneuerung hohen Aufwand zur Wareneingangskontrolle und Qualitätsbewertung der Altreifenkarkassen. Insbesondere die aufwändige Technik zur Qualitätsprüfung, beispielsweise Shearografie, Röntgenverfahren oder Nagellochdetektion, machen das Verfahren entsprechend kostenintensiv und steigern den Preisdruck weiter.
- Nach Auskunft der Firma Reifen Rigdon bedarf es insbesondere einer Steigerung des Automatisierungsgrades, um die Wettbewerbsfähigkeit der Runderneuerung zu verbessern. Der bisher relativ geringe Automatisierungsgrad führt zu einem hohen Anteil manueller Arbeit, insbesondere bei der Sortierung und Qualitätsprüfung der Altreifen.

Im Pkw-Bereich stehen einer verstärkten Runderneuerung vor allem folgende Hürden im Weg:

- Sehr großes Spektrum an Reifendimensionen (Größenvielfalt), auch herstellerübergreifend innerhalb einer spezifischen Reifengröße, was u. a. einen hohen Sortieraufwand und Investitionsaufwand für entsprechende Vulkanisationswerkzeuge nach sich zieht. Die Firma Rigdon regt an, die Maße von Neureifen sollten vereinheitlicht werden, da schon wenige Millimeter Unterschied den Aufwand deutlich erhöhen.
- Mangelnde Akzeptanz beim Verbraucher und fehlende Empfehlung durch den Handel.
- Fehlendes Know-how in Bezug auf Gummimischungen mit Silika-Technologie sowie Multicompound-Laufflächen, was sich in einem Leistungsdefizit gegenüber Neureifen niederschlägt.
- Schlechte Verfügbarkeit geeigneter Karkassen durch
 - schlechte Qualität von Karkassen, die nicht zur Runderneuerung geeignet sind. In diesem Zusammenhang wurde vermehrt gefordert, dass Karkassen von Neureifen bereits von vornherein in ihrer Konstruktion für eine Runderneuerung ausgelegt sein müssen, etwa im Hinblick auf die ertragbare Verformung und Einfederungszyklen),
 - aufwändige Sortierung der Karkassen bei vorgelagerten Akteuren, sowie vermeintlich geringe Ankaufpreise der Karkassen durch die Runderneuerungsfirmen, was einen Export der Reifen attraktiver werden lässt. Damit einhergehend eine vermeintlich geringere Sortierung der Reifen im Vergleich zu EU-Nachbarländern.

¹⁸ Verordnung (EU) 2018/683 der Kommission vom 4. Mai 2018 zur Einführung eines vorläufigen Antidumpingzolls auf die Einfuhren einer für Omnibusse und Kraftfahrzeuge für den Transport von Waren verwendeten Art bestimmter neuer oder runderneuerter Luftreifen aus Kautschuk mit einer Tragfähigkeitskennzahl von mehr als 121 mit Ursprung in der Volksrepublik China und zur Änderung der Durchführungsverordnung (EU) 2018/163

Tabelle 22 gibt einen Überblick wie hoch die Unternehmen den Anteil der grundsätzlich für eine Runderneuerung geeigneten Altreifen unter den in bei ihnen anfallenden Mengen einschätzen.

Tabelle 22: Anteil der für die Runderneuerung geeigneten Altreifen bei den Umfrageteilnehmer in [HWS20]

Firma	Reifen allgemein	Pkw-Reifen	Lkw-Reifen
Reifenhandel, -service			
Firma 5			40%
Altreifenhandel			
Ulf Claushallmann	5%		
Runderneuerung			
Firma 16			65%
Firma 17		75%	75%
Verwerter			
Reine Zerkleinerung (Shreds, Granulate Mehle)			
Firma 2	30%	40%	20%
DANNINGER OHG	5%		5%
HRV GmbH	20%	20%	10%
KARGRO GROUP		10%	50%
Firma 11	5%		5%
Zerkleinerung und Verwertung			
Firma 6	5%	5%	
MRH GmbH			45%

4.8 Herstellung von Einstreugranulaten für Kunstrasenplätze

Es existiert bis heute keine vollständige Erhebung über die Anzahl der Kunstrasenplätze in Deutschland. Nach verschiedenen Schätzungen werden jährlich rund 200 bis 250 Kunstrasenplätze in Deutschland erneuert. Zusätzlich werden jährlich rund 150 Kunstrasenplätze neu angelegt. Nachfolgend wird eine überschlägige Abschätzung des Marktes von Einstreugranulaten für Kunstrasenplätze vorgenommen:

Tabelle 23: Überschlägige Abschätzung des Marktes von Einstreugranulate

Position	Beschreibung	Wert	Mittelwert	Quelle (Wert)
1	Anzahl der Plätze	> 5.000	5.000	Siehe 6.1.2
2	Infill-Bedarf (Granulat)	3–5 kg/m ²	4 kg/m ²	Siehe 6.1.2
3	Lebensdauer	10–15 Jahre	12,5 Jahre	playground-landscape.com
4	Größe	4.050 -10.800 m ²	7.425 m ²	fussballtraining.de
5	Granulatmenge pro Platz ¹⁹	Produkt Pos. 2,4	29,7 t	
6	Granulatbedarf Neubau	150 Stk./a * Pos. 5	4,5 kt/a	
7	Granulatbedraf, Erneuerung	225 Stk./a * Pos. 5	6,7 kt/a	

¹⁹ In Abgrenzung zu den hier ermittelten Werten gibt die ECHA [ECA17] für einen typischen Fußballplatz (Florhöhe 60 mm) einen Infill-Bedarf von 110-120 Tonnen an, für Systeme mit einer stoßdämpfenden Einlage etwa 40 Tonnen.

Es wird allgemein von einem jährlichen Zuwachs von 150 Großspielfeldern ausgegangen [Lee20]. Zusammen mit Pos. 5 ergibt sich daraus ein überschlägiger jährlicher Bedarf an Granulaten für die Neuerrichtung von Kunstrasenplätzen von 4,5 kt. Unter Berücksichtigung der Mittelwerte der Literaturangaben (225 Stk./a) leitet sich ein jährlicher Bedarf von 6,7 tausend Tonnen Granulat zur Erneuerung bestehender Plätze ab, wenn ausschließlich Altreifengranulat verwendet wird. In Summe wird der Markt für Granulate für Kunstrasenplätze damit überschlägig auf 11 kt/a abgeschätzt.

Bedingt durch die öffentliche Diskussion in Bezug auf PAK-Grenzwerte und anderweitige mögliche Gesundheitsgefahren, die von Einstreugranulaten ausgehen könnten, ist der Markt bereits stark rückläufig. Einzelne Unternehmen beziffern den Auftragsrückgang im letzten Jahr auf ca. 25 %. Im Januar 2019 hat die Europäische Chemikalien Agentur [ECA20] eine weitreichende Beschränkung der bewussten Verwendung von Mikroplastik in Produkten, die in der EU bzw. im EWR in Verkehr gebracht werden, vorgeschlagen, deren Einführung jedoch noch nicht abschließend beschlossen wurde. Unter Mikroplastik werden dabei Partikel verstanden, die zwischen 0,1 und 5 Millimeter groß sind und aus einer Mischung von Polymeren und funktionellen Additiven bestehen. Die Beschränkungen sollen sich (mit spezifischen Übergangsregelungen, die die Entwicklung neuer Alternativen umfassen soll) unter anderem auch auf den Sektor der polymeren Füllmaterialien beziehen, zu denen das Einstreugranulat für Kunstrasenplätze zu rechnen ist. Aufgrund der bereits geänderten Förderrichtlinien im Sportplatzbau ist die Verwendung von ELT-Granulaten in Kunstrasenneubauten in Deutschland fast vollständig eingestellt worden.

4.9 Herstellung von Neureifen

Eine Rückführung der Rezyklate in neue Reifen ist nur eingeschränkt möglich, denn Elastomere sind ein empfindlich reagierendes Ergebnis ihrer Mischungszusammensetzung. Fremde Bestandteile führen leicht zu störenden Wechselwirkungen bei der Vernetzung der Kautschukmischungen, der sogenannten Vulkanisation, weshalb die chemische Zusammensetzung sowie der Grad an Verunreinigung und Alterung der eingesetzten Rezyklate ausschlaggebend ist. Altreifenrezyklate sind jedoch ein Vielstoffgemisch, dessen Zusammensetzung nicht genau spezifiziert werden kann. Die Vielfalt der Reifenkomponenten sowie deren hersteller- und modellspezifischer Rezepturen verwehrt eine rezeptureine Auftrennung. Auch Raumehl aus der Runderneuerung (Material das durch das Abrauen der Laufflächen entsteht) kann nicht notwendigerweise als sortenrein betrachtet werden. Die Laufflächen moderner Reifen sind heute teils aus mehreren untereinander bzw. nebeneinanderliegenden Mischungen zusammengesetzt (sog. Cap-and-Base- bzw. Multicompound-Technologie, z. B. Reifen „Aplus T706“).

Zur Rückführung in Neureifen werden priorisiert innerbetriebliche Produktionsreststoffe verwendet. In Bezug auf Altreifenrezyklate kommen darüber hinaus überwiegend Feinmehle und replastiziertes Material (sog. Reclaim) zum Einsatz. Beim Reclaim-Prozess wird das Material unter hohen thermischen und mechanischen Beanspruchungen wieder in einen kautschukartigen, bedingt fließfähigen Zustand gebracht. Dabei werden, neben den Vernetzungsstellen, auch eine Reihe von Makromolekülen gespalten, weshalb das Material grundsätzlich nicht mehr das Eigenschaftsniveau von Primärware erreichen kann. Dieser Prozess kann ggf. durch Chemikalien unterstützt werden, vordergründig mit dem Ziel, priorisiert nur die Vernetzungsstellen zu spalten. Devulkanisationsverfahren zielen schließlich auf eine möglichst selektive Spaltung der Vernetzungsstellen ab, wofür

entsprechende Chemikalien verwendet werden. Devulkanisationsverfahren haben jedoch, in Abgrenzung zu den Reclaim-Verfahren, keine wesentliche praktische Bedeutung erlangt. Dies liegt zum einen in der „Kontamination“ des Werkstoffs mit einer zusätzlichen Chemikalie und deren Reaktionsprodukten, wie auch einer ungenügenden Wirtschaftlichkeit begründet.

Die Art und Menge des zur Produktion von Neureifen eingesetzten Materials hängt, neben einer Reihe weiterer Faktoren, entscheidend vom jeweiligen Fertigungsprozess, der zugrundeliegenden Kautschukmischung sowie der Beanspruchung der jeweiligen Reifenkomponente ab. Weiterhin existiert im Gummibereich kein „Standardwerkstoff“, so dass bei der Einführung von Rezyklaten grundsätzlich jede Reifenkomponente eine Anpassung des Werkstoffsystems und der zugehörigen Verarbeitungsprozesse notwendig ist. Genauere Erkenntnisse sind kaum zu erlangen. Es wird ferner auf Kapitel 7.5 (Kautschukbasierte Matrixwerkstoffe) verwiesen.

Grundsätzlich kommen Feinmehle unterschiedlicher Art (z. B. Lkw-Lauffläche oder Ganzreifen) in verschiedenen Korngrößen (meist kleiner 200 oder 400 μm) oder Reclaim-Material zum Einsatz.

Ein besonders relevantes Material zur Rückführung in Reifen sind Raumehle von Lkw-Laufflächen, die meist aus der Runderneuerung stammen. Sie zeichnen sich durch einen besonders hohen Naturkautschukanteil aus und sind frei von Textil und Stahl. Weiterhin enthält Raumehl keinen potentiell störenden Butylkautschuk (IIR), welches bei Ganzreifenrezyklat durch den Innerliner vorhanden ist. Die anteilige Zugabe von Lkw-Laufflächenrezyklat zu einer NR-Kautschukmischung führt, in Angrenzung zu Rezyklat derselben Korngröße aus Lkw- oder Pkw-Ganzreifen, tendenziell zu den besten mechanischen Eigenschaften [HKS20].

Häufig werden Rezyklate beispielsweise für die Lauffläche oder die Seitenwand eingesetzt. Es ist jedoch davon auszugehen, dass nicht für alle gummibasierten Reifenkomponenten der Einsatz von Rezyklat möglich ist.

Der Einsatz von Rezyklat übt grundsätzlich Einfluss auf die gesamte Fertigungskette sowie die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe aus. Rezyklat führt zu einer Anhebung der Viskosität der Mischungen, was beispielsweise durch den Einsatz von Reclaim abgemildert werden kann. Die Rezyklate können, etwa durch wechselseitige Diffusion von Chemikalien, zu einer Beeinflussung der Vernetzungsreaktion führen und diese unvorteilhaft beschleunigen oder gar stören. Zuletzt können auch die mechanischen Eigenschaften, wie Abrieb, Ermüdung, Weiterreißwiderstand, Alterungsbeständigkeit usw. in systemischer Weise beeinflusst werden. Der Verfahrens- und Werkstoffoptimierung sind hier entsprechend klare Grenzen gesetzt, da sie auf vielen Einzelkompromissen beruht und die gesamte Prozesskette umfasst. Berücksichtigt man zudem, dass der größte Anteil des kumulierten Energieaufwands (ca. 96 %) im Leben eines Reifens auf die Nutzungsphase entfällt, wird leicht ersichtlich, dass bereits kleinste prozentuale Verschlechterungen, beispielsweise des Rollwiderstands, die Gesamtbilanz des Recyclings gravierend beeinträchtigen können oder sogar negativ werden lassen.

Angaben zum Recyclinganteil sind in der Literatur generell kaum zu finden:

Kleemann [Kle82, Kap. 23.1] erwähnt 5–10 phr (per hundred Rubber) Gummimehl, was etwa einem Anteil von 2–5 % in einer einzelnen Reifenkomponente entspricht. Ferner wird angegeben, dass sich der Einsatz von Gummimehl besonders in Laufflächen- und Seitenwandmischungen anbietet.

Röthemeyer [RS13, Kap. 19] nennt die Obergrenze für den Gummimehlgehalt in Reifen, unterhalb derer der Verlust an Eigenschaften akzeptabel bleibt, bei im Mittel ca. 1 bis 3 %. Es ist hier davon auszugehen, dass sich diese Angabe auf den ganzen Reifen bezieht.

Bridgestone bewirbt sein Reifenmodell „ECOPIA“ mit einem 5 prozentigen Altreifenzyklatanteil in der Laufflächenmischung.

Ein Anteil von 5 Prozent wird hier als die derzeitige Obergrenze der Beimischung von Altreifenzyklat in eine einzelne Reifenkomponente angenommen. Dementsprechend erscheint die Angabe von Röthemeyer mit 1 bis 3 % bezogen auf den gesamten Reifen (der Mittelwert des Zyklatanteils aller Einzelkomponenten) ebenfalls als relevant. Für weniger anspruchsvolle Anwendungsgebiete, etwa für Baustellenfahrzeuge, könnten jedoch im Einzelfall ggf. auch höhere Anteile realisiert werden.

Ausgehend von einer mittleren Recyclingquote von 2 % (bezogen auf den Ganzreifen), ergibt sich mit den Zahlen für den Ersatzbedarf an Reifen gemäß GVAS (514 kt für 2019, s. Tabelle 9) eine Masse von 10,3 tausend Tonnen bei der Neureifenproduktion eingesetztes Altreifenmaterial.

Es erscheint subjektiv grundsätzlich vorstellbar, dass eine Verdopplung der bisherigen Recyclingquoten im Neureifenbereich umsetzbar wäre (in der Größenordnung von 4–5 % Recyclinganteil bezogen auf den Gesamtreifen). Die damit verbundenen Investitions- und Entwicklungskosten sowie die möglichen Einbußen in der Leistungsfähigkeit von Reifen sind jedoch kaum abschätzbar. Auch das aktuelle Preisniveau von Primärrohstoffen wirkt in diesem Zusammenhang hemmend. Insgesamt ist das Potenzial des closed-loop Recyclings von Altreifen im Verhältnis zum Gesamtabfallaufkommen gering.

4.10 Devulkanisation und Reclaim

Bei Gummipulver handelt es sich um vernetzten Kautschuk und damit grundsätzlich um einen Feststoff. Bei Zugabe in eine Kautschukmischung können die Moleküle des Kautschuks und der Mehle kaum ineinander diffundieren, weshalb die Festigkeit derartiger Recyclingwerkstoffe meist negativ beeinflusst wird. Bei Zugabe zu viskosen Flüssigkeiten, wie etwa einer Kautschukmischung oder einer Thermoplastschmelze, wird außerdem die Viskosität des Gemischs oft stark erhöht und die Fließfähigkeit entsprechend verringert.

Um beispielsweise die Interdiffusion der Moleküle zu ermöglichen oder die Fließfähigkeit des Materials zu erhöhen, wird eine sogenannte Replastizierung des Gummimehls durchgeführt. Unter Replastizierung wird allgemein eine teilweise Rückführung des Materials in einen kautschukartigen (d. h. hochviskosen) Zustand verstanden. Dies kann allgemein durch thermische, mechanische oder chemische Bearbeitung des Gummis erfolgen, oder Kombinationen davon. Grundsätzlich ist das Ziel, die Vernetzungsstellen, meist Schwefelbrücken, der Makromoleküle wieder zu spalten. Allen Verfahren scheint jedoch weitestgehend gemein, dass sie kein Material erzeugen, das dem Primärrohstoff Kautschuk uneingeschränkt ebenbürtig ist, und dass die Wirtschaftlichkeit oft nicht gegeben ist.

Beim sogenannten Reclaim-Prozess (z. B. HSM-Verfahren der Watson Brown HSM GmbH) wird das Material unter hohen thermischen ($> 180\text{ °C}$) und mechanischen Beanspruchungen wieder in einen kautschukartigen

Zustand gebracht. Dabei werden, neben den Vernetzungsstellen, auch eine Reihe von Makromolekülen gespalten (Reduktion der Molmasse). Das gewonnene Material kann daher tendenziell nicht mehr das volle Eigenschaftsniveau von Primärware erreichen, eignet sich aber für eine Reihe von Anwendungsfällen. Derartige mechanische Prozesse können zusätzlich durch Chemikalien unterstützt werden, vordergründig mit dem Ziel, priorisiert nur die Vernetzungsstellen zu spalten (thermo-chemische Verfahren). Devulkanisationsverfahren zielen schließlich auf eine selektive Spaltung der Vernetzungsstellen ab, wofür entsprechende Chemikalien, bei meist erhöhten Temperaturen und mäßiger mechanischer Beanspruchung, verwendet werden.

Als effektivste Chemikalie für die Devulkanisation von Reifenmaterial hat sich bisher Diphenyldisulfid (DPDS) herausgestellt (vgl. [Sai15]). Jedoch sind derartige Verfahren bisher meist nur im Labormaßstab durchgeführt worden. Auch Erkenntnisse zur Weiterverarbeitungsfähigkeit des so hergestellten Materials, insbesondere hinsichtlich der Wechselwirkung des DPDS sowie der Edukte der chemischen Reaktion mit dem späteren Basiswerkstoff, fehlen weitestgehend. Ausgehend vom hohen Preis der Chemikalie, etwa 5,83 US-\$ pro kg zu devulkanisierenden Gummis, ist jedoch nicht von einer ausreichenden Wirtschaftlichkeit auszugehen. Aktuell erfolgt durch die TU Chemnitz eine Erforschung der Anwendbarkeit von DADS (Dialkylpolysulfid, Fa. Lanxess) durchgeführt, dessen Kosten eine ökonomische Devulkanisation in Aussicht stellen.

4.11 Pyrolyse-Ruß - recovered Carbon Black (rCB)

Im Pyrolyseverfahren entsteht unter anderem recovered Carbon Black (rCB). Die Wirtschaftlichkeit der Pyrolyse wird ganz entscheidend von der Marktfähigkeit dieses Produkts bestimmt. Durch den hohen Anteil an Störstoffen im Vergleich zu CB aus Primärrohstoffen hat rCB ohne eine weitere Aufbereitung nicht die gleiche Wirkung und kann dadurch CB nicht gänzlich ersetzen [CCB18]. Auch hinsichtlich weiterer eigenschaftsbestimmender Kriterien, wie etwa der spezifischen Oberfläche oder der Oberflächenaktivität, erscheinen rCB nicht mit den typischen Rußqualitäten, beispielsweise in der Neureifenproduktion, vergleichbar. Entsprechend kann abgeleitet werden, dass die Einsatzmöglichkeiten von rCB deutlich geringer sind und diese nicht als vollwertiger Ersatz von Industrieruß angesehen werden können. Ferner ist nicht auszuschließen, dass durch den Pyrolyseprozess zusätzliche PAK gebildet und in die Ruße eingetragen werden. Hinsichtlich der Eigenschaften derartiger Ruße bestehen in der Branche diametrale Auffassungen, die von „unbrauchbar“ bis „gut geeignet“ reichen. Nach subjektiver Auffassung des Autors sind derartige rCB kaum bis eingeschränkt für die Herstellung von Elastomeren geeignet und mehr als inaktiver Füllstoff denn als Verstärkungsfüllstoff anzusehen.

4.12 Anfall von Stahl und Textilresten

Neben den Granulaten fallen bei der Granulierung auch große Mengen an Stahl und, insbesondere bei der Verwertung von Pkw-Reifen, Textilflusen an. In Tabelle 24 und Tabelle 25 wird der mittlere Anfall von Stahl und Textil bei der Reifenverwertung berechnet. Die Berechnung erfolgt basierend auf den Mengenangaben der GAVS für 2019 (vgl. Tabelle 6).

Der mittlere Gehalt an Textilgewebe eines Pkw-Neureifens beträgt etwa 4 % (vgl. Abbildung 18). Bezogen auf einen verschlissenen Altreifen, ergibt sich damit ein rechnerischer Textilanteil von 4,4 %²⁰. Weiterhin finden sich in den Textilresten der Altreifenverwertung typischerweise etwa 34 % Gummianhaftungen (vgl. Abbildung 18). Daraus ergibt sich ein überschlägiges Aufkommen von Textilresten inklusive Anhaftungen von 5,9 % für Pkw-Reifen. Es ergibt sich zunächst ein überschlägiger Anfall von Textilflusen für Pkw von 24,2 kt (313 kt, 5,9 % Textilflusen). Der Anteil des stofflichen Recyclings (251 kt/a) an der Gesamtmenge an anfallenden Altreifen zur Entsorgung (571 kt/a) beträgt jedoch nur etwa 44 %. In Summe wird damit ein überschlägiges Aufkommen von 11,4 tausend Tonnen Textilflusen pro Jahr bei der werkstofflichen Verwertung von Pkw-Altreifen erhalten²¹. Die Rechnung für Lkw- und Lkw-Altreifen erfolgt analog.

Tabelle 24: Berechnung mittlerer Anteil von Stahl und Textil bei der Reifenverwertung

	Textilanteil			Stahlanteil			Anteil am Gesamtaufkommen
	Neureifen	Altreifen (8,4 % Abrieb)	mit Anhaftung ¹	Neureifen	Altreifen (8,4 % Abrieb)	mit Anhaftung ²	
Pkw	4 %	4,4 %	5,9 %	12 %	13,1 %	13,8 %	60,9 %
Lkw	1 %	1,1 %	1,5 %	24 %	26,2 %	27,5 %	23,4 %
Lkw	4 %	4,4 %	5,9 %	12 %	13,1 %	13,8 %	11,1 %
Gewichteter Mittelwert	3,3 %	3,6 %	4,8 %	14,9 %	16,3 %	17,2 %	

¹ Annahme 34 % Anhaftungen, ² Annahme 5 % Anhaftungen

Tabelle 25: Berechnung mittleres Aufkommen an Stahl- und Textilresten bei der Reifenverwertung

	Altreifenanfall	Rezyklierung	Textilreste inkl. Anhaftungen	Stahlreste inkl. Anhaftungen	(Stahlreste ohne Anhaftungen)
Pkw	313 kt/a	48,8 %	8,9 kt/a	21 kt/a	20 kt/a
Lkw	120 kt/a	48,8 %	0,9 kt/a	16 kt/a	15,3 kt/a
Lkw	57 kt/a	48,8 %	1,6 kt/a	3,8 kt/a	3,6 kt/a
Summe	490 kt/a	239 kt/a	11,4 kt/a	41 kt/a	39 kt

Die rechnerischen Einnahmen durch einen Verkauf des Stahlschrotts betragen in Summe 10,5 Mio. € pro Jahr (39 kt Stahlreste zu 270 €/t). Es ergeben sich im Schnitt relative Einnahmen in Höhe von 44,- € pro Tonne Altreifen durch den Stahlschrott (Pkw: 35 € (13,1 %), Lkw: 70 € (26,2 %)).

²⁰ Ausgehend von einem mittleren Abrieb von 8,5 % (vgl. Tabelle 7, Pos. 4) entspricht ein Textilanteil eines Neureifens von 4 % damit einem Textilanteil von 4,4 % im Altreifen.

²¹ Summe von 31,4 kt/a für Pkw, Lkw und Lkw, multipliziert mit der mittleren Quote der werkstofflichen Verwertung (Granulierung) von Altreifen von 44 %.

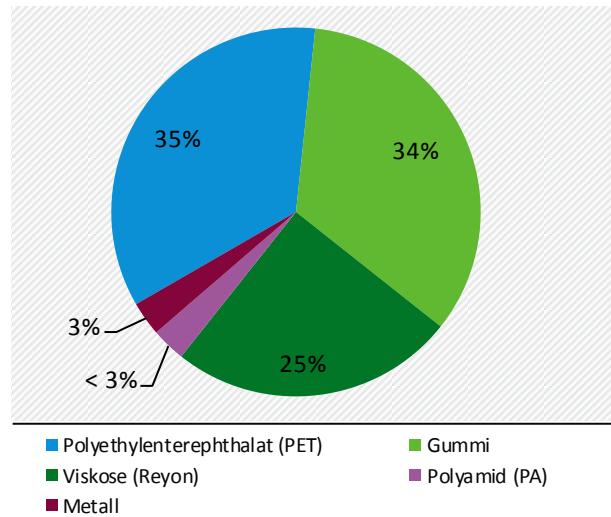


Abbildung 18: Links: typische Textilflusen, wie sie bei der Granulierung von Altreifen anfallen
Rechts: mittlere stoffliche Zusammensetzung der Textilflusen [HK19]

5 Normative und rechtliche Regelungen in Bezug auf die Marktfähigkeit

5.1 Zusammenfassung

PAK-Gehalt	<ul style="list-style-type: none"> • Überschlüssig sind 10 bis 20 % der granulatbasierten Produkte von den PAK-Regelungen betroffen • Der ermittelte PAK-Gehalt von Altreifen ist in hohem Maße abhängig vom gewählten Prüfverfahren und insbesondere der Extraktions-Methode • Der Messwert erlaubt keine unmittelbare Aussage über die Gefährdung für Mensch oder Umwelt • Grenzwerte können gegenwärtig eingehalten werden, da weniger intensive Extraktionsmethoden, etwa nach DIN ISO 18287, anwendbar sind • Die ECHA erwägt u. a. eine Absenkung der Grenzwerte sowie die Einführung strengerer Methoden der PAK-Gehaltsbestimmung. Folge: höhere gemessene Werte (vgl. Tabelle 32). Es werden jedoch auch Ausnahmeregelungen (höhere PAK-Gehaltsgrenzen) auf Grundlage von Migrationsmessungen erwogen. • Die geltenden Grenzwerte beziehen sich auf den PAK-Gehalt der Produkte, der durch Anpassung des Rezyklatgehalts variiert werden kann. Die notwendige Absenkung wäre jedoch teils sehr hoch (vgl. Tabelle 31)
Migrationsmessungen	<ul style="list-style-type: none"> • Die Einführung von PAK-Migrationsmessungen wird durch die ECHA erwogen • Messung mit 20 %igem Ethanol wird als gutes Modell eingeschätzt, um einen Eindruck über die Gesamt mengen zu erhalten, die bei Hautkontakten bioverfügbar werden • Es steht noch nicht fest, ob die Migration überhaupt und anstelle oder komplementär zur PAK-Gehaltsmessung eingeführt wird • Es wird durch die ECHA die Einführung von Ausnahmeregelungen für den PAK-Gehalt, basierend auf den Ergebnissen und einer Risikobewertung der Migrationsmessungen, erwogen. • Die Migrationswerte für PAK sind sehr gering, bei den 8 EU-PAK sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze. Entsprechend kann davon ausgegangen werden, dass entsprechende Grenzwerte für die Migration wahrscheinlich problemlos eingehalten werden können.
Emissionsmessungen	<ul style="list-style-type: none"> • Emissionsmessungen sollen laut Aussage verschiedener Verwertungsunternehmen zukünftig für die Musterverwaltungsvorschrift technische Baubestimmungen eingeführt werden. • Die Emission von relevanten Stoffen ist sehr gering und weit unterhalb relevanter Grenzwerte.
Anderes	<ul style="list-style-type: none"> • Es besteht grundsätzlich die Problemstellung, dass ein Reifen eine unüberschaubare Anzahl von Stoffen und chemischen Verbindungen enthält. Diese werden insbesondere bei hohen Temperaturen verstärkt freigesetzt. Auch die Migration von Stoffen, wie etwa Zink, ist vielfältig. Sie wird in der Literatur zwar grundsätzlich als unbedenklich eingeschätzt, besitzt jedoch ein gewisses Unsicherheitspotential in Bezug auf zukünftige Regelungen.

Nach aktuellem Stand der Forschung scheinen von Altreifenrezyklat und daraus hergestellten Erzeugnissen im Hinblick auf Migration und Emission von gesundheitsgefährdenden Stoffen keine signifikante Gefährdung für Mensch und Umwelt auszugehen. Lediglich hohe Einsatz- (80 °C) und Verarbeitungstemperaturen (ab ca. 170 °C) sollten gemieden werden, da eine verstärkte Emission von Stoffen resultiert.

Die zukünftige Situation im Bereich der Herstellung von Erzeugnissen für die Anwendung in Aufenthaltsräumen sowie für Produkte, die regelmäßig mit der Haut oder der Mundhöhle in Kontakt kommen, ist nicht vollständig absehbar. Die bisher bestehenden PAK-Gehaltsgrenzen sind in vielen Bereichen in Überarbeitung. Dabei werden die Einführung von migrations- und emissionsbasierten Messverfahren ebenso diskutiert, wie die Anpassung der bestehenden PAK-Grenzwerte und -Messverfahren. Die Einführung von verbindlichen Messverfahren zur PAK-Gehaltsbestimmung von Altreifenrezyklaten nach Vorbild der Methode nach Barrero-Moreno et al. [BSB18] würde perspektivisch höhere gemessene PAK-Gehalte ergeben, als es nach den bisher zulässigen Methoden, etwa der DIN ISO 18287, der Fall ist. Entsprechend würden einige Anwendungen entfallen oder einer signifikanten Absenkung des Rezyklatanteils bedürfen. Auch wenn sich die PAK-Regelungen nur auf einen Teilbereich dieses Marktes erstrecken, führt die allgemeine Verunsicherung auch zu einer Dämpfung auf angrenzenden Anwendungsgebieten.

Nach Stand der Wissenschaft und Forschung migrieren aus Altreifenrezyklaten nur sehr geringe Mengen an potentiell schädlichen Stoffen, wie Schwermetalle oder PAK, in Wasser oder in die Haut. Auch die Emissionen in die Luft sind sehr gering. Die gemessenen Konzentrationen liegen meist unterhalb relevanter Grenzwerte und oft sogar unterhalb der jeweiligen Bestimmungsgrenzen. Die überwiegende Zahl der Untersuchungen fokussiert dabei auf Einstreugranulate für Kunstrasen. Die Einbettung von Rezyklaten in eine Werkstoffmatrix, wie es bei der Mehrzahl von Erzeugnissen auf Altreifenbasis der Fall ist, würde das Migrations- und Emissionsraten sehr wahrscheinlich noch einmal signifikant verringern. Allgemein werden die Messergebnisse als nicht besorgniserregend bewertet. Jedoch bestehen weiterhin Defizite hinsichtlich der wissenschaftlichen Durchdringung der Korrelation zwischen PAK-Gehalt und Migration, weshalb eine abschließende Bewertung im Hinblick auf eine Anpassung der geltenden Regelungen bislang noch nicht erfolgt ist. Laut Auffassung der ECHA bedarf es einer weiterführenden Risikoanalyse.

Für die PAK-Gehaltsbestimmung in Gummi- und Kunststoffbestandteilen von Erzeugnissen existiert auf EU-Ebene bisher noch kein einheitliches, harmonisiertes Messverfahren. Gemäß Tabelle 29 und Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Bestimmung des PAK-Gehaltes in hohem Maße vom gewählten Messverfahren abhängig. In diesem Zusammenhang sollte nicht von einem absoluten PAK-Gehalt, sondern von der unter Versuchsbedingungen extrahierbare Menge an PAK gesprochen werden. Aus den gemäß Tabelle 32 ermittelten PAK-Gehalten ist daher zunächst grundsätzlich nicht darauf zu schließen, dass Produkte mit Altreifenrezyklat die Grenzwerte nach Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 nicht einhalten würden, da die Unternehmen aktuell, in gewissen Grenzen, in der Wahl des PAK-Messverfahrens frei sind.

Das JRC hat eine eigene analytische Methode entwickelt, mit der auch sehr niedrige Gehaltskonzentrationen von PAK bestimmt werden können (Annex II von Barrero-Moreno et al. [BSB18]). Die Entwicklung eines harmonisierten Verfahrens ist gegenwärtig beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) in Arbeit [EC17]. Im Hinblick auf die aktuelle wissenschaftliche Diskussion erscheint die Einführung von PAK-Gehaltsmessungen, deren Probenextraktion ähnlich intensiv sind wie die Methoden nach Grimmer oder Barrero-Moreno et al. (siehe Tabelle 27), wahrscheinlich. Damit einhergehend ist mit deutlich höheren Messwerten für den PAK-Gehalt zu rechnen, als es beispielsweise nach der Methode ISO 18287 der Fall ist (vgl. Tabelle 45 und

Tabelle 46). Entsprechend kann angenommen werden, dass die Grenzwerte von Altreifenrezyklaten potentiell nicht mehr eingehalten werden können.

Mit den Daten der PAK-Gehaltsmessungen gemäß Kapitel 6.1 liegt ein sehr umfassender und detaillierter Überblick über die Höhe und Schwankungsbreite der Gehalte einer Vielzahl von PAK-Spezies in Altreifengranulaten in Deutschland vor. Die genutzte Grimmer-Methode basiert auf einer sehr intensiven Probenextraktion, so dass grundsätzlich eine sehr hohe Extraktionsrate, insbesondere der an den Ruß gebundenen PAK, erreicht wird. Sie kann als ein ähnlich intensives Verfahren betrachtet werden, wie die Methode nach Barrero-Moreno et al. [BSB18]. Auf Basis der berechneten oberen Grenzwerte für den PAK-Gehalt wurden maximale Rezyklatgehalte in Produkten berechnet (Tabelle 32). Hieraus wird deutlich, dass granulatbasierte Produkte, die typischerweise über 90 % Altreifen enthalten, die Grenzwerte gemäß der Musterverwaltungsvorschrift technische Baubestimmungen sowie der Verordnung (EU) 1272/2013 überschreiten würden, sofern ein ähnlich aggressives Verfahren wie die Grimmer-Methode zur PAK-Gehaltsbestimmung Anwendung finden würde. Unmittelbare Folge wäre eine signifikante Absenkung des Rezyklatanteils in den Erzeugnissen. Darüber hinaus ist es außerdem Gegenstand aktueller Abwägungen, die bestehenden PAK-Gehaltsgrenzen noch weiter abzusenken. Dies würde die Situation weiter verschärfen.

Die von Barrero-Moreno et al. [BSB18] entwickelte Methode zur Messung der Migration von PAK mittels 20 %igem Ethanol als Migrationsmedium wird als ein sicherer („konservativer“) Ansatz zur Beurteilung der Migration von PAK aus Produkten in die Haut als auch in die Mundhöhle betrachtet. Es besteht jedoch noch keine abschließende Bewertung dahingehend, ob ein Migrationsgrenzwert eingeführt werden kann und ob dieser an die Stelle der PAK-Gehaltsgrenzen tritt. Es bedarf weiterführender Informationen zum Verständnis des Migrationsverhalten sowie insbesondere einer Risikobewertung.

Für die Analyse des Migrations- (Kap. 6.4.2) und Emissionsverhaltens (Kap. 6.5) wurden eigens Mischwerkstoffe auf Basis von Gummimehlen und verschiedenen Matrixwerkstoffen hergestellt und deren PAK-Gehalt sowie die Migrations- und Emissionsraten analytisch bestimmt. Das gewählte Verfahren zur Bewertung der Migration in die Haut entsprach dem Verfahren nach Barrero-Moreno et al. [BSB18]. Hinsichtlich der Summe aller 26 betrachteten PAK-Spezies wurde eine Migrationsrate von 0,06 Prozent gefunden. Diese liegen damit deutlich niedriger als der Wert von 1 %, welchen das BfR im Rahmen einer Worst-Case-Abschätzung angenommen hatte²² [BfR09]. Mangels Grenzwerten können die Ergebnisse jedoch zunächst nicht eingeordnet werden, sondern bedürfen, wie eingangs erörtert, einer weiterführenden Risikoanalyse. Die acht REACH-PAK lagen in den Migrationsmessungen alle unterhalb der Bestimmungsgrenze. Hinsichtlich der Emission konnten alle relevanten Grenzwerte mit gutem Abstand eingehalten werden. Die Ergebnisse bestätigen damit die Erkenntnisse der Literatur, dass nur sehr geringe Mengen an PAK aus den Produkten austreten.

Seitens der ECHA [ECA20] wird ferner die Möglichkeit erwogen, auf Basis von Migrationsmessungen Ausnahmeregelungen für die PAK-Gehaltsgrenzen zu erlassen. Dies erscheint im Hinblick auf die ermittelten PAK-Gehalte von Altreifen gemäß Tabelle 32 als sinnvoll, da insbesondere bei Einführung strengerer Methoden zur

²² Hierbei muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Messungen des BfR nicht uneingeschränkt mit den hier erarbeiteten Ergebnisse vergleichbar sind. So basieren die PAK-Gehaltsmessungen auf verschiedenen Methoden und die Migrationsversuche auf unterschiedlichen Eluat.

PAK-Gehaltsbestimmung wie auch der Absendung der PAK-Gehaltsgrenzen ein signifikanter Rückgang der maximalen Beimischung von Altreifenrezyklaten zu neuen Werkstoffen zu erwarten ist.

5.2 Einordnung und Geltungsbereich von Regelungen zum PAK-Gehalt

Hinsichtlich der geltenden Grenzwerte in Bezug auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) muss zwischen den Bereichen Neureifen und Sekundärprodukte, welche (anteilig) aus Altreifenrezyklaten hergestellt werden, unterschieden werden.

Seit 2010 gelten gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) PAK-Grenzwerte für die Weichmacheröle, welche zur Herstellung von Reifen verwendet werden. Neben Weichmachern ist aber vor allem der Füll- und Verstärkungstoff Ruß eine Haupteintragsquelle für PAK im Reifen, deren Gehalt auf EU-Ebene nicht geregelt ist. Es existiert damit formal kein geltender Grenzwert für den Gesamtgehalt an PAK in Reifen. Ergebnisse der Messung von Reifen nach den Regelungen gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 finden sich beispielsweise in [BLA12, ETR11a, ETR11b, MUB10, MUR11]. Sadiktsis et al. [Sad12] zeigen beispielsweise, dass der PAK-Gehalt der Laufflächen verschiedener Reifenhersteller vor 2010 sehr große Schwankungsbreiten aufwies. Die PAK-Gehaltsbestimmung der Lauffläche von verschiedenen Herstellern erbrachte PAK-Gehalte zwischen 3,79 und 85,2 mg/kg für eine Gruppe von 15 PAK-Spezies (0,27 bis 10,1 für Benzo(a)pyren).

Die zur Reifenherstellung verwendeten Rußtypen sind hoch komplex aufgebaute Festkörper, die mittels speziellen Verfahren (meist Furnace) eigens hergestellt werden. Sie werden anhand einer Vielzahl verschiedener Eigenschaften, wie z. B. Teilchengröße, -verteilung oder -struktur, gemäß ASTM-Standard D 1765 in verschiedene Typen klassifiziert, welche jeweils zur Erzielung definierter Materialeigenschaften ausschlaggebend sind. Ein typischer Reifen enthält gleichzeitig ca. 8 verschiedene Rußtypen, die gesamte Fülle an Rußtypen ist jedoch bedeutend größer. Entsprechend kann die Vielzahl der Rußtypen in der Reifenproduktion nur sehr eingeschränkt durch solche mit niedrigen PAK-Gehalten bzw. durch Alternativen wie Silika substituiert werden. Dennoch existiert am Markt eine Reihe von Niedrig-PAK-Rußtypen, beispielsweise von der Firma CABOT. Diese könnten potentiell als Substitute für Rußtypen wie ASTM N650, 683, 539, 550 (z. B. SPHERON® SO-LP), ASTM N300, 200 (VULCAN® 6-LP) oder ASTM N500, 600, 700 (SPHERON® 4000-LP) verwendet werden. In wie weit dies jedoch technisch uneingeschränkt möglich ist und ob derartige Rußtypen zur Produktion von Neureifen Anwendung finden, ist nicht bekannt. In jedem Fall werden nicht alle Ruße, insbesondere die hochverstärkenden Typen, durch Niedrig-PAK-Typen ersetzbar sein.

In Teilen der etablierten Absatzmärkte für Altreifenrezyklat wurde der Gehalt an PAK in Erzeugnissen präventiv begrenzt (EC13, DIB19). Die jeweiligen Regelungen beziehen sich dabei nicht direkt auf Altreifen, sondern auf spezifische Produktgruppen oder Anwendungsbereiche, wie z. B. Bodenbeläge, für welche das Reifenrezyklat potentiell eingesetzt wird. Je nach Anwendungsfall gelten dabei unterschiedliche Regelungen, werden unterschiedliche Typen und Gruppen von PAK-Spezies betrachtet und andere Grenzwerte gesetzt. Die hier geltenden Grenzwerte betrachten jedoch, im Unterschied zu den Neureifen, den Gesamtgehalt an PAK im Werkstoff und nicht nur jenen des Weichmachers. Entsprechend sind sowohl die Messverfahren als auch die Messergebnisse nicht mit jenen vergleichbar, die gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 [EP06] für die Reifenproduktion relevant sind.

5.3 Historische Entwicklung der PAK-Grenzwerte

Ausgehend von hohen PAK-Gehalten (Maximalgehalte von 2.000 mg PAK und 87 mg B[a]P pro kg Produkt), welche die Stiftung Warentest 2005 in Werkzeuggriffen und Kabelummantelungen nachgewiesen hatte, wurden unverbindliche Orientierungswerte für technisch unvermeidbare PAK-Gehalte von Produkten vorgeschlagen. Das Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) wurde in der Folge um die Bewertung dieser Orientierungswerte sowie des Auftretens von PAK in verbrauchernahen Produkten gebeten. [BfR09]

Der TÜV Rheinland stellte 2009 erneut erhebliche Überschreitungen der Orientierungswerte in Bedarfsgegenständen fest (Maximalwerte von mehr als 9.900 mg PAK und mehr als 500 mg B[a]P pro kg Produkt). Daher kam das BfR zu dem Schluss, das von „einer andauernden Vermarktung mangelhafter Produkte [auszugehen sei], die gesundheitlich bedenklich sind und einer guten Herstellungspraxis nicht entsprechen“ [BfR09, S. 1], „obwohl die Herstellung geringer belasteter Produkte bekanntermaßen in der Regel technisch möglich ist“ [BfR09, S. 6]. Die Hersteller sollten „die PAK-Gehalte in Produkten so weit wie möglich senken, da für einige PAK keine Schwellenwerte angegeben werden können, unterhalb derer ein Gesundheitsrisiko ausgeschlossen werden kann.“ „Um Verbraucher vor gesundheitlichen Gefahren zu schützen, [hatte das BfR darum] die Festlegung von gesetzlichen Grenzwerten für PAK und Benzo[a]pyren vor[geschlagen], deren Einhaltung eine Voraussetzung für die Verkehrsfähigkeit von verbrauchernahen Produkten mit Hautkontakt sein sollte.“

Es wurde die Auffassung vertreten, dass der PAK-Gehalt in Verbraucherprodukten so weit wie möglich minimiert werden sollte. Entsprechende Regelungen sollten auf dem ALARA-Prinzip basieren, d. h. so niedrig, wie vernünftigerweise erreichbar sein. In Übereinstimmung mit dem Vorsorgeprinzip der europäischen Umweltpolitik war der Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt eine Priorität. Eine vernünftige Begrenzung des PAK-Gehalts erschien daher zum Schutz von Mensch und Umwelt angemessen, auch wenn der endgültige wissenschaftliche Nachweis, dass solche Produkte ein tatsächliches Gesundheitsrisiko darstellen, noch nicht vollständig erbracht ist.

Das BfR kam zu dem Schluss, dass [BfR09]:

- „die Einhaltung der vorgeschlagenen Werte für Werkzeuggriffe und andere Bedarfsgegenstände mit Hautkontakt technisch möglich“ sei,
- die Orientierungswerte „aber nicht grundsätzlich auf andere Produkte und Produktgruppen übertragen werden [sollten], da die Herstellungsprozesse durchaus unterschiedlich sein können und somit sowohl niedrigere, als auch in speziellen Fällen nur höhere technisch unvermeidbare Gehalte erreichbar sind“,
- „bei der Festsetzung von Orientierungswerten neben der technischen Vermeidbarkeit auch immer die mögliche Exposition von Verbrauchern berücksichtigt werden“ sollte,
- „für die Abschätzung des Gesundheitsrisikos [...] weniger die PAK-Gehalte in einem Produkt relevant [sind], als vielmehr die Mengen, die bei Hautkontakt freigesetzt und vom Verbraucher aufgenommen werden“,
- Daher wurde vom BfR eine Expositionsabschätzung durchgeführt, die auf experimentellen Ergebnissen des TÜV für die Migration von PAK aus einem Werkzeuggriff in Schweißsimulanz basiert. Als Ergebnis schätzte

das BfR im Rahmen einer Worst-Case-Abschätzung eine Migration von 1% des gesamten PAK-Gehalts in das Schweißsimulanz.

Im Jahr 2010 wurden daher der Europäischen Kommission Grenzwerte empfohlen, deren Höhe sich an der damaligen Nachweisgrenze der Analysemethode des deutschen GS-Gütesiegels ("Geprüfte Sicherheit") orientierte (0,2 mg/kg) [BfR10].

5.4 Regelungen in Bezug auf eine Begrenzung des PAK-Gehaltes

5.4.1 Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 (Beschränkungen der Verwendung von PAK unter der REACH-Verordnung)

Die EU-Verordnung Nr. 1272/2013 gilt seit dem 27. Dezember 2015 und bezieht sich auf zugängliche Kunststoff- oder Gummiteile von Erzeugnissen. Sie begrenzt den Gehalt jedes der folgenden 8 PAK auf 1 mg/kg: Benzo[a]pyren, Benzo[e]pyren, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren und Dibenzo[a,h]anthracen. Dabei gelten diese Beschränkungen „nur für die Teile von Erzeugnissen [...], die bei normaler oder vernünftigerweise vorhersehbarer Verwendung unmittelbar, länger oder wiederholt für kurze Zeit mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle in Berührung kommen. Erzeugnisse oder deren Bestandteile, die nur kurz und selten mit der Haut oder der Mundhöhle in Berührung kommen, sollten nicht unter die Beschränkung fallen, da die darauf beruhende PAK-Exposition unbedeutend wäre.“ Die Verordnung gibt nicht vor, wie der PAK-Gehalt zu bestimmen ist. Mit dem Durchführungsbeschluss M/556 der Europäischen Kommission (2017) wurden das Europäische Komitee für Normung (CEN) und das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung (Cenelec) aufgefordert, Entwürfe für harmonisierte Normen zur analytischen Konzentrationsbestimmung zu erarbeiten.

Weiter heißt es „Bis zum 27. Dezember 2017 überprüft die Kommission die Grenzwerte gemäß den Absätzen 5 und 6 im Lichte neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse, auch über die Migration von PAK aus den darin genannten Erzeugnissen, sowie über alternative Rohstoffe und ändert diese Absätze gegebenenfalls entsprechend.“

5.4.2 Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) Ausgabe 2019/1; Amtliche Mitteilungen 2020/1 (Ausgabe: 15. Januar 2020)

Diese deutsche Verwaltungsvorschrift (MVV TB 2019/1 in der Fassung vom 15.01.2020) legt die allgemeinen Anforderungen an Bauwerke, Bauprodukte und andere Anlagen und Geräte fest [DIB19]. Kapitel 2, Unterabschnitt 2.2.2.1 definiert Grenzwerte für den PAK-Gehalt von Bauprodukten in Aufenthaltsräumen und baulich nicht davon abgetrennten Räumen. „Zu berücksichtigen sind bauliche Anlagen, Bauteile und Baustoffe mit direktem oder indirektem Kontakt zum Innenraum, das heißt auch solche Produkte, die zwar mit anderen Produkten verkleidet oder abgedeckt, aber nicht diffusionsdicht abgeschottet sind.“

„Für Produkte, die an die breite Öffentlichkeit abgegeben werden (verbrauchernahe Verwendungen) sind die Anforderungen entsprechend der REACH-Verordnung einzuhalten, hierzu zählen auch Fußbodenbeläge und

Prallwandkonstruktionen für Sporthallen und Aufenthaltsräume, auch wenn diese nur an professionelle Anwender, die diese verbauen, abgegeben werden.“ Entsprechend sind für verbrauchernahe Anwendungen die Grenzwerte gemäß Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 relevant.

„Bei Produkten nach Abschnitt 2.2.1, auch ohne direkten Kontakt zum Gebäudenutzer (z. B. Verlegeunterlagen, Trittschalldämmung unter Estrich, Bodenbeläge mit PU-Beschichtung), welche Rohstoffe mit Recyclinganteilen aus Gummi oder Rohstoffe mit Einsatz von PAK-haltigen Weichmacherölen bzw. PAK-haltigem Ruß enthalten“, wird die Summe der 16 PAK nach EPA (s. [UPB20]) auf 50 mg/kg und Benzo[a]pyren (B[a]P) als Leitsubstanz auf 5 mg/kg begrenzt. Der analytische Nachweis auf PAK erfolgt in Anlehnung an die Methode der AfPS GS 2019:01. Bis zur Veröffentlichung eines neuen europäisch harmonisierten Prüfverfahrens für PAK (Frist 31.12.2022) ist optional die GC-Methode nach DIN ISO 18287:2006-05 zulässig (Anhang 8, S. 222, Fußnote 9). Nach Auskunft eines Altreifenentsorgungsunternehmens bestehen Bestrebungen des DIBt, die PAK-Gehaltsgrenzen durch Emissionsgrenzwerte zu ersetzen.

5.4.3 GS-Spezifikation AfPS GS 2019:01 PAK

Die GS-Spezifikation definiert die Anforderungen an den PAK-Gehalt von Produkten im Rahmen der Zuerkennung des GS-Zeichens. Sie ist eine freiwillige Spezifikation, deren Einhaltung die Vergabe des GS-Zeichens (Geprüfte Sicherheit) ermöglicht.

Es werden 15 PAK-Spezies berücksichtigt. Dazu gehören neben Benzo[e]pyren und Benzo[j]fluoranthen auch die 16 EPA-PAK (vgl. [UPB20]), mit Ausnahme von Acenaphthen, Acenaphthylen und Fluoren. Für Materialien „mit kurzfristigem Hautkontakt (bis zu 30 s) bei bestimmungsgemäßer oder vorhersehbarer Verwendung“ werden gemäß Kategorie 3 b. (sonstige Verbraucherprodukte) die Grenzwerte für Naphthalin auf 10 mg/kg und die Summe von Phenanthren, Pyren, Anthracen und Fluoranthen auf 50 mg/kg festgelegt. Der Gehalt aller anderen regulierten PAK ist auf jeweils auf 1 mg/kg begrenzt. Die Summe aller 15 regulierten PAK ist auf 50 mg/kg begrenzt. Die Quantifizierung erfolgt mit Toluol-Extrakten am Gaschromatographen mit massenspezifischem Detektor (GC-MSD) in der SIM-Methode.

5.4.4 DIN EN 14041:2018-5, Elastische, textile, Laminat- und modulare mehrschichtige Bodenbeläge - Wesentliche Merkmale

Diese Europäische Norm gilt für elastische Bodenbeläge, die für die Verwendung in Innenräumen bestimmt sind. Sie bezieht sich auf die gleichen acht PAK, die in der Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 spezifiziert sind, und legt für jeden dieser PAK die gleichen Grenzwerte von 1 mg/kg fest. In Anhang E wird eine detaillierte Beschreibung für die Analyse des PAK-Gehalts durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) von Toluol-Extrakten gegeben. Die Einhaltung dieser Norm würde grundsätzlich die Vergabe eines CE-Zeichens erlauben. Diese Norm ist jedoch bisher noch nicht im Amtsblatt der Europäischen Union veröffentlicht, weshalb die CE-Kennzeichnung nach dieser Norm bisher noch nicht möglich ist.

5.4.5 Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)

Die Verordnung setzt in Eintrag 28 von Anhang XVII der REACH-Verordnung Konzentrationsgrenzen für die einzelnen REACH-8 PAK in Gemischen. Die elastischen Füllstoffe aus Rezyklat für Kunststoffrasenbeläge werden von der Europäischen Kommission und den Mitgliedsstaaten als Zubereitung (Gemisch) betrachtet (20. Sitzung der CARACAL vom 8./9.03.2016 in Brüssel) und unterliegen damit dem Eintrag 28 des Anhanges XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung) in Verbindung mit Anhang I (Tabelle 3.6.2) sowie Anhang VI Teil 3 (Tabelle 3.1) der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP-Verordnung). Die Konzentrationsgrenzen sind 1.000 mg/kg für Benzo[e]pyren, Benzo[a]anthracen, Benzo[b]fluoranthren, Benzo[j]fluoranthren, Benzo[k]fluoranthren und Chrysen (Tabelle 3.6.2) und 100 mg/kg für Benzo[a]pyren und Dibenzo[a,h]anthracen (Tabelle 3.1). Diese können mit Hilfe des Additivitätsansatzes in einen Summengrenzwert von 387 mg/kg für die Summe der REACH-8-PAK übersetzt werden [ECA19].

Zum achten September 2020 hat die Europäische Kommission einen Verordnungsentwurf veröffentlicht der vorsieht, den Grenzwert für die Summe der acht REACH-PAK in Granulat und Mulch auf 20 mg/kg abzusenken [EC20].

5.4.6 Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)

„Die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 12. Juli 1999) legt drei Werte zum Schutz der Böden vor Verunreinigungen fest: Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmewerte. Die Vorsorgewerte sollen das Entstehen schädlicher Bodenveränderungen verhindern. Bei Überschreitung von Prüfwerten liegen konkrete Anhaltspunkte für eine schädliche Bodenveränderung vor. Die Maßnahmewerte dienen dem Zweck der Gefahrenabwehr in Böden. Für PAK bestehen Werte für die Summe der 16 PAK der US-EPA und für die Einzelsubstanzen Benzo[a]pyren und Naphthalin.“ (Umweltbundesamt 2016)

„Für den Wirkungspfad Boden – Nutzpflanze gilt ein Prüfwert für Benzo[a]pyren von 1 mg/kg der Feinbodentrockenmasse (TM). Die Maßnahmewerte für Benzo[a]pyren betragen für Kinderspielflächen 2 mg/kg TM, für Wohnflächen 4 mg/kg TM, für Park- und Freizeitanlagen 10 mg/kg TM und für Industrie- und Gewerbegrundstücke 12 mg/kg TM. Als Vorsorgewerte für Benzo(a)pyren in Böden mit einem Humusgehalt > 8 Prozent gelten 1 mg/kg TM, in solchen < 8 Prozent auf 0,3 mg/kg TM.“ [UBA16]

5.4.7 EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, RL 2000/60/EG (2000))

Die EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, RL 2000/60/EG (2000)) benennt in Anhang X acht PAK, für welche durch die Mitgliedsstaaten Qualitätsnormen festzulegen sind. In Deutschland definiert die Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung - OGewV), Anlage 8, Tabelle 2 derartige Umweltqualitätsnormen. „Darüber hinaus sind die PAK als „prioritär gefährliche Stoffe“ eingestuft, für die zusätzlich eine „phasing out“ Verpflichtung besteht. Diese Stoffe sollten in die Gewässer der Gemeinschaft zu einem noch festzulegenden Zeitpunkt nicht mehr eingetragen werden“ (UBA16). Für die Einleitung von Abwasser in ein Gewässer oder das Grundwasser ist eine wasserrechtliche Erlaubnis gem. §§ 8, 9 und 10 Wasserhaushaltsgesetz (WHG) erforderlich.

5.4.8 Von Regelungen erfasste Produkt- und Anwendungsbereiche

Tabelle 26: Von den Regelungen potentiell berührte Anwendungsbereiche (nicht erschöpfend)

Regelung	Relevanz	Beispiele für betroffene Produktgruppen
Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 in Verbindung mit (EG) Nr. 2018/1513	Zugängliche Kunststoff- oder Gummiteile (Erzeugnisse) die bei normaler oder vernünftigerweise vorhersehbarer Verwendung unmittelbar, länger oder wiederholt für kurze Zeit mit der Haut oder der Mundhöhle in Berührung kommen	Griffe, Sportartikel, Antirutsch-Matten/Ladungssicherung, Möbel (z. B. Parkbänke), Kunstrasen je nach Ausführung: Bodenbeläge, Sport- und Fallschutzmatten in Verbindung mit (EG) Nr. 2018/1513 auch Schuhwaren und Kleidung
Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) Ausgabe 2019/1	Bauteile, Bausätze und Baustoffe für Aufenthaltsräume und baulich nicht davon abgetrennte Räume	Bodenbeläge, Verlegeunterlagen, Schall- und Schwingungsdämmungen, Prall- und Lärmschutzwände, Sport- und Fallschutzmatten
Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sowie EG-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)	Produkte, v. a. mit direktem Kontakt zur Umwelt, deren Eluate, etwa durch Regenwasser, in die Umwelt gelangen können.	Deich-, Bodenschutz-, Stall-, Sport- und Fallschutzmatten, Kunstrasen, Balkonplatten, (Weg-)Einfassungssysteme, Bautenschutz (in Form von Matten oder Beschichtungssystemen), Straßenbau, Bahnübergangssysteme

Die von den Regelungen des PAK-Gehaltes tangierten Anwendungsbereiche für Altreifenzyklate nehmen grundsätzlich nur einen gewissen Anteil am gesamten Markt für Sekundärprodukte ein. Genaue Zahlen sind nicht verfügbar. Der Anteil am Bereich der granulatbasierten Produkte wird auf eine Größenordnung von 10 bis 20 % abgeschätzt, wobei dieser Anteil für einzelne Unternehmen deutlich höher ausfallen könnte.

5.5 Übersicht relevanter Messverfahren bzw. Methoden zur Bestimmung des PAK-Gehaltes in Produkten bzw. Abfällen

5.5.1 Grimmer-Methode (Standard Operating Procedure (SOP) PAK-0397)

Diese analytische Methode basiert auf dem Prinzip der stabilen Isotopenverdünnung mittels GC-MS mit selektivem Ionenmonitoring (SIM-Modus) und erlaubt die Quantifizierung des PAK-Gehalts im sub-ppb-Bereich. Die Grimmer-Methode wurde im Rahmen der Arbeiten des Biochemischen Instituts für Umweltkarzinogene (BIU) für die Umweltprobenbank des Umweltbundesamtes (UBA) für verschiedene Matrices validiert und ist veröffentlicht [GJN97]. Zurzeit wird das interne Standard Operating Procedure (SOP) PAH-0397 V16062003 angewendet.

5.5.2 DIN EN 15527:2008-09

DIN EN 15527:2008-09: Charakterisierung von Abfällen - Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)

5.5.3 DIN ISO 18287:2006-05

DIN ISO 18287:2006-05: Bodenbeschaffenheit - Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) - Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS). Vorübergehend alternativ zulässig (Frist 31.12.2022) für den analytischen Nachweis auf PAK gemäß der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB 2019/1, Ausgabe: 15. Januar 2020).

5.5.4 GS-Spezifikation AfPS GS

GS-Spezifikation AfPS GS 2019:01 PAK (Stand: 15. Mai 2019), Anlage Prüfanweisung: Harmonisierte Methode zur Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Polymeren. Die Prüfanweisung ist inhaltlich deckungsgleich zur AfPS GS 2014:01PAK. Beide Spezifikationen unterscheiden sich nur hinsichtlich der betrachteten PAK-Spezies. Gegenüber der AfPS GS PAK 2014:01 sind in der AfPS GS 2019:01 die PAK-Spezies Acenaphthene, Acenaphthylene und Fluorene entfallen, so dass nur noch 15 PAK, statt bisher 18, bestimmt werden. Der analytische Nachweis auf PAK gemäß der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB 2019/1, Ausgabe: 15. Januar 2020) erfolgt in Anlehnung an diese Methode (AfPS GS 2019:01).

Barrero-Moreno et al. [BSB18]: Methode zur Bestimmung sehr niedriger Gehaltskonzentrationen von PAK in Gummi- und Kunststoffbestandteilen von Erzeugnissen.

5.5.5 Vergleich der Messverfahren

5.5.5.1 Übersicht

Die analytische Methode der einzelnen Verfahren basiert auf dem Prinzip der Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC-MS). Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich insbesondere in der Art der Extraktion der PAK aus den Proben sowie den dazu verwendeten Lösungsmitteln (vgl. Tabelle 27).

Tabelle 27: Vergleich der Messverfahren bzw. Methoden zur Bestimmung des PAK-Gehaltes

	DIN EN 15527: 2008-09		DIN ISO 18287: 2006-05	GS-Spezifikation AfPS GS 2019:01 PAK	Grimmer-Methode (SOP PAK-0397)	Barrero-Moreno et al. [BSB18], Annex 2
Probenmenge	10 bis 25 g		10 bis 25 g	500 mg	3 g	50 / 100 mg (< 1 mm)
Extraktionsmethode	Soxhlet-Extraktion	Extraktion Schütteln od. Ultraschallbehandlung	Extraktion durch Schütteln	Ultraschallbad, 60 °C	Heißextraktion (Twisselmann)	Heißextraktion (Randall)
Lösungsmittel	Gemisch (1:1) aus Aceton und a) Petrolether b) n-Hexan c) Isohexan d) Cyclohexan	a) Aceton b) Petrolether c) n-Hexan d) Isohexan e) Cyclohexan	Gemisch 1:1 aus Aceton und Petrolether	Toluol	Toluol	Toluol
Extraktionsdauer	mind. 100 Extraktionszyklen	2x 30 min	1 h (6 h) schütteln, Verfahren A (B)	1 h	8 h	3 h
Anwendungs- bzw. Bestimmungsgrenze	0,1 mg/kg		0,01 mg/kg	0,2 mg/kg	0,001 mg/kg	

5.5.5.2 Übereinstimmung zwischen PAK-Gehaltsmessung und tatsächlichem Gehalt an PAK

In Barrero-Moreno et al. [BSB18] erfolgte eine Überprüfung der Übereinstimmung zwischen dem Ergebnis der PAK-Gehaltsbestimmung, gemäß der Methode nach Tabelle 24, sowie dem rechnerischen Gesamtgehalt an PAK der jeweiligen Probe. Die Ergebnisse der Überprüfung für zwei kautschukbasierte Gummiprobe sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Barrero-Moreno et al. bewerten die Übereinstimmungen wie folgt: „Die Ergebnisse stimmen im Allgemeinen gut überein, wobei nur Benzo[a]pyren eine höhere Diskrepanz zwischen den theoretischen und den gemessenen Werten für beide NR/BR-Mischungen aufweist. Leider können diese Ergebnisse nicht für eine vollständig quantitative Richtigkeitsbewertung der Methode verwendet werden, da die vom Hersteller angegebenen Werte für den Gehalt an Ruß und destilliertem aromatischen Extrakt nur als halbquantitative Schätzungen betrachtet werden können.“

Tabelle 28: Überprüfung der Übereinstimmung zwischen Ergebnis der PAK-Gehaltsbestimmung sowie rechnerischem Gehalt an PAK der jeweiligen Probe (Barrero-Moreno et al. [BSB18])

Bei den Materialien handelt es sich um eigens für die Versuche hergestellte Gummiwerkstoffe, mit bekannter Zusammensetzung.

	NR/BR, N375, TDAE			NR/BR, N375, DAE		
	rechn. Gehalt mg/kg	Mess- wert mg/kg	Verhältnis %	rechn. Gehalt mg/kg	Mess- wert mg/kg	Verhältnis %
	Benzo[a]anthracen	0,2	0,2	100%	0,7	0,5
Chrysen	0,3	0,3	100%	2,7	2,1	78%
Benzo[b]fluoranthen	1,2	0,9	75%	2,3	2,1	91%
Benzo[k]fluoranthen	0,4	0,3	75%	0,6	0,5	83%
Benzo[j]fluoranthen	0,5	0,3	60%	0,7	0,5	71%
Benzo[e]pyren	3,6	3,2	89%	6,3	6,6	105%
Benzo[a]pyren	4,9	3,7	76%	5,5	4,7	85%
Dibenzo[a,h]anthracen	0,3	0,4	133%	0,4	0,5	125%

5.5.5.3 Vergleich der Resultate des PAK-Gehalts der verschiedenen Messverfahren bzw. -methoden

Im Folgenden wird ein Vergleich ausgesuchter Ergebnisse der Messung nach verschiedenen, oben genannten Messverfahren bzw. Methoden, ausgehend von identischem Probenmaterial, gegeben.

Die PAK-Profilanalysen am BIU Grimmer wurden analog zu der Messung in Kapitel 1.6.5 nach der sogenannten Grimmer-Methode (Standard Operating Procedure (SOP) PAK-0397) durchgeführt.

Grundlage der Messungen waren stets Pkw-Ganzreifen (Granulate mit 0,5–2 mm) von der Firma PVP Triptis GmbH. Alle Proben wurden jeweils derselben Monatsmischprobe entnommen und den verschiedenen Prüflaboren zur Messung zur Verfügung gestellt. Das Probenmaterial sowie die zugrundeliegende Probenahme und die Herstellung der Monatsmischproben war identisch zu Kapitel 1.6.5 (Pkw-Ganzreifen: PVP Triptis GmbH).

Tabelle 29: Vergleich der Ergebnisse der PAK-Messung einer identischen Probe von Granulaten aus Pkw-Ganzreifen (0,5-2 mm) für verschiedene Prüfmethode bei verschiedenen Prüflaboren [HK19]

Es handelte sich jeweils um eine identische Monatsprobe der Firma PVP Triptis GmbH (Juni 2019). Es erfolgte jeweils eine Einfachmessung der Proben. Bei den Ergebnissen der Probe des BIU Grimmer wurde zusätzlich in Klammern der Minimal- und Maximalwert aller 41 Messungen im Zeitraum 07.2017–07.2019 angegeben

Prüflabor/-institut	Messmethode	B[a]P	Σ 16 EPA-PAK
BIU Grimmer 22927 Großhansdorf	Grimmer Methode (SOP PAH-0397)	1,45 (1,45–2,5)	54,6 (51,5–77,1)
Institut Alpha 89081 Ulm-Jungigen	DIN ISO 18287:2006-05	0,1	38,3
SGS INSTITUT FRESENIUS GmbH 01109 Dresden	DIN ISO 18287:2006-05	0,8	47,1
Eurofins Umwelt Ost GmbH 07749 Jena	AfPS GS PAK 2014:01	1,4	47,7

Tabelle 30: Vergleich der Ergebnisse der PAK-Messung von fünf jeweils identischen Proben von Granulaten aus Pkw-Ganzreifen (0,5-2 mm) für verschiedene Prüfmethode bei verschiedenen Prüflaboren

Es handelte sich um fünf jeweils identische Monatsproben der Firma PVP Triptis GmbH (Februar bis Juni 2019, Anzahl der Proben je Messung: 5). Es erfolgte jeweils eine Einfachmessung der Proben. [HK19]

Prüflabor/-institut	Messmethode	B[a]P			Σ 16 EPA-PAK		
		\bar{x}	s	Min/Max	\bar{x}	s	Min/Max
BIU Grimmer 22927 Großhansdorf	Grimmer Methode (SOP PAH-0397)	1,61	0,19	1,45 / 1,9	55,06	3,39	51,1 / 60,2
SGS FRESENIUS GmbH 01109 Dresden	DIN ISO 18287:2006-05	0,72	0,08	0,6 / 0,8	39,16	5,17	36,2 / 47,1

- Der arithmetische Mittelwert \bar{x} entspricht dem empirischen Mittelwert aller Messungen.
- Die Stichprobenstandardabweichung s (empirische Standardabweichung aller Messungen) ist ein erwartungstreuer Schätzer für die Standardabweichung σ .
- Min/Max geben jeweils den Minimal- und Maximalwert aller 5 Messungen an.

5.5.6 Einflussfaktoren der PAK-Gehaltsbestimmung (Barrero-Moreno et al. [BSB18])

- Aufgrund der großen Oberfläche von Ruß hat dieser eine relativ starke Adsorptionsaffinität für PAK, wobei die Extrahierbarkeit bei hohen Temperaturen optimal wird.
- Die Wirksamkeit eines Lösungsmittels für den Extraktionsprozess ist von der Polarität und dem Siedepunkt des Lösungsmittels abhängig. Die beiden am häufigsten beschriebenen Lösungsmittel für die Extraktion von PAK in verschiedenen Matrices sind Toluol und Hexan/Cyclohexan. Hexan hat einen niedrigeren Polaritätsindex (nahe dem Polaritätsindex der hochlipophilen PAK). Sein Siedepunkt liegt jedoch etwa 40 °C niedriger als bei Toluol, weshalb Toluol als Extraktionslösungsmittel gegenüber Hexan bevorzugt wird.
- Die mit Ultraschall-Extraktion erzielten Gehalte sind je nach spezifischer PAK zwischen 10–40 % niedriger als jene, die bei der Extraktion mit der Randall-Heißextraktion erreicht werden. Dieser Unterschied scheint unabhängig vom PAK-Gehalt und von der Art des Materials zu sein, was darauf hindeutet, dass die Ultraschall-Extraktion im Vergleich zur Randall-Heißextraktion weniger effizient bzw. intensiv ist.
- Das (Randall-)Heißextraktionsverfahren stellt eine Verbesserung gegenüber der klassischen Soxhlet-Extraktionstechnik dar, da es die Extraktionszeit erheblich verkürzt. Um eine vollständige Extraktion von PAK aus Ruß mit der traditionellen Soxhlet-Extraktion zu erhalten, sind 16 Stunden (320 Zyklen) mit Toluol erforderlich. Mit der Randall-Extraktion werden die Extraktionszeiten im Vergleich zur klassischen Soxhlet-Extraktion um den Faktor 4 bis 5 verkürzt. Dies entspricht einer Gesamtextraktionszeit von 3–4 Stunden.

5.5.7 Rückschlüsse/Schlussfolgerungen

- Der ermittelte PAK-Gehalt von Altreifen ist in hohem Maße abhängig vom gewählten Prüfverfahren. Entsprechend scheint es daher plausibel anzunehmen, dass ein Messverfahren weniger den absoluten PAK-Gehalt eines Produktes bestimmt als vielmehr die unter Versuchsbedingungen extrahierbare Menge an PAK. Die ermittelten PAK-Gehalte sowie in letzter Konsequenz die Grenzwerte der verschiedenen Regelungen sind damit nur eingeschränkt vergleichbar, da verschiedene Messverfahren verwendet werden.
- Mit der Extraktionsdauer von 1h im Soxhlet-Verfahren nach DIN EN 15527:2008-09 erfolgt keine vollständige Extraktion von PAK aus Ruß.
- Für die Schüttel- bzw. Ultraschallverfahren nach DIN EN 15527:2008-09, DIN ISO 18287:2006-05 sowie AfPS GS 2019:01 PAK werden, bedingt durch die geringere Effizienz, deutlich niedrigere PAK-Gehalte erzielt als mit den Verfahren der Soxhlet- oder Heißextraktion.
- Mit dem Extraktionsverfahren nach der Grimmer-Methode ist grundsätzlich von einer, im Vergleich zu den anderen Verfahren, maximalen Extraktion der PAK auszugehen, welche, in Anbetracht der weitestgehend ähnlichen Methodik, eine näherungsweise ähnlich umfassende Extraktion von PAK erreicht, wie die Methode nach Barrero-Moreno et al.

6 Schadstoffgehalt und -freisetzung von Altreifengranulaten

6.1 PAK-Gehalt

6.1.1 Versuchsbeschreibung Messung PAK-Gehalt von Reifen der TU Chemnitz [HLP19]

Bei den nachfolgend vorgestellten Messergebnissen handelt es sich um eine zweijährige Messkampagne der TU Chemnitz, welche im Zeitraum von 07.2017–07.2019 durchgeführt wurde. Die Messungen erfolgten im Hinblick auf die Ermittlung des Gesamtgehaltes an PAK in Altreifengranulaten im Sinne der Verordnung (EU) Nr. 1272/2013, wobei jedoch eine deutlich umfangreichere Gruppe von 26 verschiedenen PAK-Spezies analysiert wurde.

Die PAK-Profilanalysen in Altreifengranulaten wurden am Biochemischen Institut für Umweltkarzinogene (BIU), Prof. Dr. Gernot-Grimmer-Stiftung nach der sogenannten Grimmer-Methode (Standard Operating Procedure SOP PAK-0397) durchgeführt. Diese analytische Methode basiert auf dem Prinzip der stabilen Isotopenverdünnung mittels GC-MS mit selektivem Ionenmonitoring (SIM-Modus) und erlaubt die Quantifizierung des PAK-Gehalts im sub-ppb-Bereich. Die Extraktion der PAK erfolgte durch Heißextraktion einer Teilprobe von 3g mit Toluol für 8 h in einem Twisselmann-Extraktor. Bei Mehrfachbestimmungen wurde stets eine separate Probenextraktion durchgeführt. Die Grimmer-Methode wurde im Rahmen der Arbeiten des BIU für die Umweltprobenbank des Umweltbundesamtes (UBA) für verschiedene Matrices validiert und ist veröffentlicht [GJN97]. Zurzeit wird die interne SOP PAH-0397 V16062003 angewendet.

Weitere Details zu Versuchsaufbau und -durchführung können dem Anhang A.1 dieses Dokuments entnommen werden.

6.1.2 Untersuchte Materialien

Es wurden drei verschiedene Arten von Reifenrezyklaten untersucht:

- a. Lkw-Ganzreifen (0,5–2 mm), Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH (MRH)
- b. Lkw-Lauffläche (Raumehl bzw. kryogen vermahlen < 400 µm), MRH
- c. Pkw-Ganzreifen (0,5-2mm), PVP Triptis GmbH

Da beide Verwerter jeweils ausschließlich Pkw- (PVP Triptis) bzw. Lkw-Reifen (MRH Mülsen) verarbeiten, kann das Material als sortenrein in Bezug auf den Reifentyp (Lkw bzw. Pkw) angesehen werden. Bei den Proben handelte es sich um Monatsmischproben, welche durch Vereinigung mehrerer Einzelproben erzeugt wurden. Das geprüfte Granulat durchlief mehrere aufeinanderfolgende Zerkleinerungs- und Zwischenlagerungsschritte. Es ist daher anzunehmen, dass das Material ausreichend gemischt ist und somit nicht nur auf einen einzelnen Reifen oder gar auf eine einzelne Komponente eines Reifens zurückzuführen ist. Daher wird das Material als quasihomogen und repräsentativ für die herstellerübergreifende Grundgesamtheit der typischerweise in Deutschland anfallenden Altreifengranulate angesehen.

6.1.3 Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung

Die Messwerte sind in Anhang A.1.3 dieses Dokuments angefügt. Die Ergebnisse für den PAK-Gehalt $w_{X,Y}$ für jede Reifensorte X und jede einzelne PAK-Spezies Y werden in Form eines Box-Plots (Abbildung 1) dargestellt.

Der Box-Plot besteht aus einem Rechteck (Box) und zwei Linien, den "Whiskern". Box und Whisker zeigen Quartile, die den gesamten Bereich aller Daten abdecken. Die Box entspricht dem Bereich der mittleren 50 % der Daten, begrenzt durch das obere und das untere Quartil. Die Linie innerhalb der Box ist der Median der Daten. Die Enden der Whisker sind das Minimum und das Maximum aller Daten.

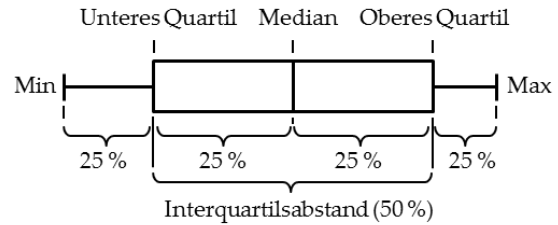


Abbildung 19: Box-Plot

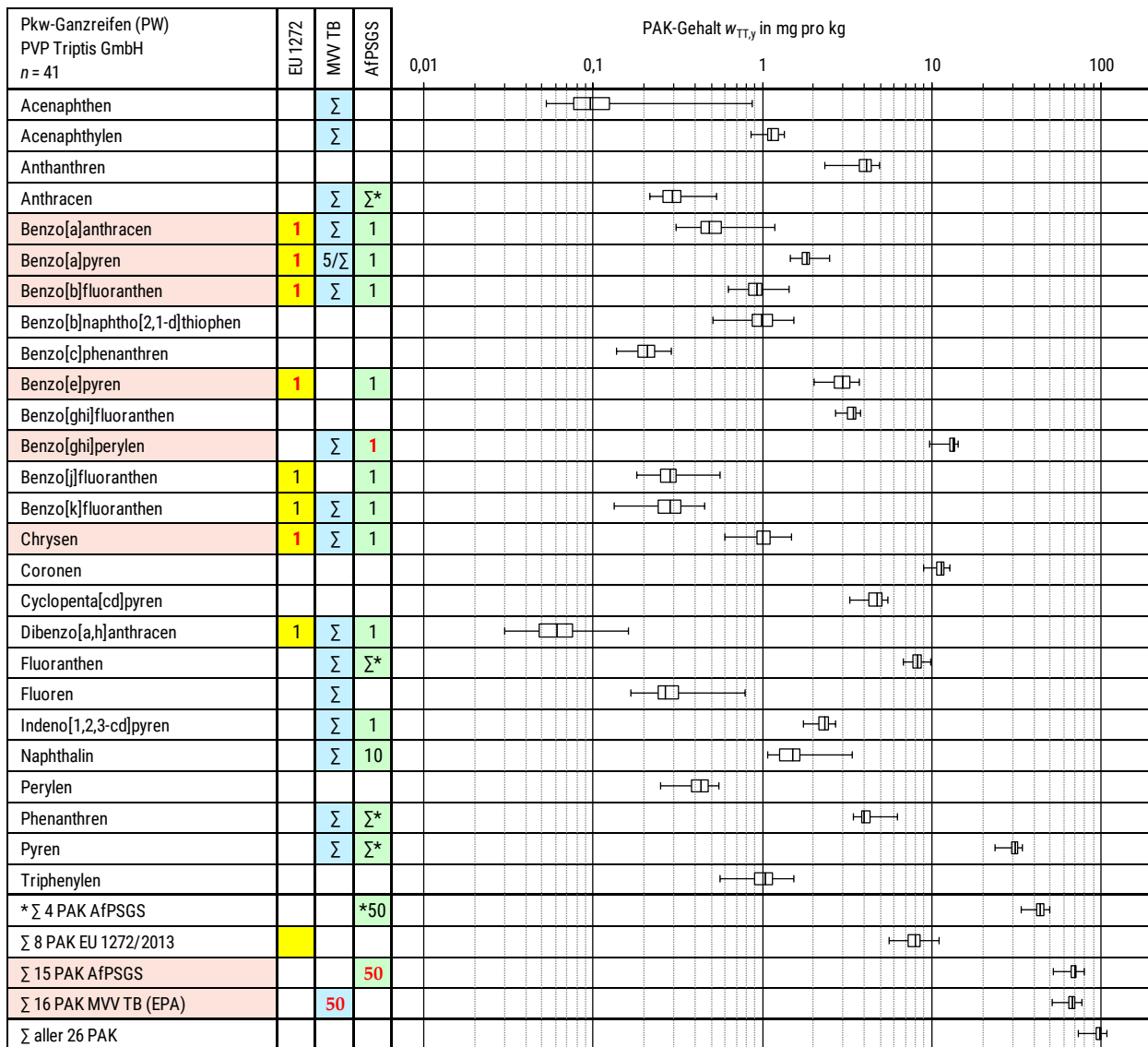


Abbildung 20: Pkw-Ganzreifengranulat – Verteilung des PAK-Gehalt über zwei Jahre [HLP19]

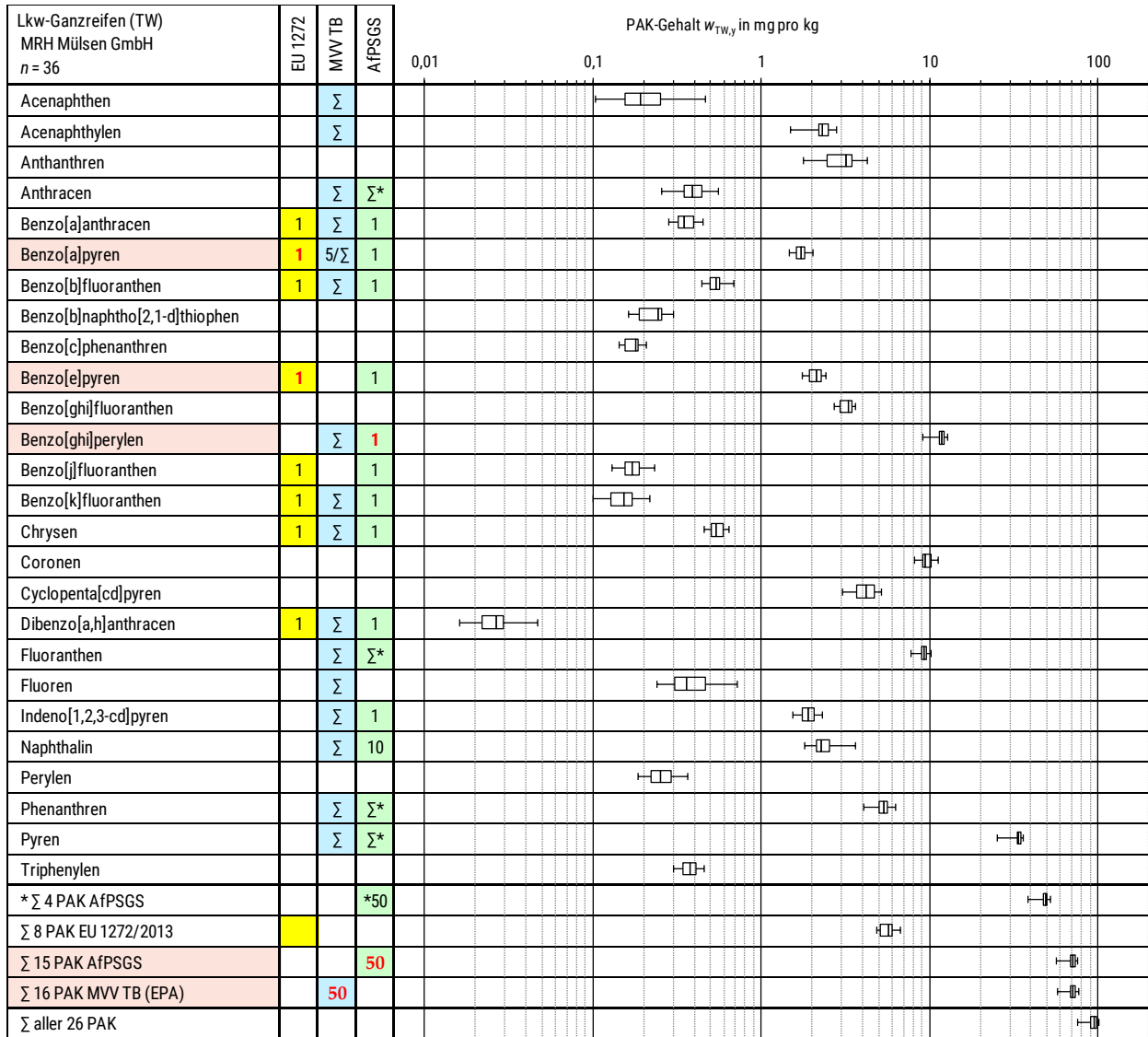


Abbildung 21: Lkw-Ganzreifengranulat – Verteilung des PAK-Gehalt über zwei Jahre [HLP19]

Lkw, Lauffläche (TT) MRH Mülsen GmbH n = 13	PAK-Gehalt $w_{TT,y}$ in mg pro kg							
	EU 1272	MVV TB	AfPSGS	0,01	0,1	1	10	100
Acenaphthen		Σ						
Acenaphthylen		Σ						
Anthanthren								
Anthracen		Σ	Σ*					
Benzo[a]anthracen	1	Σ	1					
Benzo[a]pyren	1	5/Σ	1					
Benzo[b]fluoranthren	1	Σ	1					
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen								
Benzo[c]phenanthren								
Benzo[e]pyren	1		1					
Benzo[ghi]fluoranthren								
Benzo[ghi]perylen		Σ	1					
Benzo[j]fluoranthren	1		1					
Benzo[k]fluoranthren	1	Σ	1					
Chrysen	1	Σ	1					
Coronen								
Cyclopenta[cd]pyren								
Dibenzo[a,h]anthracen	1	Σ	1					
Fluoranthren		Σ	Σ*					
Fluoren		Σ						
Indeno[1,2,3-cd]pyren		Σ	1					
Naphthalin		Σ	10					
Perylen								
Phenanthren		Σ	Σ*					
Pyren		Σ	Σ*					
Triphenylen								
* Σ 4 PAK AfPSGS			*50					
Σ 8 PAK EU 1272/2013								
Σ 15 PAK AfPSGS			50					
Σ 16 PAK MVV TB (EPA)		50						
Σ aller 26 PAK								

Abbildung 22: Lkw-Laufflächen-Feinmehl – Verteilung des PAK-Gehalts über zwei Jahre [HLP19]

Erläuterungen zu der Ergebnisdarstellung und Auswertung in Abbildung 20 bis Abbildung 22:

- Jeder Messwert einer diskreten PAK-Spezies sowie die Summenwerte in den fünf unteren Zeilen muss für sich allein betrachtet werden, da die hier angegebenen Werte nicht notwendigerweise innerhalb einer diskreten Messung gleichzeitig vorlagen. Diesbezüglich werden hier auch die Summen der diskreten PAK nicht mit den jeweiligen Summenwerten in den unteren fünf Zeilen korrespondieren. Ein Aufsummieren der einzelnen Werte diskreter PAK-Spezies würde zu falschen Ergebnissen führen. Die Summenwerte wurden für jede einzelne Messung separat berechnet und anschließend die statistischen Kennwerte aus diesen diskreten Einzelsummen abgeleitet.
- In den Spalten 2 bis 4 werden die in den jeweiligen Regularien relevanten PAK farblich gekennzeichnet und der jeweils geltende Grenzwert angegeben. Sofern ein Summenzeichen eingetragen ist, findet sich der Grenzwert für den jeweiligen Summenwert in den fünf unteren Zeilen.

6.1.4 Ableitung von Grenzwerten für den oberen PAK-Gehalt und Rezyklatgehalt von Produkten

Nachfolgend wird eine überschlägige Berechnung von **Grenzwerten für den oberen PAK-Gehalt w_G der verschiedenen PAK-Spezies** durchgeführt. Die Berechnung basiert auf der Annahme einer Normalverteilung²³ bzw. log-Normalverteilung der Messwerte der jeweiligen PAK-Spezies bzw. Summenwerte (vgl. detaillierte Ergebnisse in Anhang A.1.3). Als Erwartungswert wird der Mittelwert gemäß Tabelle 28 angenommen. Im Intervall der 2,58-fachen Standardabweichung (s) um den Erwartungswert sind bei einer Normalverteilung 99 % aller Messwerte zu finden.

$$w_G = \bar{x} + (2,575829 \cdot s)$$

Mit w_G = Grenzwert für den oberen PAK-Gehalt einer spezifischen PAK-Spezies in der jeweiligen Reifengruppe

In Tabelle 32 wird diese Rechnung analog für alle PAK-Spezies vollzogen. In Abhängigkeit des besten Ergebnisses für den p -Wert des Anderson-Darlingtests (s. Anhang A.1.3), wurde dabei entweder eine Normalverteilung oder eine log-Normalverteilung der Daten angenommen. In Einzelfällen erschien das so gewonnene Ergebnis jedoch nicht plausibel, weshalb eine Abschätzung auf Basis der Verteilung der Messwerte erfolgte.

Der **maximale Rezyklatgehalt in Produkten** kann nun jeweils durch Division des geltenden Grenzwertes w_{max} durch den ermittelten Grenzwert w_G berechnet werden. In Tabelle 31 wurden dazu exemplarisch die PAK-Spezies ausgewählt, welche die Grenzwerte der jeweiligen Regelungen am höchsten überschritten. Sowohl für Lkw als auch Pkw-Reifen war dies Benzo[e]pyren für die Verordnung (EU)1272/2013 sowie die Summe der 16 EPA-PAK für die Musterverwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen.

Tabelle 31: Exemplarische Berechnung des maximalen Rezyklatgehalts von Produkten

	Geltender Grenzwert w_{max}		Arithm. Mittelwert \bar{x}	Standardabweichung s	absoluter Fehler e	Grenzwert w_G	Maximaler Rezyklatgehalt w_{max} / w_G
	EU1272/2013 mg/kg	MVV TB 2019/1 mg/kg					
Pkw, Ganzreifen (n = 41)							
Benzo[e]pyren	1		2,96	0,43	± 0,14	4,07 ²⁴	24,6 %
∑ 16 PAK (EPA)		50	66,2	5,57	± 1,76	80,56 ²⁵	62,1 %
Lkw, Ganzreifen (n = 36)							
Benzo[e]pyren	1		2,10	0,20	± 0,07	2,63 ²⁴	38,2 %
∑ 16 PAK (EPA)		50	69,9	5,78	± 1,95	80 ²⁶	62,5 %

²³ Die Datenbasis lässt jedoch grundsätzlich noch keine gesicherten Rückschlüsse auf das Vorliegen einer Normalverteilung zu.

²⁴ Der p -Wert des Anderson-Darling-Tests, welcher mit den Messwerten durchgeführt wurde, beträgt für B[e]P 0,322 (Pkw) bzw. 0,07 (Lkw). Eine Normalverteilung ist damit nicht auszuschließen.

²⁵ Basierend auf dem Anderson-Darling-Test, welcher mit den Messwerten durchgeführt wurde, ist eine Standardnormalverteilung der Daten für ∑ 16 PAK (EPA) auszuschließen (p -Wert = 0,0028). Der resultierende Grenzwert erscheint, in Anbetracht des Maximalwertes aller Messungen (s. Tabelle 2), allerdings relevant.

²⁶ Basierend auf dem Anderson-Darling-Test ist eine Standardnormalverteilung der Daten für ∑ 16 PAK (EPA) auszuschließen (p -Wert = 0). Der Grenzwert wurde, basierend auf der Verteilung der Messwerte abgeschätzt.

Tabelle 32: Berechnete Grenzwerte für den oberen PAK-Gehalt in mg/kg

PAK-Spezies	Grenzwert lt. Regelung	Pkw, Ganzreifen (n=41)			Lkw, Ganzreifen (n=36)		
		Maximalwert aller Messungen	Grenzwert für den oberen PAK-Gehalt w_G	Anmerkung	Maximalwert aller Messungen	Grenzwert für den oberen PAK-Gehalt w_G	Anmerkung
Verordnung EU 1272/2013							
Benzo[a]anthracen	1	1,18	0,97	1	0,45	0,50	1
Benzo[a]pyren	1	2,50	2,50	4	2,04	2,09	2
Benzo[b]fluoranthen	1	1,44	1,34	2	0,69	0,70	1
Benzo[e]pyren	1	3,74	4,07	2	2,43	2,50	4
Benzo[j]fluoranthen	1	0,56	0,49	1	0,23	0,24	1
Benzo[k]fluoranthen	1	0,46	0,45	2	0,22	0,23	2
Chrysen	1	1,49	1,52	2	0,64	0,69	1
Dibenzo[a,h]anthracen	1	0,16	0,16	1	0,05	0,05	1
Σ 8 PAK EU 1272/2013		11,1	10,9 (11,5)	2 (5)	6,71	6,92 (7,0)	3 (5)
MVV TB							
Acenaphthen	Σ	0,87	0,90	4	0,46	0,49	1
Acenaphthylen	Σ	1,35	1,45	2	2,82	3,03	3
Anthracen	Σ	0,54	0,50	1	0,56	0,57	2
Benzo[a]anthracen	Σ	1,18	0,97	1	0,45	0,50	1
Benzo[a]pyren	5/Σ	2,50	2,50	4	2,04	2,09	2
Benzo[b]fluoranthen	Σ	1,44	1,34	2	0,69	0,70	1
Benzo[ghi]perylen	Σ	14,3	15,0	4	12,7	13,5	4
Benzo[k]fluoranthen	Σ	0,46	0,45	2	0,22	0,23	2
Chrysen	Σ	1,49	1,52	2	0,64	0,69	1
Dibenzo[a,h]anthracen	Σ	0,16	0,16	1	0,05	0,05	1
Fluoranthen	Σ	9,94	10,2	1	10,2	10,8	3
Indeno[1,2,3-cd]pyren	Σ	2,69	2,87	2	2,32	2,47	1
Naphthalen	Σ	3,39	3,40	4	3,64	3,75	4
Phenanthren	Σ	6,29	6,30	4	6,29	6,47	2
Pyren	Σ	34,1	37,5	3	36,1	41,3	3
Σ 16 PAK MVV TB (EPA)	50	77,10	80,6 (85,1)	3 (5)	77,01	80,0 (86,7)	4 (5)

Anmerkung Tabelle 32	Berechnung des Grenzwertes erfolgte
1	Unter der Annahme einer log-Normalverteilung der Messwerte
2	Unter der Annahme einer Normalverteilung & eine Normalverteilung ist laut p -Wert nicht auszuschließen
3	Unter der Annahme einer Normalverteilung & eine Normalverteilung ist laut dem Ergebnis des Anderson-Darling-Tests (p -Wert) auszuschließen bzw. sehr unwahrscheinlich
4	Durch Abschätzung, basierend auf der vorliegenden Verteilung der Messwerte
5	Summe der Grenzwerte der Einzelspezies. Dient hier als Vergleichswert ohne direkte Relevanz.
Rot	Kritische Werte, welche die bestehenden Grenzwerte überschreiten, sind in Rot dargestellt.

6.2 Austrag von Stoffen bei der Granulierung von Altreifen

Das aus einer Reifenschredderanlage abfließende Abwasser (Niederschlagswasser und Wasser, das zum Befeuchten der Anlage verwendet wird) wurde auf abwassertypische Parameter (PAK, Schwermetalle etc.) untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 zusammengefasst und relevanten Grenzwerten gegenübergestellt. Wie zu erkennen, kann der überwiegende Teil der Stofffrachten durch Filtrierung (zentrifugiert) abgetrennt werden und liegt entsprechend als Feststoff, bzw. an diese gebunden, im Abwasser vor.

Eine Hälfte der Probe 1 wurde gefiltert (zentrifugiert) und der Überstand anschließend mit n-Hexan extrahiert und mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) auf GC-gängige Substanzen (Screening) und auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) untersucht. Die andere Hälfte der Probe wurde nicht zentrifugiert und analog ebenfalls mit GC-MS untersucht. Für die Elementanalytik wurden die Proben mit Salpetersäure gemäß DIN EN ISO 15587-2:2002-07 aufgeschlossen und mittels ICP-MS (Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle) gemäß DIN EN ISO 17294-2:2007-02 (E29) analysiert. Die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) erfolgte nach DIN EN 1484:1997-08.

Tabelle 33: Analyse des PAK-Gehalts von Abwasser einer Reifenschredderanlage (Niederschlagswasser und Wasser, das zum Befeuchten verwendet wird), n. n. – nicht nachweisbar

	Probe 1		Probe 2	Grenzwert		
	zentrifugiert µg/l	unfiltriert µg/l	unfiltriert µg/l	µg/l	Quelle	
Naphthalin	<0,4	<0,4	0,032			
2-Methylnaphthalin	n.n.	<0,4	0,022			
1-Methylnaphthalin	n.n.	<0,4	0,025			
Acenaphthylen	< 0,4	0,49	0,068			
Acenaphthen	n.n.	n.n.	0,03			
Fluoren	< 0,4	n.n.	0,031			
Phenanthren	n.n.	0,6	0,26			
Anthracen	n.n.	< 0,4	0,05			
Fluoranthren	< 0,4	0,92	0,61			
Pyren	< 0,4	2	1,3			
Benzo(a)anthracen	n.n.	n.n.	0,11			
Chrysen	n.n.	n.n.	0,27			
Benzo(b)fluoranthren	n.n.	n.n.	0,082	0,017	OGewV	Anlage 8
Benzo(k)fluoranthren	n.n.	n.n.	0,072	0,017	OGewV	Anlage 8
Benzo(a)pyren	n.n.	n.n.	0,036	0,00017	OGewV	Anlage 6
				0,27	OGewV	Anlage 8
Indeno(1,2,3-cd)pyren	n.n.	n.n.	0,022			
Dibenz(ah)anthracen	n.n.	n.n.	< 0,005			
Benzo(ghi)perylen	n.n.	n.n.	0,1		OGewV	Anlage 8
Gesamt	0	4,01	3,12	50	AbwV	A 26 (Steinkohle)
Bestimmungsgrenze	0,4 µg/l	0,4 µg/l	0,005 µg/l			

Tabelle 34: Abwassertypische Parameter einer Wasserprobe einer Reifenschredderanlage

Abk.	Element	Probe 1		Probe 2	Grenzwert µg/l	Quelle	
		filtriert µg/l	nicht filtriert µg/l	nicht filtriert µg/l			
Ag	Silber	< 0,005	0,508	0,26	0,02 ^a	OGewV	Anlage 6
Al	Aluminium	228	19.789	4.830	3000	AbwV	A 27, C: Abfälle
As	Arsen	0,684	13,7	3,9	100	AbwV	A 27, D: Abfälle
B	Bor	345	373	138			
Ba	Barium	63,6	912	81			
Be	Beryllium	< 0,05	1,18	< 0,5			
Bi	Bismut	0,0823	8,9	0,72			
Ca	Calcium			66.300			
Cd	Cadmium	0,0428	3,67	0,53	200 0,08-0,25 (0,2)	AbwV OGewV	A 27, D: Abfälle Anlage 8
Ce	Cer	0,442	42,8	5,2			
Co	Cobalt	3,37	30,7	5,8			
Cr	Chrom	5,1	184	18	500	AbwV	A 27, D: Abfälle
Cs	Cäsium	0,0646	4,51	0,75			
Cu	Kupfer	10,8	702	122	500	AbwV	A 27, D: Abfälle
Fe	Eisen			9.310	3000	AbwV	A 27, C: Abfälle
K	Kalium			16.700			
La	Lanthan	0,22	21,2	2,5			
Li	Lithium	29,6	53	39			
Mg	Magnesium			18.700			
Mn	Mangan			596			
Mo	Molybdän	3,79	28,9	3,3			
Na	Natrium			18.900			
Nb	Niob	0,066	3,78	0,49			
Ni	Nickel	8,74	66,9	19	1000	AbwV	A 27, D: Abfälle
Pb	Blei	31,6	1391	32	500	AbwV	A 27, D: Abfälle
Rb	Rubidium	11,4	70,4	26			
Sb	Antimon	1,79	14	2,9			
Se	Selen	3,8	< 10	< 10	3 ^a	OGewV	Anlage 6
Sn	Zinn	0,538	33,3	< 5			
Sr	Strontium	157	238	210			
Te	Tellur	< 0,1	< 1	< 1			
Th	Thorium	0,0517	9,11	1,3			
Ti	Titan	8,67	491	99			
Tl	Thallium	< 0,05	< 0,5	< 0,5	0,2	OGewV	Anlage 6
U	Uran	0,42	3,01	1,1			
V	Vanadium	0,779	43,6	8,9			
W	Wolfram	0,268	6,18	0,66			
Y	Yttrium	0,222	12,7	1,8			
Zn	Zink	1.420	17.090	1.920	2000	AbwV	A 27, D: Abfälle
TOC	Organisch gebundener Kohlenstoff			98 mg/l	70 mg/l	AbwV	Anhang 13, Holzspanplatten

a Bezieht sich auf die gelöste Konzentration, d. h. die gelöste Phase einer Wasserprobe, die durch Filtration durch einen 0,45 µm-Filter oder eine gleichwertige Vorbehandlung gewonnen wird.

b Werden Schwebstoffe mittels Durchlaufzentrifuge entnommen, beziehen sich die Umweltqualitätsnormen auf die Gesamtprobe. Werden Sedimente und Schwebstoffe mittels Absetzbecken oder Sammelkästen entnommen, beziehen sich die Umweltqualitätsnormen 1. bei Metallen auf die Fraktion kleiner als 63 µm, 2. bei organischen Stoffen auf die Fraktion kleiner als 2 mm.

Die Befunde von Sedimentproben können hinsichtlich der organischen Stoffe nur dann zur Bewertung herangezogen werden, wenn die Sedimentproben einen Feinkornanteil < 63 µm von größer als 50 % aufweisen.

Im Übrigen beziehen sich Umweltqualitätsnormen für Schwebstoffe und Sedimente auf die Trockensubstanz.

6.3 Thermisch und mechanisch induzierte Freisetzung von Stoffen aus Altreifen

Bei der Zerkleinerung von Altreifen sowie der Verarbeitung der Rezyklate, etwa durch Compoundierung mit Thermoplasten, wird der Gummi teils hohen Verformungen und thermischer Beanspruchung ausgesetzt. Dies kann grundsätzlich einen Austrag von Stoffen zur Folge haben. Zum einen enthalten Reifen Alterungs- und Ozonschutzmittel, die teilweise gezielt durch Verformung an die Produktoberfläche ausgetragen werden sollen (vgl. Abbildung 23). Hier ist grundsätzlich davon auszugehen, dass diese Stoffe auch durch die Verformungsbeanspruchungen, beispielsweise bei der Zerkleinerung, freigesetzt werden.



Abbildung 23: Durch Verformung ausgetretene Alterungsschutzmittel eines Reifens

Des Weiteren beginnen Altreifenrezyklate unter thermischer Beanspruchung ab etwa 100 °C verstärkt Stoffe zu emittieren. Der maximale Einsatztemperaturbereich von Natur- und SBR-Kautschuk beträgt etwa 80 °C (kurzzeitig bis zu 100 °C). Oberhalb dieser Temperaturen kommt es zu einer Degradation des Werkstoffs und einer Freisetzung von flüchtigen Stoffen aus dem Altreifenrezyklat, etwa von Weichmachern, Alterungsschutzmitteln und einer Fülle weiterer chemischer Verbindungen.

Das temperaturabhängige Freisetzungspotenzial von flüchtigen Stoffen aus Altreifenrezyklat wurde mittels statischer Dampfraumgaschromatographie untersucht (Abbildung 24). Kryogen vermahlener Lkw-Ganzreifen mit einer Größe von 200–400 µm wurde in einer Stickstoffatmosphäre auf Temperaturen zwischen 80–300 °C erwärmt und die Konzentration flüchtiger Stoffe im Dampfraum quantifiziert. Die Freisetzung von Stoffen beginnt ab etwa 80 bis 90 °C und steigt zunächst näherungsweise linear mit der Temperatur (vgl. Abbildung 24). Ab circa 180 °C steigt die Freisetzung dann näherungsweise exponentiell mit der Temperatur an. Die Dauereinsatztemperatur von Werkstoffen mit Altreifenrezyklat sollte daher eine Temperatur von 80 °C nicht überschreiten, die Verarbeitung sollte unterhalb von 180 °C, besser unter 100 °C, erfolgen.

Während bei 100°C die Zahl der gefundenen Komponenten noch überschaubar ist, wächst die Zahl der flüchtigen Verbindungen mit zunehmender Temperatur deutlich an. Es werden Verbindungen mit 1–3 Kohlenstoffatomen, zahlreiche Verbindungen mit 4–6 Kohlenstoffatomen, sowie weitere Komponenten mit 6 und mehr als 6 Kohlenstoffatomen festgestellt. Bei niedrigen Temperaturen wurden in der Gasphase nahezu ausschließlich Komponenten C1–C4, sowie Methylisobutylketon, Xylol, Cyclohexanon und Benzothiazol gefunden. Während C1–C4, Toluol und Xylol auch bei höheren Temperaturen noch charakteristisch sind, verschwinden die anderen genannten Verbindungen nach und nach und es wird eine Vielzahl nicht näher zugeordneter Komponenten freigesetzt.

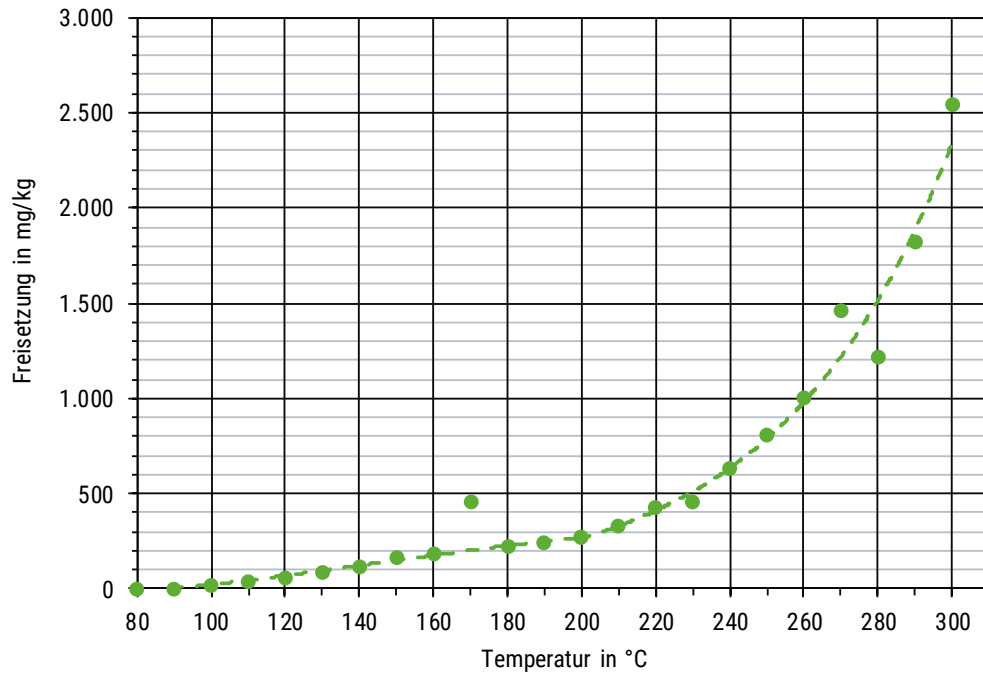


Abbildung 24: Freisetzung von Stoffen unter Stickstoffatmosphäre i. A. d. Temperatur [HK19]

Begleitend wurde der Dampf des Altreifenmehls bei ausgewählten Temperaturen mittels gaschromatographischer Verfahren untersucht und die enthaltenen organischen Komponenten spezifiziert (vgl. Tabelle 35 und Anhang A.2 dieses Dokuments). Es zeigte sich, dass die freigesetzten organischen Verbindungen hauptsächlich aus Ketonen, aromatischen Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen heterozyklischen Verbindungen bestehen. Daneben wurden aber auch einige schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen gefunden. Die mit Hilfe der Thermodesorptions-GCMS erhaltenen Q1MS-Chromatogramme wurden durch einfachen Datenbankabgleich (NIST2014) qualitativ und quantitativ charakterisiert. Die detaillierten Ergebnisse sind in Anhang A.2 dieses Dokuments enthalten.

Tabelle 35: Zusammensetzung des organischen Anteils des Dampfraums über Altreifenmehl [HK19]

Dampfraum-Temperatur Anzahl der ermittelten Stoffe (Z) Verbindungsklasse	140 °C		180 °C	
	Anzahl Z	Anteil in Gew. %	Anzahl Z	Anteil in Gew. %
Ketone	23	46,2	61	25,9
Aromaten	10	19,6	32	20
O-Heterozyklen	18	12,2	33	11,9
Alkohole	11	5,6	21	0,9
Olefine	16	5,4	37	9,9
Carbonsäureester	16	3,9	33	3,7
Aldehyde	6	2,8	18	10,3
S-Verbindungen	17	2,8	18	0,8
N-Verbindungen	16	0,6	27	3,3
Naphthene	8	0,4	26	7,8
Carbonsäuren	6	0,2	15	2
N-Heterozyklen	8	0,2	5	0,3
n/i-Paraffine	3	<0,1	18	2,4
Sonstige	4	<0,1	12	0,2
S-Heterozyklen	0	0	9	0,8

6.4 Migration aus Altreifenmaterialien

6.4.1 Überblick und Relevanz

Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH-Verordnung), Nummer 50, Spalte 2, Abs. 8²⁷ stellt klar, dass es weiterführender wissenschaftlicher Erkenntnisse über die Migration von PAK aus Erzeugnissen bedarf, um die diesbezüglichen Regelungen an die tatsächlichen Gefährdungspotentiale anzupassen. In diesem Zusammenhang hatte das BfR 2009 bereits festgestellt, dass „für die Abschätzung des Gesundheitsrisikos [...] weniger die PAK-Gehalte in einem Produkt relevant [sind], als vielmehr die Mengen, die bei Hautkontakt freigesetzt und vom Verbraucher aufgenommen werden“ [BfR09].

Bartsch et al. [BHV16] kommen zu dem Ergebnis, dass Untersuchungen der Migration von PAK mit einem 20 %igen Ethanol/Wasser-Gemisch bei 37°C in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den ex vivo²⁸ in echter menschlicher Haut gemessenen Migrationswerten, die mit der Franz-Zelle durchgeführt wurden, waren. Als Schlussfolgerung wird die Verwendung von 20 % Ethanol bei 37 °C als ein gutes Modell eingeschätzt, um einen Eindruck über die Gesamtmengen zu erhalten, die bei Hautkontakten bioverfügbar werden könnten. „In Bezug auf die B[a]P-Migration erwies sich die Prüfung von 20 %igem Ethanol bei 37 °C als ein noch besseres Vorhersagemodell als andere gebräuchliche Hautmodelle, die in der Franz-Zell-Kammer (EpiDerm™, Strat-M™ oder Schweinehaut) anwendbar sind.“²⁹ [BHV16]

„Im Mai 2016 unterzeichneten die GD GFS 30 und die GD GROW 31 eine Verwaltungsvereinbarung (AA 34003), die als das STANPAHs-Projekt³² bekannt ist. Das Hauptziel bestand für die GFS darin, wissenschaftliche Unterstützung bei der Umsetzung und möglichen Änderung der Beschränkung für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe zu leisten, insbesondere in Bezug auf die Absätze 5 und 6 des Eintrags 50 des Anhangs XVII der REACH-Verordnung. Die Hauptziele des Projekts waren: a) ein besseres Verständnis des Migrationsverhaltens bestimmter PAK³³ in Kunststoff- und Gummibestandteilen von Erzeugnissen und b) die Entwicklung einer zuverlässigen Methodik zur Bestimmung der PAK-Migration aus diesen Matrizen unter Bedingungen, die den Hautkontakt (einschließlich der Mundhöhle) bestmöglich simulieren.“³⁴

Barrero-Moreno et al. [BSB18] stellt die Ergebnisse der durchgeführten experimentellen Studien und die Erfolge bei der Erreichung dieser Ziele vor. Sie kommen zu folgenden Erkenntnissen:

²⁷ „Bis zum 27. Dezember 2017 überprüft die Kommission die Grenzwerte gemäß den Absätzen 5 und 6 im Lichte neuer wissenschaftlicher Erkenntnisse, auch über die Migration von PAK aus den darin genannten Erzeugnissen, sowie über alternative Rohstoffe und ändert diese Absätze gegebenenfalls entsprechend.“

²⁸ „Der Begriff ex vivo bedeutet aus dem Lebenden und charakterisiert Reaktionen bzw. Abläufe, bei denen aus dem Organismus entnommene, lebende Gewebe (z.B. Eizellen, Transplantate) isoliert unter Laborbedingungen getestet bzw. manipuliert werden.“ (flexikon.doccheck.com 2020)

²⁹ Eigene Übersetzung aus dem englischen Originaltext

³⁰ Generaldirektion Gemeinsame Forschungsstelle (GD GFS)

³¹ Generaldirektion Binnenmarkt, Industrie, Unternehmertum und KMU (GD GROW)

³² Scientific and technical support on the possible risks related to the use of materials derived from the recycling of used tyres in synthetic sports grounds and similar uses

³³ Bei den betrachteten acht „Ziel-PAK“ handelt es sich um die PAK nach Verordnung (EU) Nr. 1272/2013

³⁴ Eigene Übersetzung aus dem englischen Originaltext (Barrero-Moreno et al. [BSB18])

- Die Verwendung von 20% Ethanol als Simulanz zeigt eine gute Übereinstimmung mit ex vivo-Tests an menschlicher Haut, die mit der Franz-Zelle durchgeführt wurden. „Die Verwendung von 20 %igem Ethanol als Migrationsmedium wurde aufgrund der oben erwähnten Korrelationen und der Einfachheit und der geringeren experimentellen Kosten, die mit der Verwendung von 20 %igem Ethanol verbunden sind, weiter in Richtung Validierung und Standardisierung erwogen.“³⁴
- „Die Präzision innerhalb des Labors, ausgedrückt als relative Standardabweichung für die Wiederholbarkeit (RSDr %), variierte zwischen 7 und 23%, und die Präzision zwischen den Labors, ausgedrückt als relative Standardabweichung für die Reproduzierbarkeit. (RSDR %) reichte von 28 bis 113 %. [...] Eine ähnliche Variabilität wurde in einer kürzlich in Deutschland unter Beteiligung von neun Laboratorien durchgeführten Studie über die Migration von PAK aus Gummimaterialien, die mit 20%igem Ethanol in Kontakt kommen, festgestellt. Die Variabilität der Methode konnte durch eine Revision des Injektions- und/oder Elutionsvolumens des Standard-Betriebsverfahrens verringert werden. Es könnte dann nach entsprechender Validierung als gute Grundlage für eine harmonisierte Methode angesehen werden.“³⁴
- „Nur die Kautschukmatrizen, die Destillat-Aromatenextrakt (DAE) als Extenderöl enthielten, zeigten eine nachweisbare Migration³⁵ bei Verwendung von 20 %igem Ethanol als Migrationslösung.“
- „Darüber hinaus war die Freisetzung von PAK in experimentellen Tests mit beschichtetem Recyclinggummigranulat zwei- bis dreimal geringer als die in Tests mit unbeschichtetem Granulat gemessene freigesetzte Menge, was darauf hindeutet, dass die Beschichtung als Barriere für die chemische Migration der Zielsubstanzen wirkt.“
- „Qualitativ scheint es, dass PAK, die in den Weichmacherölen enthalten sind, leichter migrieren als die in der Rußkomponente der Kautschuke.“
- Die Ergebnisse bei den Migrationsexperimenten mit 20 % Ethanol deuten darauf, „dass bei ähnlichen Bedingungen die relative Migration von PAK vom Molekulargewicht jeder Substanz sowie vom Gehalt und der Matrix abhängt.“
- „Im gleichen Versuchssatz, der mit den DAE-haltigen Kautschukproben durchgeführt wurde, wurden aus Ethylen-Propylen-Dien-Monomer (EPDM) im Vergleich zu Proben von Naturkautschuk/Butadien-Kautschukmischungen im Allgemeinen höhere PAK-Mengen freigesetzt, unabhängig von der Art des Rußes in der Formulierung.“
- Es muss berücksichtigt werden, dass die Migration chemischer Substanzen ein Diffusionsprozess ist, der durch die aus dem Fick'schen Gesetz abgeleitete Diffusionsmathematik beschrieben werden kann. Der Diffusionsprozess ist eine Funktion von Zeit, Temperatur, Dicke des Materials, Menge der chemischen Substanz im Material (Elastomere sind durchlässige Materialien) und des Verteilungskoeffizienten. Ein weiterer wichtiger Faktor, der den Migrationsprozess steuert, ist die Mobilität der Chemikalie in der spezifischen Matrix (in diesem Fall Gummi) und hängt von der Größe und Form des Moleküls ab. Die meisten dieser Parameter, wie z. B. Temperatur und Materialdicke, sind bei den [...] Migrationstests konstant. Die

³⁵ Die Aussage bezieht sich nur auf die hier betrachteten acht PAK-Spezies analog der Verordnung (EU) Nr. 1272/2013

Menge der migrierten PAK hängt daher in erster Linie vom Gleichgewicht zwischen ihrem Gesamtgehalt in der Gummiprobe und ihrer Molekularstruktur ab.“

- „Eine weitere Feststellung kann durch den Vergleich der Freisetzung von PAK aus demselben Material, das unterschiedlichen Ruß enthält, gemacht werden. Obwohl Materialien, die CB550 enthalten, einen geringeren Gesamtgehalt an PAK aufweisen als das gleiche Material, das mit CB375 gemischt wurde, ist die Migration aus Matrizen, die CB375 enthalten, geringer. Eine Interpretation könnte sein, dass Carbon Blacks die Fähigkeit haben, bereits freigesetzte PAK (z. B. aus Weichmacherölen) wieder zu absorbieren. Dieser Effekt würde durch die größere Oberfläche von CB 375 sogar noch verstärkt, was zu einer geringeren effektiven Freisetzung von PAK führt.“
- In diesem Zusammenhang wurde ferner festgestellt, dass die absolute Menge an PAK, die aus den Proben freigesetzt wird, zeitabhängig ist. Grundsätzlich nimmt die freigesetzte Menge mit fortschreitender Expositionsdauer zu und neigt dazu, ein Plateau zu erreichen. In Abhängigkeit einer Reihe von Faktoren wie der Mobilität des Zielmoleküls, seinem Gesamtgehalt, der Geometrie der Probe (insbesondere der gewichtsbezogenen, spezifischen Oberfläche) und der Art der Matrix, kann es jedoch auch zu Wiederaufnahme-Effekten kommen. In diesem Fall nimmt die freigesetzte Menge einer bestimmten PAK-Spezies, nach Überschreiten eines Maximums, mit zunehmender Expositionsdauer wieder ab (Erreichen eines Freisetzung-Wiederaufnahme-Gleichgewichts)
- Bei Migrationstest in 20%igem wässrigem Ethanol bei 40 °C für 1 und 4 h nimmt die Migration unter dynamischen Bedingungen (linearem Schütteln) bis zu einem Faktor 20 gegenüber einem statischen Eintauchen zu.
- Die Ergebnisse der Migrationsraten wurden durch eine geringfügige Anhebung der Inkubationstemperatur von 37 °C (nach Bartsch et al. 2016) auf 40 °C nicht signifikant beeinflusst.

6.4.2 Migrationsmessung mit Altreifenrezyklat-Produkten

Entsprechend den Feststellungen von Barrero-Moreno et al. [BSB18], dass die relative Migration von PAK auch wesentlich von der Matrix abhängt und für beschichtetes Gummigranulat zwei- bis dreimal geringer als für unbeschichtetes ist, wurden Migrationsversuche für Altreifenfeinmehle durchgeführt, welche in verschiedene Matrixwerkstoffe eingebettet waren.

Tabelle 36: Übersicht der stofflichen Zusammensetzung der Migrationsproben

Probenbezeichnung	Zusammensetzung/Herstellung
GM2	Basiswerkstoff: Naturkautschuk (Typ SVR CV 60) <ul style="list-style-type: none"> Mischungsverhältnis: 37 % Aluminiumhydroxid, 36 % Gummimehl, 16 % Naturkautschuk, 5,5 % Niedrig-PAK Ruß, 5,5 % Vernetzungschemikalien und Additive Dichte: 1,37 g/cm³
PUR2	Basiswerkstoff Polyurethan (2-Komponenten-System: Isozyanat und Polyol) <ul style="list-style-type: none"> Polyurethan: aromatisches Polyether Gummimehl: Lkw-Ganzreifen, kryogen vermahlen, 200–400 µm (MRH Mülsen, K0204) Mischungsverhältnis: 38 % Gummimehl, 32% Kaolin, 30% Polyurethan Dichte: 1,38 g/cm³

Bei den untersuchten Proben handelte es sich stets um Plattenmaterial mit einer Dicke von 2 mm. Zu deren Herstellung wurden zunächst Werkstoffmischungen auf Grundlage unterschiedlicher Basiswerkstoffe (Matrix) und Altreifenrezyklate (Mehle und Granulate) hergestellt und diese dann zu Platten verarbeitet.

Die Migrationsbestimmung der PAK aus Gummigranulat-Prüfkörpern wurde nach einem kürzlich publizierten lösungsmittel-basierten Verfahren des BfR (20 %iges Ethanol für 24 Stunden in einem Schüttelwasserbad bei 40 °C, siehe [BHV16]) durch das BIU Gimmer durchgeführt. Weitere Details zu Versuchsaufbau und -durchführung können Anhang A.1 dieses Dokuments entnommen werden.

Um die Menge an migrierten PAK in ein Verhältnis zu den in den Proben enthaltenen Mengen an PAK zu setzen, erfolgte eine PAK-Gehaltsbestimmung der Proben mittels Gimmer-Methode. Die Berechnung der Migrationsraten der einzelnen PAK-Spezies erfolgte relativ zu den so ermittelten PAK-Gehalten. Beide Schritte sind in Anhang A.2 und A.3 dieses Dokuments detailliert beschrieben. Die Ergebnisse für die relative Migrationsrate für die Proben „GM2“ und „PUR2“ ist in Abbildung 20 dargestellt.

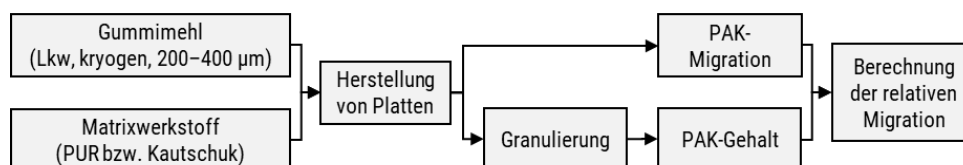


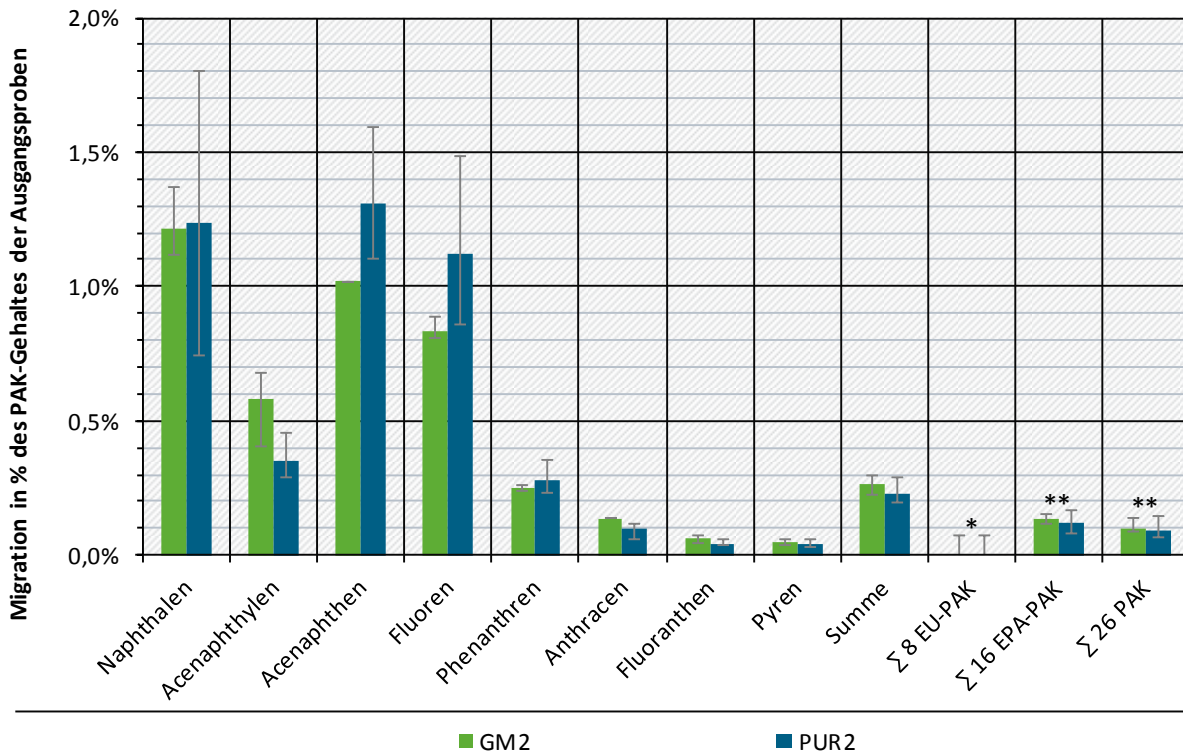
Abbildung 25: Versuchsdurchführung Migrationsmessungen

Tabelle 37: Übersicht der Ergebnisse der Migrationsmessung (Dreifachbestimmung) [HK19]

Angabe in Mikrogramm pro Quadratdezimeter Probenfläche ($\mu\text{g}/\text{dm}^2$)

Eine Berücksichtigung finden nur die Messergebnisse, welche oberhalb der Bestimmungsgrenze des Messverfahrens lagen.

Probenbezeichnung	Naphthalin	Acenaphthylen	Acenaphthen	Fluoren	Phenanthren	Anthracen	Fluoranthren	Pyren	Summe
GM2	0,14	0,059	0,008	0,01	0,056	0,002	0,024	0,067	0,366
	0,165	0,058	0,008	0,01	0,058	0,002	0,025	0,069	0,395
	0,134	0,035	0,008	0,011	0,053	0,002	0,015	0,042	0,3
PUR2	0,184	0,038	0,009	0,011	0,049	0,001	0,021	0,066	0,379
	0,076	0,026	0,013	0,019	0,076	0,002	0,012	0,034	0,258
	0,119	0,024	0,01	0,013	0,055	0,002	0,012	0,039	0,274



Angabe von Mittelwert (Balken) sowie Minimal- und Maximalwerte (Fehlerindikatoren) für jeweils 3 Messungen

Quelle: Hoyer et al. 2019

Abbildung 26: Relative Migration von PAK aus Produkten in 20 %iges Ethanol bezogen auf den analytischen PAK-Gehalt der Proben (Schüttelwasserbad, 40 °C, 24 h) [HK19]

- * Zur Berechnung der Migrationsraten wurde als Minimalwert Null angenommen, da alle relevanten PAK-Spezies unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Als Maximalwert wurde die Summe der jeweiligen Bestimmungsgrenze der PAK-Spezies gemäß Tabelle 55 angenommen.
- ** Für die Berechnung der Minimum- und Mittelwerte wurden jeweils nur die PAK-Spezies gemäß Tabelle 32 berücksichtigt, welche oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Für die Maximalwerte wurde für die PAK-Spezies, welche unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen, die jeweilige Bestimmungsgrenze gemäß Tabelle 55 berücksichtigt.

6.5 Emissionsmessung mit Altreifenrezyklat-Produkten (VOC-Prüfung)

Zur gesundheitlichen Beurteilung der von einem Produkt mit hohem Altreifenanteilen freigesetzten Stoffe, erfolgte eine Prüfung nach DIN EN 16516:2018 (Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft). Es handelte sich um eine Matte auf Basis von Polyurethan als Matrixwerkstoff.

Probenform: Noppenmatte, 500 x 500 mm, Dicke 3,5 mm (Noppen 4,5 mm)

Zusammensetzung: 30 % Polyurethan, 70 % Gummipulver, Lkw-Ganzreifen, 0,4–1 mm

Die Probe wurde entsprechend den Zulassungsgrundsätzen des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) zur gesundheitlichen Beurteilung von Bauprodukten auf abgegebene flüchtige und mittelflüchtige organische Verbindungen (VVOC, VOC und SVOC) am ALAB Analyse Labor Berlin geprüft. Die Untersuchung erfolgte nach DIN EN 16516:2018-01 Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Bestimmung von Emissionen in die Innenraumluft.

Die Untersuchung nach den Zulassungsgrundsätzen des DIBt sieht Probenahmen auf Tenax und DNPH-Kartuschen nach 3 und nach 28 Tagen vor. In Tabelle 34 sind die sich in der Prüfkammer einstellende Gleichgewichtskonzentration nach 3 und 28 Tagen angegeben. Die Auswertung erfolgte entsprechend dem AgBB-Bewertungsschema für die Emissionen von flüchtigen organischen Verbindungen (VVOC, VOC und SVOC) aus Bauprodukten. Diesen Ergebnissen sind jeweils die Anforderungen des AgBB-Bewertungsschemas für VOC aus Bauprodukten sowie der Anforderungen gemäß Kap. 3.2.1 Innenraumluftqualität der Vergabekriterien für den Blauen Engel für elastische Fußbodenbeläge (DE-UZ 120) gegenübergestellt.

Tabelle 38: Ergebnisse der Emissionsbestimmung in die Innenraumluft nach DIN EN 16516:2018-01 und Vergleich mit relevanten Anforderungen

VOC: flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds), Präfix: S: semi, T: total, V: sehr (very)

NIK: niedrigste interessierende Konzentration

Parameter	Gleichgewichtskonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tag 3		Gleichgewichtskonzentration $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Tag 28	
		Anforderung gemäß AgBB $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Anforderung gemäß DE-UZ 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Anforderung gemäß AgBB $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Anforderung Gemäß DE-UZ 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
TVOC	46	≤ 300	≤ 1000	25	≤ 1000	≤ 300
Σ SVOC	0	≤ 30		0	≤ 100	≤ 30
Σ VVOC	0			0		
R-Wert	0,027	≤ 500		0,008	≤ 1000	≤ 1
Σ VOC ohne NIK	19	≤ 50		17	≤ 100	≤ 100
Σ Kanzerogene	0	≤ 1	≤ 10 (Summe)	0	≤ 1	≤ 1 (je Einzelwert)

6.6 Weiterführende Literatur

6.6.1 Schadstoffgehalt und Risikobewertung

Tabelle 39: Weiterführende Literatur zum Thema PAK- und Schadstoffe von Altreifen

ECHA (2020)	ANNEX XV INVESTIGATION REPORT: Investigation of the available analytical methods to measure content and migration of polycyclic aromatic hydrocarbons, limit values in rubber and plastic articles in paragraphs 5 and 6 of Entry 50 of Annex XVII to REACH, and alternative low-PAH raw materials
UMM (2020)	Institut für Toxikologie der UNIVERSITÄTSMEDIZIN der Johannes Gutenberg-Universität Mainz: Gutachten zur toxikologischen Risikoabschätzung polyaromatischer Kohlenwasserstoffe in Gummiprodukten und Fallschutzplatten hergestellt aus Granulaten von Recycling-Altreifen. 09.06.2020
EPA (2019)	Synthetic Turf Field Recycled Tire Crumb Rubber Research Under the Federal Research Action Plan
WBCSD (2019)	World Business Council for Sustainable Development (WBCSD). Global ELT Management – A global state of knowledge on regulation, management systems, impacts of recovery and technologies
ANSES (2018)	Scientific and technical support on the possible risks related to the use of materials derived from the recycling of used tyres in synthetic sports grounds and similar uses
DBT (2017)	Deutscher Bundestag. Kunstrasenplätze - Mögliche Risiken von Granulat auf Kunstrasenplätzen. Dokumentation, WD 8 - 3000 - 009/17. 2017
ECHA (2017)	An Evaluation of the Possible Health Risks of Recycled Rubber Granules Used as Infill in Synthetic Turf Sports Fields
IVV (2017)	Fraunhofer IVV. Untersuchungen zur Migration von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus Gummiprodukten, die Gummigranulat aus end-of-life tyres (ELT) enthalten. Bericht PA/4453/17. 12.06.2017
LANUV (2017)	Landesamt für Natur-, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen. Gesundheitliche Bewertung von PAK-haltigem Granulat auf Kunstrasensportplätzen. 12.10.2017
ECO (2016)	Characterization of Tyre Recycled Rubber and Assessment of the Risks Associated with Dermal and Inhalation Exposure
ETRMA (2016)	European Tyre & Rubber Manufacturers' Association (ETRMA). Safety of recycled rubber infill material.
RAL (2016)	Stellungnahme der RAL Gütegemeinschaft Kunststoffbeläge in Sportfreianlagen e.V. Synthetische elastische Füllstoffe für Kunststoffrasenbeläge aus Recyclat – Belastungen mit PAK
CCR (2013)	Cardno ChemRisk. Review of the Human Health & Ecological Safety of Exposure to Recycled Tire Rubber found at Playgrounds and Synthetic Turf Fields. 2013
EHHI (2007)	Environment & Human Health, Inc. Artificial Turf - EXPOSURES TO GROUNDUP RUBBER TIRE. 2007
Moretto (2007)	Environmental and health evaluation of the use of elastomer granulates (virgin and from used tyres) as filling in third-generation artificial turf

6.6.2 Normen mit Relevanz in Bezug auf die Altreifenverwertung (nicht erschöpfend)

Verwertung	
(EG) Nr. 1907/2006	Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)
(EG) Nr. 2018/1513	Änderung des Anhangs XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
(EU) Nr. 1272/2013	zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006
AfPS GS 2019:01 PAK	Ausschuss für Produktsicherheit (AfPS), GS-Spezifikation: Prüfung und Bewertung von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bei der Zuerkennung des GS-Zeichens
ASTM F3188-16	Standard Specification for Extractable Hazardous Metals in Synthetic Turf Infill Materials
CEN/TR 17519	Surfaces for sports areas - Synthetic turf sports facilities - Guidance on how to minimize infill dispersion into the environment
DIN 18035-7:2014-10	Sportplätze - Teil 7: Kunststoffrasensysteme (Migration)
DIN EN 14041:2008-05	Elastische, textile und Laminat-Bodenbeläge
DIN EN 14041:2018-05	Elastische, textile, Laminat- und modulare mehrschichtige Bodenbeläge Bisher nicht im Amtsblatt der EU veröffentlicht. Es kann daher noch keine CE-Kennzeichnung auf Grundlage dieser Norm erfolgen.
DIN EN 1816:2010	Elastische Bodenbeläge - Spezifikation für homogene und heterogene ebene Elastomer-Bodenbeläge mit Schaumstoffbeschichtung
DIN EN 1817:2010	Elastische Bodenbeläge – Spezifikation für homogene und heterogene ebene Elastomer-Bodenbeläge
DIN EN 71-3:2019-08	Sicherheit von Spielzeug - Teil 3: Migration bestimmter Elemente
MVV TB 2019/1	Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen
Materialcharakterisierung	
ASTM D5603 - 19a	Standard Classification for Rubber Compounding Materials – Recycled Vulcanizate Rubber
DIN CEN/TS 17189:2018-08; DIN SPEC 78003	Materialien aus Altreifen (ELTs) - Bestimmung der tatsächlichen Dichte von Granulaten - Methode auf der Grundlage von Wasser-Pyknometrie
DIN CEN/TS 17307:2019-07 DIN SPEC 3759:2019-07	Material aus Altreifen - Granulat und Mehle - Identifizierung von Elastomeren: Gaschromatographie und massenspektrometrische Detektion von Pyrolyseprodukten in Lösung
DIN CEN/TS 17308:2019-06 DIN SPEC 3758:2019-06	Aus Altreifen gewonnene Materialien - Stahldrähte - Bestimmung der nicht-metallischen Bestandteile
DIN EN 14243-1:2019-05	Materialien aus Altreifen - Teil 1: Allgemeine Definitionen in Zusammenhang mit den Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen und Verunreinigungen
DIN EN 14243-2:2019-05	Materialien aus Altreifen - Teil 2: Granulate und Gummimehle - Verfahren zur Bestimmung der Korngrößenverteilung und Verunreinigungen, einschließlich Gehalt an freiem Stahl und freiem Textil
DIN EN 14243-3:2019-05	Materialien aus Altreifen - Teil 3: Reifenschnitzel, Abschnitte und Chips - Verfahren zur Bestimmung der Abmessungen einschließlich vorstehender Filamente
DIN EN 15415-2,3:2012-06	Feste Sekundärbrennstoffe - Bestimmung der Partikelgrößenverteilung
Probennahme	
DIN CEN/TS 16916:2016-08 DIN SPEC 2212:2016-08	Materialien aus Altreifen - Bestimmung der spezifischen Anforderungen für die Probenahme und Bestimmung des Feuchtegehaltes aus dem Ofen-Trockenverfahren
DIN CEN/TS 17188:2018-08 DIN SPEC 78002	Materialien aus Altreifen (ELTs) - Probeentnahme für in Big Bags gelagerte Granulate und Mehle
Sortierung / Qualität	
CEN/TS 17045:2020	Materialien aus Altreifen - Qualitätskriterien für die Auswahl von ganzen Reifen für Verwertung und Recycling-Prozess

7 Leistungspotential von Werkstoffen mit Altreifenrezyklat

7.1 Allgemeines

Die stoffliche Verwertung von Altreifen zu Produkten erfolgt überwiegend in Form von Granulaten (1–10 mm), Pulvern (< 1 mm) und Feinmehlen (< 0,5 mm). Diese Sekundärwerkstoffe können dann unmittelbar Verwendung finden, etwa zum Einsatz in Straßenbau oder der Bauchemie. Typischerweise werden die Granulate und Mehle jedoch mit verschiedenen Primärrohstoffen gemischt und so Sekundärwerkstoffe zur Herstellung von Produkten hergestellt. Der Anwendungsbereich derartiger Recyclingwerkstoffe ist jedoch eingeschränkt. Der Einsatz von Gummimehl nimmt insbesondere negativen Einfluss auf das Ermüdungsverhalten der Werkstoffe. Daher erscheinen dynamisch hochbeanspruchte Produkte grundsätzlich ungeeignet, da die Wahrscheinlichkeit eines vorzeitigen Bauteilversagens besteht. In diesem Zusammenhang sollten auch sicherheitskritische Anwendungen ausgeschlossen werden. Dies leitet sich auch daraus ab, dass bei Altreifenrezyklaten grundsätzlich die Gefahr der Kontamination mit Fremdstoffen besteht, die insbesondere bei kautschukbasierten Werkstoffen schon in kleinsten Mengen zu störenden Wechselwirkungen führen und ein unerwartetes Bauteilversagen nach sich ziehen könnten.

Die Frage nach dem ökonomisch oder ökologisch besten werkstofflichen Verwertungsansatz kann nicht abschließend beantwortet werden. Neben den trivialen Aspekten, wie der Einsparung von Primärrohstoffen, nehmen besonders die Verarbeitungsprozesse zu neuen Produkten sowie die resultierenden Gebrauchswerteigenschaften und die Lebensdauer gravierenden Einfluss auf die Gesamtbilanz von Produkten mit Altreifenrezyklat.

Die Bandbreite der Verarbeitungsverfahren zur Herstellung von Produkten auf Basis von Altreifenrezyklaten reicht von relativ einfachen Formpressverfahren bis zu komplexen kontinuierlichen Verfahren aus dem Bereich der Thermoplast- und Kautschukverarbeitung. Die Unterschiede im technischen Aufwand und dem spezifischen Energiebedarf dieser stark diversen Verarbeitungsverfahren sind sehr groß und lassen sich pauschal kaum abschätzen. Insbesondere auch deshalb, da bei einem bestehenden Produkt der Einsatz von Rezyklat mit einer Anpassung oder gar einer grundlegenden Änderung der Verarbeitungstechnologie verbunden sein kann.

Durch den Einsatz von Rezyklat kann der Bedarf an Primärrohstoffen zur Herstellung von Produkten grundsätzlich stark gesenkt werden. Der Anstieg des spezifischen Energiebedarfs, etwa durch eine Verschlechterung der Verarbeitungseigenschaften wie der Viskosität, kann jedoch diesen Vorteil teilweise aufheben. Diesbezüglich ist eine Einzelfallbetrachtung spezifischer Produkte und zugehöriger Verarbeitungstechnologien unabdingbar.

Ein wesentlich gewichtigerer Aspekt sind darüber hinaus die Gebrauchswerteigenschaften und die Lebensdauer der Sekundärprodukte auf Basis von Altreifenrezyklat. Hier existiert, je nach Anwendungsfeld, eine große Bandbreite relevanter Materialeigenschaften, die durch den Einsatz von Rezyklaten oft stark beeinflusst werden. Entsprechend lassen sich an dieser Stelle kaum allgemeingültige Aussagen treffen. Berücksichtigt man beispielsweise, dass der größte Anteil des kumulierten Energieaufwands im Leben eines Reifens auf die Nutzungsphase (ca. 96 %, s. [Con99]) entfällt, wird leicht ersichtlich, dass bereits kleinste prozentuale Verschlechterungen, beispielsweise des Rollwiderstands, die Gesamtbilanz gravierend beeinträchtigen können oder sogar negativ werden lassen.

Besonders relevant erscheinen Sekundäranwendungen, welche die intrinsischen Vorteile der Altreifenmaterialien, wie Witterungsbeständigkeit, Elastizität und Dämpfungsverhalten ausnutzen. Dies betrifft insbesondere eine Vielzahl der granulatbasierten Anwendungsfälle. Hier ist in vielen Fällen aus subjektiver Sicht nicht mit anwendungsspezifischen Defiziten gegenüber Primärrohstoffen zu rechnen. Insbesondere beim Abrieb zeigen granulatbasierte Werkstoffe, selbst bei höchsten Rezyklatgehalt, oft hervorragende Eigenschaften, jedenfalls nach DIN³⁶. Andere Anwendungen, die etwa vorrangig durch Verschleiß- oder dynamische Beanspruchung gekennzeichnet sind, müssen stets im Einzelfall bewertet werden.

7.2 Granulatbasierte Anwendungen

Den mit Abstand größten Anteil an der stofflichen Wertung von Altreifen nehmen Produkte auf Granulatbasis ein. Die Granulatgröße liegt im Bereich von etwa 1 bis 7 Millimetern, mit einem Schwerpunkt bei etwa 2 bis 4 mm. Typische Produkte sind Mattensysteme, etwa Sportböden, Antirutsch-, Bautenschutz oder Dämpfungsmatten (Schall- bzw. Schwingungsdämpfung), Fallschutzsysteme für Spielplätze oder Formteile, wie beispielsweise Einfassungen oder elastische Pflastersteine (vgl. Abbildung 14, links). Die Produkte zeichnen sich zu meist durch ihre Langlebigkeit und Witterungsbeständigkeit, hohe Elastizität und Dämpfungseigenschaften sowie Rutschfestigkeit in Verbindung mit einem niedrigen Preis aus. Die Granulate werden typischerweise mittels Polyurethan als Binder zu Formteilen gepresst. Der Polyurethananteil liegt im Bereich von ca. 3 bis 30 %, typischerweise in der Größenordnung von etwa 5 %. Die Granulate werden dabei vollständig durch das Polyurethan umschlossen, was eine zusätzliche Barriere gegen das potentielle Auslaugen und Ausgasen von Bestandteilen der Gummigranulate darstellt.

Die Altreifengranulate substituieren je nach Anwendungsfeld die Primärrohstoffe Kautschuk (vor allem EPDM, Natur- und Styrol-Butadien-Kautschuk), Polyurethan und Polystyrol. Für viele Anwendungsfelder erscheint eine Verwendung von Primärrohstoffen anstelle der Altreifengranulate, aufgrund des dann ungenügenden Preis-Leistungs-Verhältnisses, jedoch als kaum relevant. Die marktüblichen Kosten für Altreifengranulate liegen im Bereich von 0,20 Euro pro Kilogramm. Demgegenüber sind für die entsprechenden Primärrohstoffe etwa 2 bis 3 Euro je Kilogramm zu veranschlagen. Genauere Angaben zu Energiebedarf und Kosten können Abbildung 12 entnommen werden.

7.3 Gummipulver- und -feinmehlbasierte Anwendungen

Einen potentiellen Wachstumsmarkt stellen Anwendungen auf Basis von Altreifenpulver oder -feinmehl dar. Diese Pulver werden beispielsweise in der Baubranche/Bauchemie, z. B. als Füllstoffe für Beschichtungssysteme oder als Ölbindemittel, eingesetzt sowie in geringen Anteilen für die Herstellung von Neureifen. Mit feinteiligen Pulvern können sehr hochwertige Werkstoffe hergestellt werden, die sich insbesondere durch ihre guten optischen und mechanischen Eigenschaften auszeichnen. Zur Herstellung von Pulver ist jedoch ein zusätzlicher Prozessschritt, die Feinvermahlung von Granulaten, notwendig, der mit zusätzlichen Kosten und Energiebedarf verbunden ist (vgl. Abbildung 12). Der Preis für derartige Pulver steigt auf etwa 0,50 bis 0,70 Euro pro Kilogramm an. Die Pulver können geeigneten Werkstoffen, in Anteilen von bis zu 80 %, zugegeben werden.

³⁶ In der Kautschukbranche wird der Abriebversuch nach DIN ISO 4649 oft als wenig aussagekräftig angesehen.

7.4 Vergleich der relevanten Matrixwerkstoffe

Ein Sintern von Gummipulver ist auch ohne Zugabe von weiteren Stoffen möglich. Dies wird als sogenanntes High-Pressure High-Temperature Sintering bezeichnet (HPHTS). Die Prozesszeiten sind jedoch verhältnismäßig lang und die mechanischen Eigenschaften sehr gering (Festigkeit < 3 MPa, Dehnung < 150 %). Zur Herstellung von Formteilen müssen die Altreifenrezyklate daher in der Regel in einem, oft als Binder bezeichneten, Matrixwerkstoff eingebettet (verklebt) werden. Dies können Kautschuk, Polyurethan oder Thermoplast (TPU) sein. In Tabelle 40 und Abbildung 27 erfolgt ein exemplarischer Vergleich charakteristischer Eigenschaften verschiedener Matrixwerkstoffe mit hohen Anteilen an Altreifenrezyklat. In Tabelle 41 werden die charakteristischen Vor- und Nachteile gegenübergestellt. Eine vertiefte Betrachtung erfolgt in den folgenden Kapiteln.

Tabelle 40: Kennwertvergleich verschiedener Matrixwerkstoffe mit hohem Rezyklatanteil [HK19]

Kennwert	Norm	Einheit	Naturkautschuk			Polyurethan Prepolymer			TPU
			0 % Rezyklat	70 % Mehl	80 % Pulver	70 % Mehl	70 % Mehl	90 % Granulat	
Rezyklatgehalt	Lkw, kryogen 200-400 µm	%	0 % Rezyklat	70 % Mehl	80 % Pulver	70 % Mehl	70 % Mehl	90 % Granulat	70 % Mehl
Zugfestigkeit	DIN 53504, S2, 200 mm/min	MPa	25,1	12,6	10,5	7,5	7,9	2,3	4,1
Reißdehnung	DIN 53504, S2, 200 mm/min	%	498	285	195	159	72	110	240
Weiterreißwiderstand	DIN ISO 34-1, A	kN/m	12	11	8,6	13	/	/	12
	ISO 34-1, B(a)	kN/m	72	33	24	17	25	15	26
Abrieb	DIN ISO 4649, A (10 N)	mm ³	133	161	141	228	250	/	296
Dichte	DIN EN ISO 1183-1	g/cm ³	1,07	1,12	1,13	1,13	1,13	/	1,16
SHORE-Härte	DIN ISO 7619	A	65	68	66	75	88	/	62

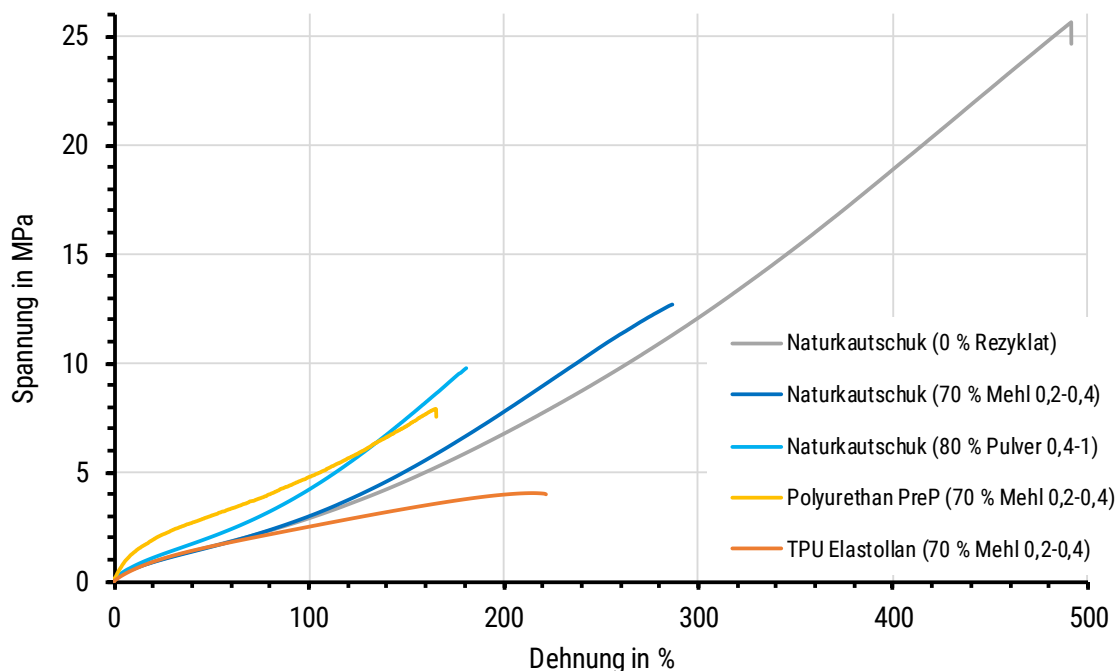


Abbildung 27: Spannungs-Dehnungs-Verhalten verschiedener Matrixwerkstoffe mit 70 % Rezyklat

Tabelle 41: Übersicht der Eigenschaftscharakteristika verschiedener Matrixwerkstoffe

Polyurethan (PUR)	Thermoplast (TPU)	Kautschuk (NR)
- Mittlere Werkstoffkosten (PUR) + Meist geringe Materialkosten durch hohen Rezyklatanteil	- Hohe Werkstoffkosten (TPU) - Teils ungenügendes P/L-Verhältnis	+ Geringe Werkstoffkosten (NR) - Mittlere reale Werkstoffkosten resultieren aus vorgelagerten Mischprozess
- Granulatanteil im Bereich von etwa 80–97 % technisch möglich, bzw. sinnvoll - Pulver bis ca. 85 % techn. möglich	- Mehllanteil bis 70 % möglich	- Altreifenanteil bis etwa 80 % möglich (je nach Verarbeitung auch deutlich niedriger) - Zusätzlicher Eintrag von PAK (Ruß) ggf. Reduktion Rezyklatanteil notwendig
- geringe bis gute Festigkeit und Dehnung, mäßiger Reißwiderstand	- Geringe Festigkeit, teils hoher Abrieb + hochelastisch (430 % bei 50 % Rezyklat)	+ Beste mechanische Kennwerte (Zugfestigkeit, Dehnung, Abrieb)
- Hohe „Anfangssteifigkeit“ (Modul bei kleiner Verformung)	+ geringe Steifigkeit bei sehr linearem Dehnungsverhalten	- Ausgeprägt hyperelastisches Verformungsverhalten
+ Geringer Verformungsrest durch Vernetzung des Werkstoffs	- Hoher Verformungsrest (Kriechen)	+ Geringer Verformungsrest durch die Vernetzung des Werkstoffs
- UV-Stabilität z. T. eingeschränkt	- UV-Stabilität z. T. eingeschränkt	+ UV-stabil
- Einfache*, meist diskontinuierliche, Verarbeitung (Formpressverfahren) * Bei Pulvereinsatz leicht erhöhter Aufwand	+ Standardverfahren anwendbar (z. B. diskontinuierlich: Spritzguss, kontinuierlich: Extrusion)	+ Einfache Pressverfahren bis zu kontinuierlicher Verarbeitung bspw. mittels Extrusion oder Rotocure
+ kurze relative Zykluszeiten bei dickwandigen Bauteilen	- dickwandigen Baut. kaum herstellbar + Dünnw. Baut. = minimale Zykluszeiten	+ hohe Zykluszeit bei dickwandigen Bauteilen (durch Wärmeleitung bestimmt)
- Know-how-Anspruch PUR leicht erhöht	+ Nur allgemeines Know-how zu konventionellen Verfahren notwendig	- Umfassendes Know-how für Rezeptur- und Verfahrensentwicklungen notw.
+ Automatisierung teils schwierig aber zentral (reaktives System, hohe Adhäsion)	+ Hoher bis vollständiger Automatisierungsgrad möglich	+ Je nach Verfahren mittlerer bis hoher Automatisierungsgrad möglich
+ Einfache und kostengünstige Verarbeitung, Hürde liegt in der Automatisierung	+ Verarbeitung sollte einstufig, ohne Vor-Compoundierung erfolgen (Minimierung der thermischen Beanspruchung)	- Teure Mischtechnik notwendig (i. d. R. Kooperation mit Compoundeur, der fertige Mischungen liefert)
- Für hohe Qualität ist eine Vortrocknung der Rezyklate empfohlen	- für Extrusion ist Vortrocknung der Rezyklate empfohlen	+ Vortrocknung nur teilweise bei freier Vulkanisation notwendig
+ Ggf. erhöhte Anforderungen an Handhabung und Arbeitsschutz (PUR, ggf. Isozyanat)	- Geruchsentwicklung und Ausgasungen infolge der thermischen Beanspruchung kaum zu vermeiden (bei Verarbeitung und im Produkt)	- Chemische Wechselwirkungen zw. Rezyklat und Kautschukmischung - Teils großer Viskositätsanstieg (verringerte Produktivität kontin. Verfahren) - Mit steigendem Rezyklatanteil ist eine zunehmend höhere Beschleuniger- und Schwefeldosierung notwendig
- Vermischung mit artfremden Werkstoffen (erschwert Entsorgung)	- Vermischung mit artfremden Werkstoffen (erschwert Entsorgung) + Leichtes Recycling, da thermoplastisch	+ Keine Vermischung von artfremden Werkstoffen

7.5 Kautschukbasierte Matrixwerkstoffe

Auf der Grundlage von Kautschukmischungen (und grundsätzlich auch Latex), denen Gummipulver und -mehle in Anteilen bis zu 80 % zugegeben werden, können besonders leistungsfähige Werkstoffe hergestellt werden, die zudem hoch produktiv mit kontinuierlichen Verfahren verarbeitet werden können. Ausdrücklich ist auch die Covernetzung der Gummipulver mit der Kautschukmatrix hervorzuheben. Dadurch können sehr gute mechanische Eigenschaften der Werkstoffe erreicht werden. Diese chemische Reaktivität hat jedoch auch nachteilige Auswirkungen, da die Vernetzungsreaktion leicht durch Fremdstoffe gestört werden kann. Insbesondere der Eintrag sogenannter Kautschukgifte durch das Rezyklat muss unbedingt vermieden werden. Unter Kautschukgiften werden verschiedene (Schwer-)Metallionen wie Eisen, Kupfer, Kobalt oder Mangan verstanden. Besonders Kupfer und Mangan können zu starken Störungen der Vernetzung bzw. einer Depolymerisation (Autoxidation) der Werkstoffe innerhalb kürzester Zeit (Monate) führen. Diese Stoffe können beispielsweise durch die Altreifen selbst (Verunreinigungen oder Felgenteile) oder bei der Zerkleinerung eingetragen werden.

Im Bereich der Elastomere (Gummi) existieren keine Standardwerkstoffe, vielmehr wird tendenziell für jede Anwendung eine eigene Mischungsentwicklung durchgeführt. Entwicklungszeiten im Bereich von Jahren sind hier durchaus üblich. Bei einer geplanten Verwendung von Altreifenrezyklat ist, auch bei bestehenden Anwendungen, meist eine Anpassung der Rezeptur oder gar der ganzen Werkstoffgruppe sowie der zugehörigen Verarbeitungsprozesse notwendig. Die Komplexität des Werkstoffsystems Kautschuk und die vielen Wechselwirkungen entlang der Fertigungskette stellen (überwindbare) Hürden für diesen Weg des Recyclings dar und bedürfen einer großen Bandbreite an Know-how. Insbesondere für die mittelständischen Altreifenentsorger ist der Aufbau derartiger Kompetenzen schwer umsetzbar. Auch auf Seiten der kautschukverarbeitenden Unternehmen bestehen oft keine Kenntnisse über das mögliche Leistungsniveau derartiger Recyclingwerkstoffe sowie über notwendige Rezepturanpassungen. Oft haben kleine Unternehmen kein eigenes Rezeptur-Konw-how und kaufen bei Compoudeuren fertige Kautschukmischungen (denen das Altreifenrezyklat dort bereits zugemischt werden müsste). Aufgrund dieser Hürden sind viele Anwendungen daher noch potentiell unerschlossen.

Der Einsatz von Rezyklat übt grundsätzlich Einfluss auf die gesamte Fertigungskette sowie die mechanischen Eigenschaften der Basiswerkstoffe aus. Rezyklat führt zu einer Anhebung der Viskosität, was beispielsweise durch den Einsatz von Reclaim abgemildert werden kann, jedoch meist massive Einbußen der Eigenschaften mit sich bringt. Auch eine chemische Devulkanisation ist eine Option, jedoch bislang oft unwirtschaftlich. Die Rezyklate können durch wechselseitige Diffusion von Chemikalien mit der Kautschukmischung zu einer Beeinflussung der Vernetzungsreaktion führen und diese unvorteilhaft beschleunigen oder gar stören. Zuletzt können auch die mechanischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Abrieb, Ermüdung, Weiterreißwiderstand, Alterungsbeständigkeit in systemischer Weise beeinflusst werden.

Altreifenrezyklate eignen sich daher nicht pauschal als Substitut für gesamte Bandbreite von Gummiwerkstoffen. Ihre Verwendung bleibt grundsätzlich auf einen engen Bereich von Produkten beschränkt, deren Anforderungen mit der üblichen Werkstoffcharakteristik von Reifenmischungen in Einklang zu bringen sind. Hier bestehen Einschränkungen etwa im Hinblick auf die Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit, die SHORE-Härte oder das Dämpfungsverhalten. Mit steigendem Rezyklatanteil nimmt zusätzlich die Beeinflussbarkeit der Ei-

genschaften durch die Variation der Gummirezeptur ab und die notwendige Schwefel- und Beschleunigerdosierung überproportional zu. Der Verfahrens- und Werkstoffoptimierung sind hier entsprechend klare Grenzen gesetzt, da sie auf vielen Einzelkompromissen beruht und die gesamte Prozesskette umfasst. Ferner können Altreifenpulver aus Kompatibilitätsgründen nicht in alle Kautschuktypen eingemischt werden. Hier bedarf es weiterführender Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, um das Eigenschaftsniveau von Gummiwerkstoffen mit Altreifenrezyklaten weiter zu optimieren und relevante Einsatzbereiche zu identifizieren. Grundsätzlich erscheinen hier insbesondere SBR und NR relevant, wobei NR, aufgrund der höheren Anzahl potentieller Vernetzungsstellen und deren höherer Reaktivität, der Vorzug gegeben wird.

Grundsätzlich erscheinen für Altreifen daher primär solche Anwendungen relevant, die auf Basis von Natur- oder SBR-Kautschuk basieren. Jedoch müssen auch in diesen Fällen Einschränkungen angenommen werden, da der Einsatz von Rezyklat grundsätzlich einen negativen Einfluss auf die Materialeigenschaften ausübt. Besonders dynamisch hoch belastete Bauteile, wie etwa Simmerringe oder Scheibenwischer, sind daher tendenziell auszuschließen, ebenso wie sicherheitsrelevante Anwendungen zu denen im weitesten Sinne auch der Neureifen zu zählen ist.

Die Eigenschaften von Gummi mit Rezyklat werden, neben der Korngröße, in ausgeprägter Weise auch durch die zugrundeliegende Reifenart (Lkw, Pkw, Lauffläche) und das Feinmahlverfahren beeinflusst. Ein besonders relevantes Material zum Einsatz in Kautschukmischungen sind Lkw-Laufflächen, die meist aus der Runderneuerung stammen. Sie zeichnen sich durch einen besonders hohen Naturkautschukanteil aus und sind frei von Textil und Stahl. Weiterhin enthält Raumehl keinen potentiell störenden Butylkautschuk (IIR), welches bei Ganzreifenrezyklat durch den Innerliner vorhanden ist. Die anteilige Zugabe von Lkw-Laufflächenrezyklat zu einer NR-Kautschukmischung führt, in Angrenzung zu Rezyklat derselben Korngröße aus Lkw- oder Pkw-Ganzreifen, tendenziell zu den besten mechanischen Eigenschaften. Für Pkw-Reifenlaufflächen ist diese Tendenz nicht a priori anzunehmen, da sie oft hohe Silika-Anteile enthalten, was zu anderen Tendenzen führen kann. Es liegen keine entsprechenden Erkenntnisse vor. Auf der anderen Seite haben Lkw-Laufflächen jedoch tendenziell auch den höchsten PAK-Gehalt (vgl. Tabelle 46), was deren Einsatz in hoher Dosierung in entsprechend regulierten Märkten einschränken könnte.

In einer Kautschukmischung kommt außerdem typischerweise Ruß als Verstärkungsfüllstoff zum Einsatz. Dies hat grundsätzlich den Eintrag von PAK zur Folge. Selbst bei Einsatz von Niedrig-PAK-Ruß ist der Eintrag von PAK, zumindest rechnerisch, signifikant und führt potentiell zu einer Verringerung des maximalen Rezykalgehalts in Anwendungsfeldern, die entsprechend reguliert sind. Folgendes exemplarische Praxisbeispiel: Bei einer Mischung mit 26 % NR und 11 % Ruß (niedriger, spezifizierter PAK-Gehalt, z. B. SPHERON® SO-LP) reduziert sich der rechnerisch zulässige Anteil ³⁷ von Pkw-Ganzreifen-Rezyklat von 62,5 % auf 60 % (-4 %).

³⁷ auf Grundlage der Werte gemäß Tabelle 31 und im Hinblick auf die Grenzwerte der MVV TB

7.6 Polyurethanbasierte Matrixwerkstoffe (Prepolymer und 2K-Systeme)

Einen guten Kompromiss stellen die auf Polyurethan (PUR) basierenden Werkstoffe dar, wobei an dieser Stelle ausschließlich reaktive Systeme gemeint sind (Prepolymer- und 2K-Systeme). Da diese Werkstoffe nicht chemisch mit den Gummipulvern wechselwirken ist die Werkstoffentwicklung einfacher umsetzbar als mit Kautschuk. Meistens erfolgt ein einfaches Mischen der beiden Komponenten PUR und Altreifenrezyklat sowie ein anschließendes Heißpressen. Die Know-how-Anforderungen des Werkstoffsystems Polyurethan sollten allerdings nicht unterschätzt werden.

Mit dem Übergang von granulat- zu pulverbasierten Anwendungen steigt die Komplexität der damit verbundenen Werkstoff- und Prozessentwicklungen jedoch stark an. Aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche (m^2/g) ist eine wesentlich höhere distributive Mischwirkung notwendig und es werden größere Mengen an PUR benötigt. Infolge der hohen Adhäsionsneigung des PUR bestehen außerdem oft Schwierigkeiten beim Mischprozess sowie dem Handling der Mischungen, da das Gemisch stark zum Anhaften an Oberflächen neigt. Ein weiterer Nachteil ist die Reaktion von Polyurethan mit der Oberflächenfeuchtigkeit der Gummipulver, bzw. mit Wasser allgemein. Daher müssen die Gummipulver, bei Produkten mit hochwertigen geschlossenen Oberflächen, meist aufwändig vertrocknet werden, um Fehlstellen und Blasenbildung zu vermeiden. Feuchtigkeit kann jedoch andererseits auch gezielt als Treibmittel genutzt werden, um Hart- und Weichschäume, etwa als Dämmmaterial, herzustellen. Reaktive PUR-Systeme reagieren außerdem oft empfindlich auf klimatische Veränderungen der Produktionsbedingungen.

Positiv hervorzuheben ist, dass die exotherme Reaktion des PUR, die in der Regel unmittelbar nach Vermischung beginnt, kurze Zyklus- bzw. Presszeiten erlaubt und damit eine besonders ökonomische Produktion dickwandiger Bauteile. Auch können mit keinem der anderen Werkstoffe derartig hohe Granulatanteile von über 90 % erreicht werden.

Das Leistungsniveau der Werkstoffe ist stark abhängig von Rezyklatanteil, insbesondere da in diesem Anwendungsfeld oft über 90 % eingesetzt werden. Bei gleichem Anteil von Rezyklat liegen die Materialeigenschaften im Mittelfeld zwischen den kautschuk- und den thermoplastbasierten Matrixwerkstoffen. Festigkeit und Reißdehnung stehen in vielen diesbezüglichen Anwendungen jedoch nicht im Vordergrund. Vielmehr sind es Elastizität und Witterungs- sowie Abriebbeständigkeit. Insbesondere beim Abrieb (DIN ISO 4649) zeigen granulatbasierte Werkstoffe, selbst bei höchsten Rezyklatgehalten, oft hervorragende Eigenschaften.

Defizite bestehen insbesondere hinsichtlich der verfügbaren Verarbeitungstechnologien. Kontinuierlichen Verfahren, wie Extrusion oder Kalandrierung, kommen für die Polyurethan-Gummipulver-Mischungen, ein Gemisch aus Feststoff und Flüssigkeit, meist nicht infrage. Die Verarbeitung erfolgt in der Regel durch Formpressverfahren.

7.7 Thermoplastbasierte Matrixwerkstoffe

Ein weiteres Einsatzfeld für Altreifenpulver und -mehle ist die Compoundierung mit thermoplastischen Polymeren. Diese Compounds können in einigen Fällen die sogenannten thermoplastischen Elastomere (TPE) substituieren. Aus verschiedenen Gründen wird hier nur die Gruppe der thermoplastischen Elastomere als relevant betrachtet (vgl. [KHK18]). Die Werkstoffe (mit Gummimehl) zeichnen sich insbesondere durch ihre sehr große Reißdehnung aus (z. B. 430 % bei 50 % Gummimehl) sowie ihrem sehr linearen Dehnungsverhalten. Im Unterschied dazu zeigen PUR-basierte Werkstoffe oft eine sehr große Steifigkeit bei geringen Dehnungen und kautschukbasierte Werkstoffe eine ausgeprägte Hyperelastizität (starker Anstieg der Steifigkeit bei großen Dehnungen). Es können mit TPU daher besonders nachgiebige Werkstoffe hergestellt werden, die jedoch allgemein nur geringe Festigkeiten erreichen (z. B. 4,1 MPa bei 70 % Rezyklat). Mit steigendem Rezyklatanteil steigt außerdem der Abrieb stark an (160–296* mm³ nach DIN, *50–70 % Gummimehl). Ein Einsatzfall wäre beispielsweise hochelastische, penetrationsresistente Bahnenware (Folie, bis hinunter zu 2 mm herstellbar).

Aufgrund der meist hohen Schmelztemperaturen (in der Regel über 180 °C) treten bei der Compoundierung mit Thermoplasten jedoch allgemein thermische Zersetzung der Gummimehle und die Freisetzung von gasförmigen Abbauprodukten auf (vgl. Kap. 6.3). Neben einer Geruchsbelästigung bei der Verarbeitung und durch die Produkte selbst bestehen auch hinsichtlich der potentiellen Gesundheitsgefährdung ähnlich gelagerte Fragestellungen, wie sie in Kapitel 4.6 im Kontext der Anwendung im Straßenbau beschrieben sind. Ein Einsatz im Innenraum scheidet daher tendenziell aus, auch die Lagerfähigkeit erscheint aufgrund der Geruchsemission eingeschränkt.

Besonders vorteilhaft ist, dass derartige Werkstoffe mit, teils vollautomatisierten, Standardverfahren der Thermoplastverarbeitung kontinuierlich verarbeitet werden können (vgl. [KHK18]). Um das Problem der Geruchsentwicklung zu minimieren, wurde außerdem an der TU Chemnitz eine einstufige Verarbeitungstechnologie entwickelt, bei denen die Rohstoffe, ohne zwischengelagerte Compoundierung, direkt gemischt und endlos zu Folien verarbeitet werden (vgl. [KHK18]). Dies hat den Vorteil, dass der Werkstoff nur einmal aufgeschmolzen werden muss.

Für die Compoundierung mit TPU müssen die Gummimehle in der Regel vorgetrocknet werden, da sonst Fehlstellen (Hohlräume) im Werkstoff entstehen können (CO₂-Bildung durch chem. Reaktion mit Wasser). Eine Ausnahme bildet die Verarbeitung der Materialien durch Spritzguss, hier ist die Vortrocknung in der Regel nicht notwendig.

7.8 Kosten und Performancevergleich der Matrixwerkstoffe PUR, TPU und Kautschuk

Die Einführung von Messverfahren mit intensiverer Extraktion durch Heißextraktion für die Anwendung nach Verordnung (EU) 1272/2013 bzw. MVV TB wird im Folgenden als „Szenario 1“ bezeichnet. Die Einführung von Emissions-Messungen für die MVV TB, welche an die Stelle der PAK-Gehaltsgrenzwerte treten, wird als „Szenario 2“. Im Falle der Einführung von Migrationsmessungen anstelle der PAK-Grenzwerte kann davon ausgegangen werden, dass die dann bestehenden Grenzwerte problemlos auch mit reinem Granulat eingehalten werden können. Die Überlegungen den PAK-Gehalt betreffs wären hier belanglos, weshalb auf eine separate Betrachtung verzichtet wird.

In Abbildung 28 werden die relativen Werkstoffkosten in Abhängigkeit vom Rezyklatanteil dargestellt. **Diese Übersicht kann insbesondere dazu dienen, die Umsetzbarkeit und das Einsparpotential an Rohstoffkosten unter einem gegebenen Anwendungsfall orientierungswise zu überschlagen.** Die farbigen Balken zeigen verschiedene Matrixwerkstoffe. Die horizontale Ausdehnung der Balken repräsentiert den geschätzten technisch und wirtschaftlich sinnvollen Rezyklatanteil. Exemplarisch wird am rechten Rand die Zugfestigkeit (MPa, Megapascal) von validierten, großtechnisch erprobten Werkstoffen dargestellt. Eine verarbeitungsfertige Kautschukmischung ohne Rezyklat wird durch einen grauen Punkt gekennzeichnet (rechte Seite, 25 MPa). Mit gestrichelten roten Balken sind die im Szenario 1 rechnerisch maximal möglichen Rezyklatgehalte für die verschiedenen Regelungen (vgl. Tabelle 31) dargestellt. Weiterhin finden sich in Abbildung 29, korrespondierend zu den eingekreisten Nummern, Abbildungen exemplarischer Werkstoffe und deren optischer Eigenschaften sowie relativer Netto-Endverbraucherpreisen.

Es zeigt sich, dass sich die Werkstoffkosten für PUR-basierte Mischwerkstoffe für den Einsatz in Aufenthaltsräumen im Szenario 1 theoretisch mehr als versechsfachen würden (0,20 €/kg auf 1,30 €/kg), da der Rezyklatgehalt in relevanten Anwendungsfeldern (MVV TB) rechnerisch auf 62 % abgesenkt werden müsste. Dieser Wert liegt bereits nach am tatsächlichen Netto-Endverbraucherpreis typischer Formteile (ca. 1,50 bis 3 €/kg).

Eine Option wäre eine teilweise Substitution von Altreifenrezyklat durch kostengünstige, PAK-freie Füllstoffe. Für Kautschukmischungen wird in Abbildung 28 eine exemplarische Kalkulation für den Einsatz von Kaolin durch einen weißen Kreis dargestellt („50 % Füllstoff statt Mehl“). Der Kreis repräsentiert eine NR-Kautschukmischung mit ursprünglich 70 % Rezyklatanteil, bei der 50 % des Gummimehls durch den Füllstoff Kaolin ersetzt wurden³⁸, um die Grenzwerte der Verordnung (EU) 1272/2013 im Szenario 1 einzuhalten. Die deutliche Unterschreitung des Grenzwertes resultiert aus der Berücksichtigung der, durch Ruß zusätzlich eingetragenen, PAK. Die Kalkulation für PUR und TPU ergibt sich trivial über die Kosten des Füllstoffs.

³⁸ Die Mischung enthält also jeweils 35 % Gummimehl und Kaolin.

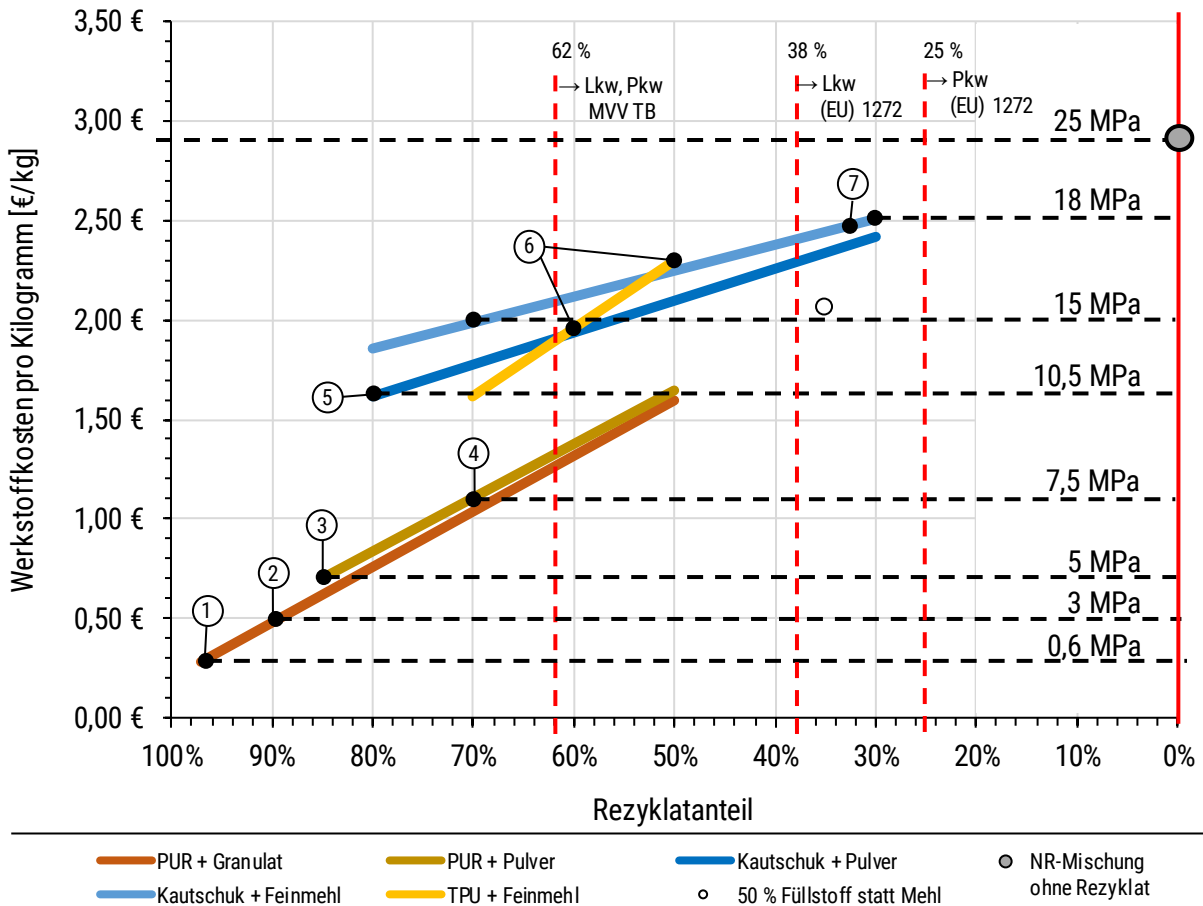


Abbildung 28: Übersicht der überschlägigen Rohstoffkosten für verschiedene Matrixmaterialien

Die Werkstoffkosten wurden anteilig aus den Kosten der notwendigen Rohstoffe Altreifenrezyklat und Matrixwerkstoff gebildet (Kalkulationsposten können Tabelle 41 entnommen werden). Es handelt sich um reine Rohstoffkosten (Netto, EXW). Bei den Kautschukmischungen wurde außerdem pauschal ein Euro pro Kilogramm für die Herstellung der Kautschukmischung aufgeschlagen.

Tabelle 42: Annahmen zur Brechnung der Werkstoffkosten

Legendeneintrag	Kalkulationsposten für Werkstoffkosten	
PUR + Granulat	3 €/kg	Polyurethan Prepolymer
	0,20 €/kg	Granulat (1–4 mm)
PUR + Pulver*	3 €/kg	Polyurethan Prepolymer
	0,30 €/kg	Altreifenpulver (1–0,4 mm bis < 0,2 mm, 0,20 – 0,70 €/kg)
Kautschuk + Pulver	1,90 €/kg	Kautschuk (NR) und Additive
	0,30 €/kg	Granulat/Pulver (0,5–1,5 mm)
	1,00 €/kg	Herstellung Kautschukmischung und Konfektionierung
Kautschuk + Feinmehl	1,90 €/kg	Kautschuk (NR) und Additive
	0,60 €/kg	Feinmehl (< 400 µm, z. T. < 200 µm)
	1 €/kg	Herstellung Kautschukmischung und Konfektionierung
50 % Füllstoff (jeweils 35 % Kaolin und Rezyklat – d. h. 50 % der urspr. 70 % Rezyklat wurden durch Kaolin ersetzt:)	1,30 €/kg	Kautschuk (NR) und Additive
	0,60 €/kg	Feinmehl (< 400 µm, z. T. < 200 µm)
	1 €/kg	Herstellung Kautschukmischung und Konfektionierung
TPU + Feinmehl	4 €/kg	Thermoplastisches Polyurethan (TPU)
	0,60 €/kg	Feinmehl (200–400 µm)

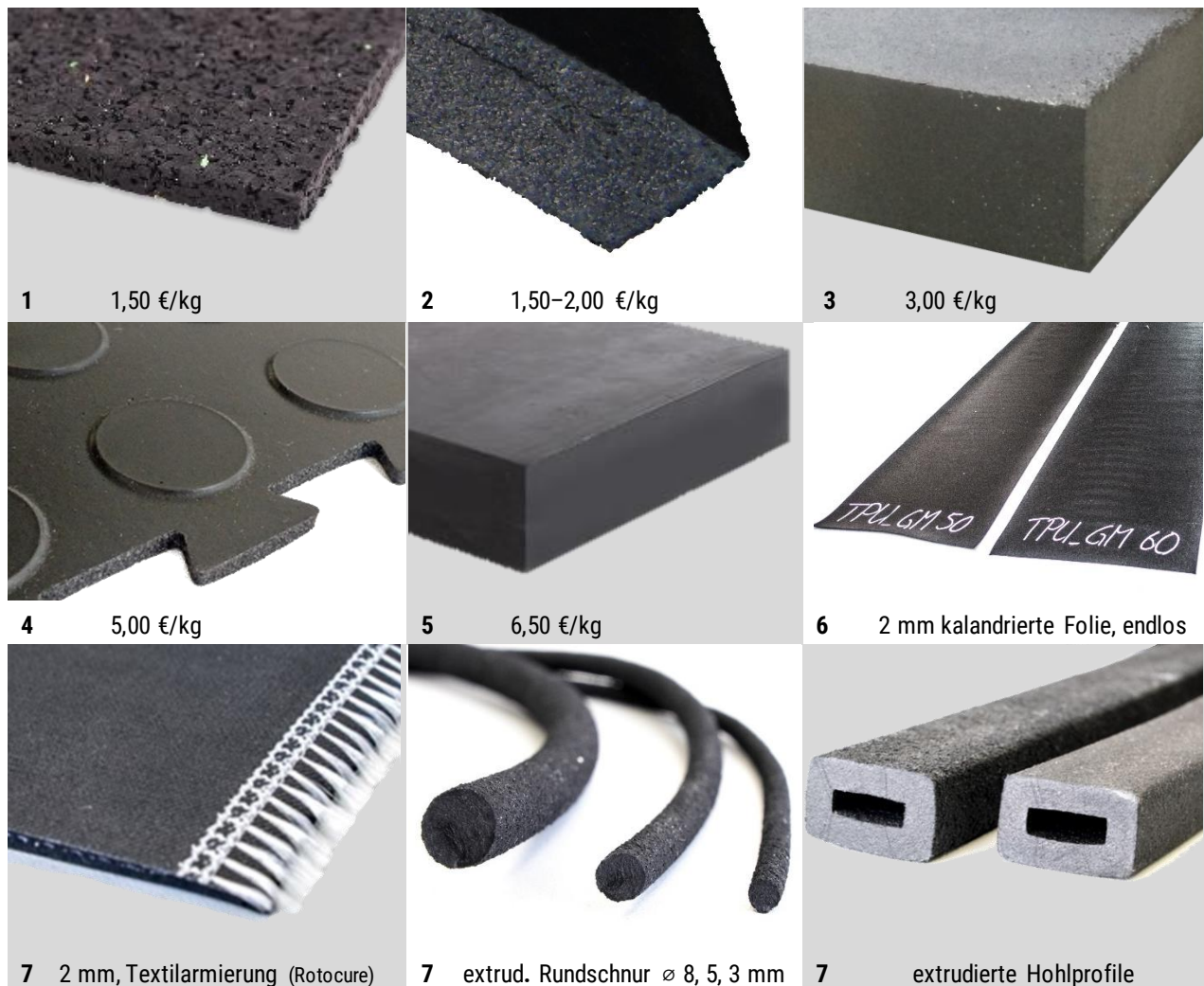


Abbildung 29: Exemplarische Produkte und Orientierungswerte für reale Netto-Endverbraucherpreise *

* Netto-Endverbraucherpreise verstehen sich als d. h. relative, gewichtsbezogene Preise, zu denen die Produkte üblicherweise im Handel angeboten werden. Im Unterschied zu den Werkstoffkosten gem. Abbildung 28 enthalten diese Werte daher sowohl die Fertigungs- wie auch Vertriebskosten sowie Handelsmarge.

7.9 Einsparpotential durch Rezyklateinsatz (Energie und Kosten)

Das Einsparpotential³⁹ von Primärrohstoffen durch Rezyklat kann über 90 % betragen. Der maximale Rezyklanteil ist dabei vom notwendigen Leistungspotential der Anwendung sowie der technischen Umsetzbarkeit im Hinblick auf die Verarbeitung abhängig.

Der finanzielle Vorteil des Einsatzes von Rezyklaten wird maßgeblich durch das Preisniveau der Primärrohstoffe (vgl. Tabelle 43) einer spezifischen Anwendung bestimmt sowie durch das relative Leistungsniveau der Recyclingwerkstoffe in Bezug auf die Primärrohstoffe. Um die ökonomischen Vorteile eines Rezyklateinsatzes voll auszuschöpfen ist zudem eine hoch effiziente Fertigung notwendig, die vergleichbar zur Herstellung von

³⁹ Bei granulatbasierten Produkten mit hohen Rezyklatanteilen von > 90 % ist der Begriff „Einsparpotential“ jedoch nicht zielführend. Derartige Produkte können auf Basis von Primärrohstoffen kaum wirtschaftlich hergestellt werden.

Neuware ist, um die Einsparung an Rohstoffkosten nicht durch Einbußen der Produktivität zu relativieren. Dies hat umso mehr Relevanz, als die Fertigung derartiger Recyclingprodukte am Standort Deutschland mit sehr hohen relativen Lohnkosten verbunden ist.

Am Beispiel Kautschuk liegen die Kosten für eine NR-basierten Kautschukmischung (ohne Rezyklat) bei etwa 2,90 €. Die Kosten einer fertigen Kautschukmischung mit 33 % bzw. 70 % mit Feinmehl betragen 2,50 € bzw. 2,- €. Das Einsparpotential liegt bei 0,40 € bzw. 0,90 € pro Kilogramm (14 % bzw. 31 %), ist jedoch auch mit Einbußen in den mechanischen Eigenschaften verbunden.

Tabelle 43 fasst den Energiebedarf zur Herstellung verschiedener Primärrohstoffe, die Altreifenrezyklat potentiell substituieren kann, deren Kosten sowie den Energiebedarf verschiedener Verfahren, die im Kontext des Reifenrecyclings relevant sind, zusammen.

Tabelle 43: Übersicht relevanter Kennwerte wie spezifischer Energiebedarf und Rohstoffkosten

Prozess	Merkmal	spezifischer Energiebedarf	Quelle	Rohstoffkosten
Primärrohstoffherstellung	Naturkautschuk:	4,4 kWh/kg	[Jon94]	ca. 1.500 €/t ⁴⁰
	SBR-Kautschuk:	36,1 kWh/kg	[Jon94]	ca. 1.200 €/t ⁴⁰
	EPDM-Kautschuk:	39,4 kWh/kg	[Jon94]	ca. 1.200 €/t ⁴⁰
	Polyurethan:	48,3 kWh/kg	[Jon94]	ca. 3.000 €/t
	TPE (Regranulat)			ca. 3.000 €/t (700 €/t)
	PVC hart (Regranulat weich)			ca. 900 €/t (400–700 €/t)
	Polystyrol (Regranulat)			ca. 1.900 €/t (450 €/t)
	PE/PP-Regranulat			ca. 430–750 €/t
Verarbeitung	Kautschukverarbeitung	5,6–8,3 kWh/kg	[Jon94]	
	- Mastikation (nur NR)	0,33 kWh/kg	[Jon94]	
	- Mischen (Banbury)	0,81 kWh/kg	[Jon94]	
	- Kalandrieren	1,83 kWh/kg	[Jon94]	
	- Extrusion	1,06 kWh/kg	[Jon94]	
	- Vulkanisation	1,75 kWh/kg	[Jon94]	
Recycling	Granulierung:	0,25 kWh/kg		46 €/t elektr. Energie ¹
	Granulat zu Pulver (kryogen):	0,24 kWh/kg + 1,75 kg N ₂ ²		222 €/t elektr. Energie ^{1,2}
	Stahl (16,3 %, Kap. 4.12) ³	270,- €/t Stahlschrott		44 €/t
Heizwert	Altreifen:	-8 kWh/kg	[BLA11]	304 €/t ^{4,5}
	Erdgas :	-10,3 kWh/kg (3,8 ct/kWh) ⁵	[VZR17]	
	Holzpellets:	-4,9 kWh/kg (3,86 ct/kWh) ⁵	[VZR17]	

¹ 18,55 ct/kWh, Brutto

² Die Herstellung von 1,75 kg flüssigem N₂ benötigt 0,97 kWh für Luftzerlegung und Verflüssigung.

³ Gewichteter Durchschnitt aus Lkw (26,2 %), Pkw (13,1 %) und Lkw (13,1 %) und bezogen auf Altreifen

⁴ Äquivalent bezogen auf die Brennstoffe Erdgas u. Holz

⁵ Nettopreis (ohne MwSt.)

⁴⁰ Zur Herstellung von Kautschukmischungen, die zu Gummi vulkanisiert werden können, sind weitere Additive und Verarbeitungsschritte notwendig. Eine NR-Mischung kostet ab Werk, je nach Rezeptur, etwa 2,50 bis 3,00 € pro Kilogramm.

7.10 Referenzanwendungen

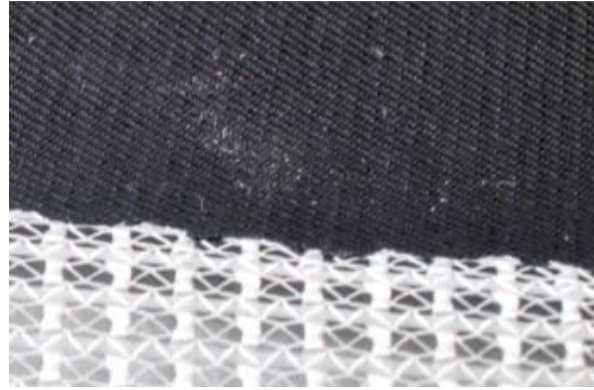
Um das Potential der kautschukbasierten Werkstoffe mit Gummipulver aufzuzeigen, hat die TU Chemnitz im Rahmen eines Forschungsprojekts eine Reihe exemplarischer Modellanwendungen umgesetzt [HK19]. So wurden zunächst, basierend auf den Erkenntnissen der PAK-Messungen gemäß Tabelle 31, eigene Werkstoffrezepturen entwickelt. Der Anteil der Gummipulver wurde dabei so eingestellt, dass die PAK-Grenzwerte sicher eingehalten wurden. Ferner wurden auch spezielle Niedrig-PAK-Ruß verwendet. Die Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung einiger hier entwickelter Werkstoffsysteme kann Anhang A.3.1 dieses Dokuments entnommen werden. Anschließend wurden die entwickelten Werkstoffrezepturen unter industriellen Bedingungen hergestellt (gemischt) und hinsichtlich einer optimalen Prozessfähigkeit weiter optimiert.

Die Mischungen wurden schließlich von Industriepartnern unter industriellen Bedingungen weiterverarbeitet. Als Referenzanwendungen wurden Gummiseile (Abbildung 30) und hochwertige Bahnenware (Abbildung 31) ausgewählt. Diese sind, hinsichtlich der Materialbeanspruchung und den zugrundeliegenden Kapazitäten der potentiellen Absatzmärkte, als besonders relevant bewertet worden.



Abbildung 30: Links: Durch Profilextrusion hergestellte Rundschnüre (Durchmesser 6 mm)
 Rechts: Daraus hergestellte Gummiseile mit verschiedener Ummantelung

Der Werkstoff basiert auf Naturkautschuk (36 %), Gummimehl (40 %, Lkw-Ganzreifen, kryogen vermahlen, < 200 µm, Fa. MRH Mülsen), Niedrig-PAK-Ruß (11 %) sowie weiteren Komponenten. Die Mischungsherstellung erfolgte im industriellen Maßstab bei der Firma Polymer-Technik Elbe GmbH (Wittenberg). Die Extrusion der Rundschnüre erfolgte unter industriellen Bedingungen bei den Firmen EUG GmbH (Vierenheim), Gummiwerk Meuselwitz GmbH sowie Lausitz Elaste GmbH (Rothenburg/Oberlausitz). Die Gummiseile wurden von der Firma Estoma e.Kfm. (Markneukirchen) hergestellt.



Quelle: Hoyer et al. (2019)

Abbildung 31: Durch kontinuierliche Vulkanisation (Rotocure) hergestellte Bahnenware

Links: Bahnbreite 1,25 Meter, Dicke 2 mm. Reißfestigkeit: 16 MPa, Dehnung: 440 % (ohne Armierung, aber möglich)

Rechts: Bahnbreite 1,25 m, Dicke 0,6 mm, (mit Textilarmierung)

Der Werkstoff basiert auf Naturkautschuk (32 %), Gummimehl (30 %, Lkw-Ganzreifen, kryogen vermahlen, < 200 µm, Fa. MRH Mülsen GmbH), Niedrig-PAK-Ruß (17 %), Hilfsmittel zur Fließverbesserung (Vestenamer, Fa. Evonik Industries AG) sowie weiteren Komponenten. Die Mischungsherstellung erfolgte im industriellen Maßstab bei der Firma WAGU Gummitechnik GmbH (Warstein-Belecke). Die Fertigung der Bahnenware erfolgte unter industriellen Bedingungen bei der Firma PolymerTechnik Ortrand GmbH.

Die Mischungskosten (Rohstoffe inklusive Kosten für das Mischen) bewegten sich im Bereich von 2,50 € pro Kilogramm (inkl. Kosten für das Gummimehl von 0,70 €/kg). Die damit verbundenen Einsparungen an Werkstoffkosten werden jedoch teilweise durch eine Verschlechterung des Verarbeitungsverhaltens, damit einhergehend der Produktionsgeschwindigkeit, relativiert. Das Gummimehl bewirkt insbesondere eine Verschlechterung der Fließfähigkeit (Anhebung der Viskosität), wodurch vordergründig die Produktionsgeschwindigkeit gedrosselt werden musste. Dieser Effekt war teilweise durch den Einsatz von Hilfsmitteln zur Fließverbesserung zu kompensieren, bedarf jedoch grundsätzlich weiterer Forschungs- und Entwicklungsarbeiten zu dessen Minimierung. Die Wirtschaftlichkeit wird dadurch, insbesondere bei der Produktion am Standort Deutschland, stark negativ beeinflusst.

Auch in Bezug auf das Vernetzungsverhalten sowie die Lagerstabilität der Mischungen wurden (negative) Auswirkungen durch das Gummipulver festgestellt. Die Verarbeitungszeit der Mischung wird verkürzt (schnellere Anvulkanisation), was mit zunehmender Lagerzeit noch verstärkt wurde.

Hinsichtlich der umsetzbaren Werkstoffeigenschaften, insbesondere der Härte⁴¹, bestehen Grenzen, welche durch die SHORE-Härte der Gummipulver vorgegeben werden. In den Versuchsreihen konnten, ausgehend von einem Gummipulveranteil von 40 %, Werkstoffe mit einer SHORE-Härte von 60 bis 80 SHORE A hergestellt wer-

⁴¹ Die sogenannte SHORE-Härte ist eine wichtige Werkstoffeigenschaft von Gummi und kann bei üblichen Werkstoffsystemen in weiten Bereichen durch die Mischungsrezeptur eingestellt werden.

den. Um die Bandbreite der möglichen Anwendungen zu erweitern, bedarf es daher weiterführender Forschungs- und Entwicklungsarbeiten, etwa hinsichtlich einer Plastizierung der Gummipulver durch mechanische, thermische oder chemische Verfahren, mit dem Ziel die SHORE-Härte der Pulver zu reduzieren.

Die Gummipulver bewirken ferner tendenziell eine Verschlechterung der Eigenschaften der Elastomere. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind jedoch komplex und systemisch. Grundsätzlich werden alle relevanten Eigenschaften negativ beeinflusst, insbesondere die Zugfestigkeit, die Reißdehnung, der Weiterreißwiderstand, die Ermüdung und der Abrieb. Die erreichbaren Eigenschaften sind jedoch potentiell für eine Fülle von Anwendungen nutzbar. Insbesondere die Gummiseile, deren Dehnung durch die Umflechtung begrenzt wird, sind ein sehr gutes Beispiel für eine optimale Einsatzmöglichkeit solcher Rezyklate, bei der die Einbußen an Kennwerten kaum relevant sind.

8 Quellen

- ACE20 Auto Club Europa e. V.: Runderneuerte Reifen – Neues Leben eingehaucht. 23.04.2020 Verfügbar unter URL: <https://www.ace.de/nc/ratgeber/fahrberichte/fahrberichte-artikel/artikel/runderneuerte-reifen-neues-leben-eingehaucht/>
- ADA20 ADAC: Runderneuerte Reifen: Eine gute Alternative zu Neureifen? Verfügbar unter URL: <https://www.adac.de/rund-ums-fahrzeug/ausstattung-technik-zubehoer/reifen/reifenkauf/runderneuerte-reifen/>
- Ama01 A. Amash, U. Giese, R. H. Schuster, Interphasenanbindung von Altgummimehlen [report], EUREKA-project Tailor Made Rubber Recycling (TAMARREC, grant number 1481085), 2001.
- BAS00 Bundesanstalt für Straßenwesen: Verkehrssicherheit runderneuerter Reifen. Verfügbar unter URL: <https://www.bast.de/BAS00/DE/Publikationen/Archiv/Infos/2001-2000/05-2000.html>
- BfR09 Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), PAK in verbrauchernahen Produkten müssen so weit wie möglich minimiert werden, Aktualisierte Stellungnahme Nr. 025/2009 des BfR vom 8. Juni 2009
- BfR10 Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Krebserzeugende polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Verbraucherprodukten sollen EU-weit reguliert werden - Risikobewertung des BfR im Rahmen eines Beschränkungsvorschlages unter REACH. Stellungnahme Nr. 032/2010 des BfR vom 26. Juli 2010
- BHV16 N. Bartsch, J. Heidler, B. Vieth, C. Hutzler and A. Luch (2016) Skin permeation of polycyclic aromatic hydrocarbons: A solvent-based in vitro approach to assess dermal exposures against benzo[a]pyrene and dibenzopyrenes. J. Occup. Environ. Hyg. 13, 969-979.
- BiC03 BiCon AG, Altreifenentsorgung Was ist ökologisch sinnvoll? Verfügbar unter URL: http://www.bicon-ag.com/gutachten-uvp/VCS_Altreifen_BiCon_2003.pdf
- BiC03 BiCon AG, Altreifenentsorgung Was ist ökologisch sinnvoll? Verfügbar unter URL: http://www.bicon-ag.com/gutachten-uvp/VCS_Altreifen_BiCon_2003.pdf
- BLA11 Bayerisches Landesamt für Umwelt. InfoBlatt Abfallwirtschaft: Altreifen. 2011
- BLA12 Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Chemikaliensicherheit (BLAC), Bericht zum nationalen Überwachungsschwerpunkt „PAK in Reifen“. Baden-Württemberg, 2012.
- Bra10 Braun H. Sekundärbrennstoffeinsatz in der Zementindustrie -vom Altreifen bis zum Tiermehl. Lafarge - Centre Technique Europe Centrale GmbH, Wien.
- BRV19 webseite des BRV (Pressemitteilung). Reifenersatzgeschäft in Deutschland 2018, Tabelle "Reifenersatzgeschäft in Deutschland", Stand 03/2019. Verfügbar unter URL: https://www.bundesverband-reifenhandel.de/fileadmin/user_upload/Pressemitteilungen/2019/PI_19031501_REG_2018_2019_Tabelle.pdf
- BRV20 Bundesverband Reifenhandel und Vulkaniseur-Handwerk e. V. (BRV), Branchenspezifische Kriterien für die Zertifizierung von Altreifenentsorgungsbetrieben
- BSB18 J. Barrero-Moreno, C. Senaldi, I. Bianchi, O. Geiss, S. Tirendi, A. Folgado de Lucena, F. Barahona, G. Mainardi, P. Leva, and P. Aguar-Fernandez (2018). "Migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from plastic and rubber articles." JRC Technical Reports EUR 29282 EN.
- Caa15 Thomas Caasmann, Gesellschaft für Technische Überwachung (GTÜ). Beitrag auf Welt.de: Was taugen runderneuerte Reifen wirklich? 19.03.2015. Verfügbar unter URL: <https://www.welt.de/motor/article138565689/Was-taugen-runderneuerte-Reifen-wirklich.html>.
- CCB18 Cardona, N.; Campuzano, F.; Betancur, M.; Jaramillo, L.; Martínez, J.D. (2018): Possibilities of carbon black recovery from waste tyre pyrolysis to be used as additive in rubber goods -a review-. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 437, 012012. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/437/1/012012/meta> (04.12.2020)
- Con99 Continental. Produkt-Ökobilanz eines Pkw-Reifens. Hannover, 1999

- CTS19 CTS Bitumen GmbH. CTS GRM presentation a rubber modified bitumen granulate. 2015. Verfügbar unter URL: https://www.cts-bitumen.de/images/pdf/Was_ist_CTS_GRM.pdf
- Dan20 Danninger R. (Danninger OHG Spezialtransporte), Auskunft einer telefonischen Befragung.
- DIB19 Deutsches Institut für Bautechnik. Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB 2019/1), Ausgabe 15.01.2020, Kapitel 2.2.2
- EB19 Eurobitume Deutschland Statistik Bitumenverbrauch 2018. Brüssel, 23. August 2019
- EC13 Europäische Kommission. Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 der EU-Kommission vom 6. Dezember 2013 zur Änderung von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlament und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH) hinsichtlich polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe
- EC17 Europäischen Kommission. M/556: DURCHFÜHRUNGSBESCHLUSS DER KOMMISSION vom 1.12.2017 über einen Normungsauftrag an das Europäische Komitee für Normung und das Europäische Komitee für elektrotechnische Normung in Bezug auf die Einhaltung der Kriterien für den Höchstgehalt polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in Gummi- und Kunststoffbestandteilen von Erzeugnissen, die zur Abgabe an die breite Öffentlichkeit in Verkehr gebracht werden und zur Unterstützung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates
- EC20 Europäische Kommission. Draft Commission Regulation amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council as regards Polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAHs) in granules or mulches used as infill material in synthetic turf pitches or in loose form on playgrounds or in sport applications
- ECA17 Europäische Chemikalienagentur (ECHA): ANNEX XV report –An Evaluation of the Possible Health Risks of Recycled Rubber Granules Used as Infill in Synthetic Turf Sports Fields
- ECA20 Europäische Chemikalienagentur (ECHA): Restricting the use of intentionally added microplastic particles to consumer or professional use products of any kind. 2020
- ECA20 Europäische Chemikalienagentur (ECHA): Restricting the use of intentionally added microplastic particles to consumer or professional use products of any kind.
- EP06 Europäisches Parlament. Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006. ANHANG XVII, Nummer 50, Spalte 2
- ETR11a European Tyre and Rubber Manufacturers' Association ETRMA), ETRMA high-PAH Oil Testing Programme Q&A. 03.2011. Verfügbar unter URL https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2011/03/20110301_-_ETRMA_Q-A_PAH_Oil_testing_programme.pdf
- ETR11b European Tyre and Rubber Manufacturers' Association ETRMA), Second testing program confirms: REACH compliance tests continue to give failing grades to tyre imports. Pressemitteilung, 10.2011. Verfügbar unter URL: https://www.etrma.org/wp-content/uploads/2019/09/pah-2nd-round_press-release_2011-10-17.pdf
- FGS03 FGSV e. V. Forschungsgesellschaft für Straßen-und Verkehrswesen. Stellungnahme der Arbeitsgruppe „Asphaltstraßen“: Einsatz von Gummi in Bitumen - Offene Fragen. Straße+Autobahn, 2.2003
- GJN97 Gimmer G., Jacob J., und Naujack K.-W. Atmospheric emission of polycyclic aromatic hydrocarbons in sampling areas of the German environmental specimen bank. Method for the precise measurement of gaseous and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the sub-nanogram range using deuterated internal standards. Chemosphere, 1997, 34, 2213-2226.
- Gog19 Gogolin, D.: Die Performance stimmt: Entwicklung und Umsetzung eines hochverformungsbeständigen Asphaltkonzeptes mit Gummimodifizierung. Asphalt & Bitumen, Nr. 06 (2019): 30–35
- HK19 Hoyer, S.; Kroll, L.: Zero-waste production: Technology for the in-house recycling of technical elastomers. In: Procedia Manufacturing, Volume 33, 2019. S. 335–342. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.04.041>

- HK19 Hoyer S., Kroll L.: Forschungsprojekt RubberTyRec. Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme InterSpiN: Internationalisierung von Spitzenclustern, Zukunftsprojekten und vergleichbaren Netzwerken [AktENZEICHEN 03INT510BA], Projektmanagement: Projektträger Jülich (PtJ)
- HKS20 Hoyer, S., Kroll, L., Sykutera D.: Technology comparison for the production of fine rubber powder from end of life tyres. In: Procedia Manufacturing, Volume 43, 2020. S. 193-200. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.02.135>
- HLP19 Hoyer S.¹, Lippert K.², Pisulla K.², Behnke A.², Seidel A.², Kroll L.¹: Bisher unveröffentlichte zweijährige Messkampagne der TU Chemnitz. Bundesexzellenzcluster MERGE (EXC 1075), 1 Technische Universität Chemnitz in Kooperation mit Biochemisches Institut für Umweltcarcinogene (2 BIU Grimmer). Forschungsprojekt RubberTyRec. Gefördert durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmen der BMBF-Fördermaßnahme InterSpiN: Internationalisierung von Spitzenclustern, Zukunftsprojekten und vergleichbaren Netzwerken [AktENZEICHEN 03INT510BA], Projektmanagement: Projektträger Jülich (PtJ)
- HWS20 Hoyer S., Wagner J, Steinmetzer S., Umweltbundesamt. Umfrage bei Unternehmen entlang der Entsorgungskette von Altreifen im Rahmen des Vorhabens Evaluation der Erfassung und Verwertung ausgewählter Abfallströme zur Fortentwicklung der Kreislaufwirtschaft. 01.06.-18.07.2020
- ife99 Institut für Energie- und Umweltforschung (ifeu): Ökologische Bilanzen in der Abfallwirtschaft. Umweltbundesamt: Forschungsbericht UBA-FB 99-014
- Jon94 Jones K. P.: Natural rubber as a green commodity- Part II. Rubber Developments vol 47 no 3/4 1994
- KHK18 Kroll, L.; Hoyer, S.; Klaerner, M.: Production technology of cores for hybrid laminates containing rubber powder from scrap tyres. In: Procedia Manufacturing, Volume 21, 2018, pp. 591–598, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.02.160>
- Kle20 Klein, T.: A versatile crosslinker and “de-linker” additive for modified bitumen. 7th E&E CONGRESS Eurasphalt & Eurobitume
- Kle82 W. Kleemann, Mischungen für die Elastverarbeitung – Entwicklung, Herstellung, Anwendung; Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982
- Kur20 Kurz Krakassenhandel GmbH: ANKAUFLISTE FÜR GEBRAUCHT-REIFEN UND KARKASSEN. Verfügbar unter URL: https://kurz-karkassenhandel.de/wp-content/uploads/kurz_ankaufliste-gebrauchtreifen-und-karkassen_09-2020.pdf
- KW17 Kraft J., Wellner F.: Entwicklung von gummimodifizierten Bindemitteln und deren Einsatz in Asphaltstraßenbefestigungen im Freistaat Sachsen. Institut für Stadtbauwesen und Straßenbau, Technische Universität Dresden. 5. DRESDNER ASPHALTTAGE, 2017
- Lee20 Leers, A. [2020]: Telefongespräch mit Herrn Leers (Re-Match A/S) am 25.08.2020
- MUB10 Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, Ergebnisse der Marktüberwachung 2010 im Bereich Chemikaliensicherheit. 2010. Verfügbar unter URL: <https://um.baden-wuerttemberg.de/de/presse-ergebnisse-der-marktueberwachung-2010-im-bereich-chemikaliensicherheit-1/service/presse/pressemitteilung/pid/>
- MUR11 Ministerium für Umwelt, Energie, Ernährung und Forsten des Landes Rheinland-Pfalz, Marktüberwachung PAK in Reifen. 2011. Verfügbar unter URL: <https://mueef.rlp.de/de/themen/umweltschutz-umwelt-und-gesundheit/chemikaliensicherheit/stoffliche-marktueberwachung/pak-in-autoreifen/>
- NLB20 Niedersächsisches Landesamt für Bau und Liegenschaften (NLBL), Baufachliche Richtlinien Recycling, A-5.3.2 Register für nicht gefährliche Abfälle. Webseite, Abruf am 04.02.2020. Verfügbar unter URL: https://www.bfr-recycling.de/anhang_5.html
- PI20 plasticsinsight. <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/>
- Pne20 Webseite PneuHage: Top 20 der meistverkauften Reifen, siehe <https://www.pneuhage.de/quicklinks-3/top-20-winterreifen-groessen> und <https://www.pneuhage.de/quicklinks-3/top-20-sommerreifen-groessen>

- ReT14 "Classification of retreaded truck tyres in order to comply with future environmental performance and safety requirements", EU-Project RE-TYRE ID: 286830, Funded under: FP7-SME Coordinated by: STICHTING KENNIS-CENTRUM LEIDEN, Netherlands, 2014
- RS13 Röthemeyer, F.; Sommer, F.: Kautschuktechnologie: Werkstoffe – Verarbeitung – Produkte. 3. Auflage. München: Hanser Verlag, 2013
- Rüh09 Rühl Reinhold. Gesprächskreis Bitumen. Publikation Temperaturabgesenkte Asphalte. 2009
- Sad12 Ioannis S. Christoffer B., Christer J., Roger W.: Automobile Tires. A Potential Source of Highly Carcinogenic Dibenzopyrenes to the Environment. Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 3326–3334
- Sai15 S. Saiwari, W. Dierkes, J. Noordermeer, A. Blume: Best practice for the devulcanization of sulfur-cured SBR rubber. University of Twente, Enschede. 2015
- Sdl10 Staatsministerium des Innern, Oberste Baubehörde im Bayerischen Staatsministerium des Innern: Technische Lieferbedingungen für Gummimodifizierte Bitumen. TL RmB-StB By. Ausgabe 2010
- SR03 Arbeitskreis Straßenbauabfälle Rheinland-Pfalz. Leitfaden für die Behandlung von Ausbaumasphalt und Straßenaufbruch mit teer-/pechtypischen Bestandteilen. Verfügbar unter URL: <https://www.edoweb-rlp.de/resource/edoweb:1750751-1/data>
- SR91 Schmidt, U./Reinke, D. (1991): Wiederverwertung von Altgummi, Status und Tendenzen in der Gummiindustrie, in: VDI-Gesellschaft Fahrzeugtechnik (Hrsg.): Neue Konzepte für die Autoverwertung, VDI-Berichte 934, Düsseldorf, S. 371
- UBA16 Umweltbundesamt (UBA): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe. Umweltschädlich! Giftig! Unvermeidbar? 2016
- UPB20 Umweltprobenbank des Bundes (UPB), EPA-Liste. Verfügbar unter URL: <https://www.umweltprobenbank.de/de/documents/13446>
- VDZ19 Verein Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ) Umweltdaten der deutschen Zementindustrie (jährlich erscheinend), verfügbar unter <https://www.vdz-online.de/>
- VDZ20 Schriftliche Auskunft des Vereins Deutscher Zementwerke e. V. (VDZ), Herr Stefan Schäfer. 29.10.2020
- VZR17 Verbraucherzentrale Rheinland-Pfalz e.V.: Kosten verschiedener Heizungssysteme im Vergleich. Stand: August 2017
- Wal01 Wallau, F.: Kreislaufwirtschaftssystem Altauto. Deutscher Universitäts-Verlag, Wiesbaden, 2001
- wdk13 o.V. (wdk - Wirtschaftsverband der deutschen Kautschukindustrie e. V.), Altreifenverwertung in Deutschland, Fachgespräch Verwertung von Altreifen Umweltbundesamt, Berlin 28. Juni 2013. Verfügbar unter URL: <https://docplayer.org/48523875-Altreifenverwertung-in-deutschland-fachgesprach-verwertung-von-altreifen-umweltbundesamt-berlin-28-juni-2013.html>
- Wil18 Wilhelm J.: Gummimodifizierter Asphalt –Wo stehen wir? (Präsentation). 2018. Verfügbar unter: https://www.asphalt.de/fileadmin/user_upload/DAV-INFO_Gummi_Linstow.pdf

A Anhang

A.1 Details zur Versuchsdurchführung der PAK-Gehaltsbestimmung

A.1.1 Probenahme

Lkw-Ganzreifen: Für die monatlichen Proben entnimmt die MRH Mülsener Rohstoff- und Handelsgesellschaft mbH (MRH) über einen Zeitraum von zwei Wochen Proben (Produktionsmenge ca. 100 t). An mehreren Tagen werden zwei- bis dreimal je 50–100 Gramm der aktuellen Produktion entnommen. Insgesamt wird eine 2–3 kg schwere Monatsprobe erstellt. Von der so gewonnenen Monatsprobe wird mit Hilfe eines Probenteilers eine Probe von etwa 300 Gramm getrennt.

Lkw-Lauffläche: Das Material wird durch kryogene Vermahlung von Raumehl aus der Runderneuerung von Lkw-Reifen hergestellt. Die Vermahlung dieses Materials erfolgt bei MRH Mülsen nur bei Bedarf und in Losgrößen von ca. 22 Tonnen. Durch diese chargenweise Verarbeitung wird die Kontamination mit Material aus der Ganzreifenverwertung minimiert, kann aber nicht genau quantifiziert werden. Die Probenahme erfolgt analog zur Entnahme von Lkw-Ganzreifen. Weiterhin wurde für die 3-fach Bestimmung der Probe in 2019 Raumehl verwendet, wie es direkt bei der Runderneuerung anfällt.

Pkw-Ganzreifen: PVP Triptis entnimmt alle 3 Stunden eine Probe aus der laufenden Produktion, kurz bevor das Material in Säcke verpackt wird. Das täglich gesammelte Material wird dann mit Hilfe eines Riffler-Teilers in Tagesproben von etwa 150–300 Gramm reduziert. Die Tagesproben werden dann zu Wochenproben und diese schließlich zu Monatsproben zusammengefasst, wobei die Probe intensiv gemischt und ihre Menge an jeder Vereinigung mittels eines Riffler-Teilers reduziert wird.

A.1.2 Messintervall und -häufigkeit

Die Messungen erfolgten im Zeitraum von Juli 2017 bis Juli 2019 gemäß Tabelle 44. Die Anzahl der jeweils durchgeführten Mehrfachbestimmung einer Materialprobe wurde in den jeweiligen Feldern eingetragen. Die Proben wurden zunächst über einen gewissen Zeitraum gesammelt und in vier diskreten Messreihen (jeweils gelb und grau gekennzeichnet) am BIU Grimmer analysiert.

Für Pkw-Reifen erfolgte in den Monaten Juli bis September 2017 zunächst jeweils eine Einzelmessung von Wochenmischproben (Angabe „Woche“). Für die Lkw- (08.2017–07.2018) und Pkw-Ganzreifen (10.2017–07.2018) erfolgte im ersten Jahr jeweils eine Doppelbestimmung der Monatsmischproben und im folgenden Jahr jeweils nur noch eine Einzelmessung. Für Lkw-Laufflächen erfolgte jeweils eine Einzelmessung im ersten Jahr, wobei kryogen vermahlene Mehl kleiner 400 µm verwendet wurde. Im Juni 2009 wurde eine Dreifachmessung einer einzelnen Probe durchgeführt, wobei unbehandeltes Raumehl als Probenform gewählt wurde.

Die Unterschiede zwischen den Monats- und Wochenmischproben bei Pkw-Ganzreifen waren statistisch nicht signifikant, weshalb hier hinsichtlich der Ergebnisauswertung nicht differenziert wird. Signifikante jahreszeitliche Schwankungen, etwa im Hinblick die auf Sommer- und Winterperiode, waren nicht zu erkennen. Die Unterschiede zwischen kryogen vermahlenem Mehl (< 400 µm) und Raumehl bei den Lkw-Laufflächen waren statistisch signifikant und wurden entsprechend separat ausgewertet.

Tabelle 44: Messfrequenz und -häufigkeit der PAK-Messungen

Anzahl der (Mehrfach-)Bestimmung der jeweiligen Monatsprobe, farbliche Differenzierung der diskreten Messreihen

Jahr Monat	2017						2018												2019							Σ
	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	
Lkw-Ganzreifen		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	36
Lkw-Lauffläche	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1										3 ¹⁾		13 (+3)	
Pkw-Ganzreifen	2	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	41	
Woche ²⁾	30 31		32 33		34 35		36 37		38																	

1) In Abgrenzung zu den vorherigen Messungen mit Feinmehl erfolgte hier eine Dreifachbestimmung einer Probe in einem kleineren Raum.
2) Es erfolgte bei den Pkw-Reifen zunächst jeweils eine Einzelmessung von Wochenmischproben, deren Zuordnung hier getroffen wird.

A.1.3 Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung von Pkw- und Lkw-Reifen

Erläuterungen zu der Ergebnisdarstellung und Auswertung in Tabelle 45 und Tabelle 46:

- Jeder Messwert einer diskreten PAK-Spezies sowie die Summenwerte in den fünf unteren Zeilen müssen für sich allein betrachtet werden, da die hier angegebenen Werte nicht notwendigerweise innerhalb einer diskreten Messung gleichzeitig vorlagen. Diesbezüglich werden hier auch die Summen der diskreten PAK nicht mit den jeweiligen Summenwerten in den unteren fünf Zeilen korrespondieren. Ein Aufsummieren der einzelnen Werte diskreter PAK-Spezies würde zu falschen Ergebnissen führen. Die Summenwerte wurden für jede einzelne Messung separat berechnet und anschließend die statistischen Kennwerte aus diesen diskreten Einzelsummen abgeleitet.
- In den Spalten 2 bis 4 werden die in den jeweiligen Regularien relevanten PAK farblich gekennzeichnet und der jeweils geltende Grenzwert angegeben. Sofern ein Summenzeichen eingetragen ist, findet sich der Grenzwert für den jeweiligen Summenwert in den fünf unteren Zeilen.
- Der absolute Fehler e entspricht der halben Breite des zweiseitigen Konfidenzintervalls des Mittelwertes \bar{x} zum Konfidenzniveau von 95 % ($\alpha = 0,05$). Definitionsgemäß umschließen die Grenzen des Konfidenzintervalls ($\bar{x} \pm e$) in 95 % der Fälle die wahre Lage des Mittelwertes. Das Konfidenzintervall ist damit ein Maß für den Bereich, in dem der wahre Mittelwert des jeweiligen PAK-Gehalts zu erwarten ist bzw. mit welcher Genauigkeit der wahre Mittelwert auf Basis des Stichprobenumfangs (n) und der vorliegenden Stichprobenstandardabweichung (s) geschätzt werden kann. Die Angabe des mittleren PAK-Gehaltes sollte daher grundsätzlich in der Form $\bar{x} \pm e$ erfolgen.
- Der Maximalwert gibt über alle Messungen hinweg für jedes einzelne PAK bzw. für die jeweiligen Summen den in einer Einzelmessung jeweils höchsten gemessenen Wert wieder.
- Anhand des p -Wertes wurde geprüft, ob eine Normalverteilung der gemessenen Werte auszuschließen ist. Der dazu verwendete Anderson-Darling-Test vergleicht die gemessenen Werte mit der theoretischen Verteilung der Werte in Bezug auf die Normalverteilung. Ist der p -Wert kleiner 0,05 ist die Hypothese abzulehnen, dass die Werte einer Normalverteilung entsprechen (in diesem Fall wurden die Felder rot gekennzeichnet). Demgegenüber bedeutet ein p -Wert größer als 0,05 jedoch nicht zwangsläufig, dass die Daten normalverteilt sind. Der Anderson-Darling-Test kann ab einem Stichprobenumfang von $n=8$ eingesetzt werden, weshalb auf eine Auswertung für das Raummehl aus Lkw-Lauffläche ($n=3$) verzichtet wurde.

Tabelle 45: Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung für Granulate, welche aus Pkw- (links) bzw. Lkw-Ganzreifen (rechts) hergestellt wurden

	Verordnung (EU) Nr. 1272/2013	MVV TB 2019/1	AfPS GS 2019:01 PAK (Kat. 3 b.)	Pkw, Ganzreifen (n=41)						Lkw, Ganzreifen (n=36)					
				Arithmetischer Mittelwert \bar{x}	absoluter Fehler e (halbe Breite Konfidenzintervall)	Empirische Standardabweichung s	Maximalwert aller Messungen	p-Wert Anderson-Darling-Test	p-Wert des Anderson-Darling In(w)	Arithmetischer Mittelwert \bar{x}	absoluter Fehler e (halbe Breite Konfidenzintervall)	Empirische Standardabweichung s	Maximalwert aller Messungen	p-Wert Anderson-Darling-Test	p-Wert des Anderson-Darling In(w)
Acenaphthen		Σ		0,13	0,04	0,14	0,87	0,00	0,00	0,21	0,03	0,08	0,46	0,02	0,51
Acenaphthylen		Σ		1,15	0,04	0,12	1,35	0,68	0,56	2,34	0,09	0,27	2,82	0,17	0,05
Anthanthren				3,92	0,22	0,69	4,88	0,00	0,00	2,99	0,22	0,64	4,27	0,01	0,00
Anthracen		Σ	Σ*	0,31	0,02	0,06	0,54	0,08	0,67	0,39	0,02	0,07	0,56	0,44	0,34
Benzo[a]anthracen	1	Σ	1	0,51	0,05	0,15	1,18	0,00	0,27	0,36	0,02	0,05	0,45	0,10	0,24
Benzo[a]pyren	1	5/Σ	1	1,82	0,06	0,19	2,50	0,02	0,01	1,72	0,05	0,14	2,04	0,81	0,66
Benzo[b]fluoranthren	1	Σ	1	0,92	0,05	0,16	1,44	0,34	0,28	0,54	0,02	0,06	0,69	0,05	0,17
Benzo[b]naphtho [2,1-d]thiophen				0,99	0,08	0,26	1,53	0,36	0,02	0,23	0,01	0,04	0,30	0,00	0,00
Benzo[c]phenanthren				0,21	0,01	0,03	0,29	0,93	0,66	0,17	0,01	0,02	0,21	0,01	0,00
Benzo[e]pyren	1		1	2,96	0,14	0,43	3,74	0,32	0,06	2,10	0,07	0,20	2,43	0,07	0,04
Benzo[ghi]fluoranthren				3,34	0,09	0,29	3,77	0,00	0,00	3,23	0,09	0,26	3,64	0,00	0,00
Benzo[ghi]perylen		Σ	1	13,0	0,37	1,16	14,3	0,00	0,00	11,6	0,34	1,01	12,7	0,00	0,00
Benzo[j]fluoranthren	1		1	0,29	0,02	0,07	0,56	0,01	0,19	0,17	0,01	0,02	0,23	0,35	0,63
Benzo[k]fluoranthren	1	Σ	1	0,29	0,02	0,06	0,46	0,89	0,46	0,15	0,01	0,03	0,22	0,80	0,37
Chrysen	1	Σ	1	1,01	0,06	0,20	1,49	0,63	0,43	0,55	0,02	0,05	0,64	0,07	0,12
Coronen				11,2	0,28	0,87	12,8	0,17	0,05	9,60	0,25	0,74	11,2	0,41	0,61
Cyclopenta[cd]pyren				4,59	0,20	0,62	5,52	0,02	0,00	4,16	0,22	0,64	5,22	0,56	0,40
Dibenzo[a,h]anthracen	1	Σ	1	0,07	0,01	0,03	0,16	0,00	0,31	0,03	0,00	0,01	0,05	0,09	0,59
Fluoranthren		Σ	Σ*	8,26	0,22	0,70	9,94	0,54	0,70	9,18	0,21	0,63	10,2	0,00	0,00
Fluoren		Σ		0,29	0,03	0,11	0,79	0,00	0,03	0,39	0,04	0,12	0,72	0,01	0,18
Indeno[1,2,3-cd]pyren		Σ	1	2,30	0,07	0,22	2,69	0,27	0,17	1,90	0,07	0,20	2,32	0,63	0,67
Naphthalin		Σ	10	1,62	0,16	0,52	3,39	0,00	0,00	2,36	0,12	0,35	3,64	0,05	0,29
Perylen				0,42	0,02	0,07	0,55	0,36	0,02	0,26	0,01	0,04	0,36	0,25	0,30
Phenanthren		Σ	Σ*	4,19	0,18	0,58	6,29	0,00	0,00	5,34	0,15	0,44	6,29	0,57	0,30
Pyren		Σ	Σ*	30,4	0,88	2,77	34,1	0,00	0,00	32,9	1,11	3,28	36,1	0,00	0,00
Triphenylen				1,02	0,07	0,23	1,54	0,56	0,24	0,37	0,01	0,04	0,46	0,77	0,43
* Σ 4 PAK AfPS GS			*50	43,1	1,16	3,69	49,7	0,01	0,00	47,8	1,42	4,19	52,6	0,00	0,00
Σ 8 PAK EU 1272/2013				7,87	0,37	1,16	11,1	0,35	0,09	5,62	0,17	0,51	6,71	0,08	0,06
Σ 15 PAK AfPS GS			50	67,9	1,83	5,80	79,1	0,00	0,00	69,3	1,94	5,75	76,2	0,00	0,00
Σ 16 PAK (EPA)		50		66,2	1,76	5,57	77,1	0,00	0,00	69,9	1,95	5,78	77,0	0,00	0,00
Σ aller 26 PAK				95,2	2,53	8,02	107	0,00	0,00	93,2	2,61	7,70	102	0,00	0,00

Tabelle 46: Ergebnisse der PAK-Gehaltsbestimmung Raumehl aus der Lkw-Reifen-Runderneuerung, in der Form von kryogen nachvermahlenem Feinmehl (links) sowie unbehandeltem Raumehl (rechts)

	Verordnung (EU) Nr. 1272/2013	MVV TB 2019/1	AfPS GS 2019:01 PAK (Kat. 3 b.)	Lkw, Raumehl < 400 µm (n=13)					Lkw, Raumehl (n=3)				
				Arithmetischer Mittelwert \bar{x}	absoluter Fehler e (halbe Breite Konfidenzintervall)	Empirische Standardabweichung s	Maximalwert aller Messungen	p-Wert Anderson-Darling-Test	p-Wert des Anderson-Darling In(w)	Arithmetischer Mittelwert \bar{x}	absoluter Fehler e (halbe Breite Konfidenzintervall)	Empirische Standardabweichung s	Maximalwert aller Messungen
Acenaphthen		Σ		0,21	0,04	0,06	0,36	0,26	0,49	0,10	0,01	0,01	0,11
Acenaphthylen		Σ		5,35	0,33	0,54	6,10	0,53	0,44	4,69	1,09	0,44	5,06
Anthanthren				4,55	0,62	1,02	6,26	0,53	0,55	1,72	0,58	0,23	1,99
Anthracen		Σ	Σ*	0,58	0,04	0,06	0,67	0,35	0,24	0,41	0,08	0,03	0,44
Benzo[a]anthracen	1	Σ	1	0,34	0,03	0,06	0,46	0,87	0,90	0,24	0,10	0,04	0,29
Benzo[a]pyren	1	5/Σ	1	2,68	0,22	0,37	3,38	0,59	0,61	1,85	0,56	0,23	2,10
Benzo[b]fluoranthren	1	Σ	1	0,84	0,07	0,11	1,08	0,88	0,95	0,63	0,19	0,07	0,72
Benzo[b]naphtho [2,1-d]thiophen				0,18	0,02	0,03	0,24	0,75	0,90	0,24	0,09	0,04	0,28
Benzo[c]phenanthren				0,22	0,02	0,03	0,27	0,28	0,18	0,19	0,01	0,004	0,20
Benzo[e]pyren	1		1	2,79	0,22	0,36	3,59	0,66	0,77	2,15	0,45	0,18	2,35
Benzo[ghi]fluoranthren				4,56	0,24	0,40	5,21	0,30	0,32	3,45	0,11	0,04	3,49
Benzo[ghi]perylen		Σ	1	15,12	1,29	2,14	19,27	0,55	0,57	10,67	2,12	0,86	11,61
Benzo[j]fluoranthren	1		1	0,26	0,03	0,06	0,39	0,33	0,46	0,18	0,05	0,02	0,20
Benzo[k]fluoranthren	1	Σ	1	0,24	0,03	0,05	0,32	0,69	0,79	0,16	0,06	0,03	0,19
Chrysen	1	Σ	1	0,51	0,05	0,08	0,71	0,04	0,09	0,54	0,26	0,10	0,66
Coronen				12,16	0,76	1,26	14,27	0,50	0,39	8,15	1,28	0,51	8,74
Cyclopenta[cd]pyren				10,24	1,07	1,77	12,60	0,15	0,13	7,05	2,40	0,96	7,94
Dibenzo[a,h]anthracen	1	Σ	1	0,02	0,00	0,01	0,04	0,19	0,53	0,001	0,000	0,000	0,001
Fluoranthren		Σ	Σ*	14,43	0,83	1,38	15,98	0,12	0,10	11,38	1,29	0,52	11,72
Fluoren		Σ		0,40	0,08	0,13	0,63	0,09	0,23	0,25	0,02	0,01	0,26
Indeno[1,2,3-cd]pyren		Σ	1	3,15	0,26	0,43	4,22	0,24	0,43	1,65	0,43	0,18	1,85
Naphthalin		Σ	10	7,48	0,57	0,95	8,78	0,47	0,50	6,74	1,11	0,45	7,16
Perylen				0,38	0,05	0,09	0,57	0,39	0,53	0,25	0,06	0,03	0,27
Phenanthren		Σ	Σ*	8,09	0,40	0,66	9,00	0,15	0,12	6,96	0,97	0,39	7,40
Pyren		Σ	Σ*	42,52	2,65	4,38	47,82	0,04	0,04	32,23	2,17	0,87	32,74
Triphenylen				0,27	0,03	0,05	0,37	0,24	0,54	0,30	0,08	0,03	0,33
* Σ 4 PAK AfPS GS			*50	71,59	4,18	6,91	79,70	0,05	0,05	56,02	5,35	2,15	57,71
Σ 8 PAK EU 1272/2013				7,69	0,57	0,94	9,57	0,80	0,78	5,76	1,61	0,65	6,51
Σ 15 PAK AfPS GS			50	99,07	6,24	10,33	113,5	0,10	0,09	75,80	8,93	3,60	79,43
Σ 16 PAK (EPA)		50		102,0	6,31	10,44	115,0	0,08	0,08	78,50	9,66	3,89	82,29
Σ aller 26 PAK				137,6	8,89	14,71	157,0	0,08	0,08	102,2	14,24	5,73	108,1

A.2 Details zur Versuchsdurchführung der PAK-Migration

A.2.1 Herstellung des Migrationsextraktes

Die Prüfkörper aus Gummigranulat (30 x 30 x 2 mm) wurden an der TU-Chemnitz hergestellt und entsprechen einer Oberfläche von 0,204 dm². Der Prüfkörper wird auf einer Analysenwaage ausgewogen und zusammen mit 20 mL 20%-igem (aq.) Ethanol (frisch angesetzt) in ein 100 mL Duran Schraubglas (mit Ethanol gespült) gegeben.

Zur PAH-Migration wird das Schraubglas in einem Schüttelwasserbad bei 40 °C und 120 Umdrehungen pro Minute für 24h bewegt. Anschließend wird es auf Raumtemperatur abgekühlt, die Gummiprobe entnommen und diese mit 5 mL 20%-igem (aq.) Ethanol abgespült. Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, dass sich bei einigen Prüfkörpern einzelne Partikel aus der Oberfläche des Gummiprüfkörpers ablösen können. In diesem Fall wurden die Partikel durch Filtration abgetrennt.

A.2.2 PAK-Analyse des Migrationsextraktes

Die am BIU verwendete Methode zur Bestimmung des PAK-Profiles in den Migrationsextrakten folgt der SOP PAH-0397 und stellt eine GC-MS-Methode nach dem Prinzip der Stabilisotopenverdünnungsanalyse dar, bei der routinemäßig deuterierte PAK-Verbindungen als interne Standards eingesetzt werden. Die publizierte Methode zur PAH-Bestimmung im sub-ppb Bereich wurde im Rahmen der Etablierung der Umweltprobenbank des Umweltbundesamtes entwickelt (Grimmer et al. 1997) und für eine Reihe von Matrices validiert.

Die abgetrennte ethanolische Migrationslösung wird im Scheidetrichter 2 x mit je 50 mL Cyclohexan ausgeschüttelt. Als isotopenmarkierte interne Standards wurde eine Mischung aus 10 deuterierten PAH hinzugefügt (1 mL PAH-STD-1118 (Verdünnung 1:250) in Toluol). Die vereinigten Cyclohexanphasen wurden mit 100 mL Wasser gewaschen.

Die weitere Probenvorbereitung umfasst eine Flüssig-Flüssig-Verteilung mit Mischungen aus DMF/H₂O/Cyclohexan gefolgt von einer Kieselgel-SPE mit Cyclohexan zur weiteren PAK-Anreicherung. Da die zu bestimmenden PAH-Gehalte sehr gering sind, muss die aufgearbeitete Probe auf ein sehr kleines Volumen eingeeengt werden (< 10µL). Schließlich wird ein Aliquot der resultierenden konzentrierten PAK-Lösung für die GC-MS(SIM-Modus)-Analyse verwendet (Agilent Tech. mit Chem Station Software; Agilent 6890 N Instrument ausgestattet mit einem 5973 MSD und einer automatischen Probengeber-Injektor-Einspritzung der Serie 7683). In Verbindung mit einem etablierten Temperaturprogramm wird eine kommerzielle zur PAH-Bestimmung geeignete GC-Kapillare eingesetzt, wobei auf die Trennungen von Triphenylen und Chrysen sowie den 3 isomeren Benzofluoranthenen geachtet werden muss. Zur Qualitätssicherung wurden regelmäßig Kalibrierungen der analytischen Instrumente mit Referenzmaterialien und Leerwertanalysen der Labore durchgeführt. Die Migrationsergebnisse für die einzelnen PAH wurden auf die Fläche bezogen und nach Umrechnung in µg/dm² berichtet.

A.2.3 Bestimmungsgrenze (LOQ) für Migrationsanalysen

Bei der Migrationsanalytik wird die absolute Menge der migrierten PAH pro Prüfkörperoberfläche (hier $30 \times 30 \times 2 \text{ mm} = 20,4 \text{ cm}^2$, Volumen = $1,8 \text{ cm}^3$) bestimmt. Ausgehend von den Standard-Bestimmungsgrenzen (DIN 32645, Kalibriergeradenmethode) wird so verfahren, dass die Bestimmungsgrenze (LOQ, limit of quantitation) für eine Standardprobe (Konzentrationsangabe) auf die absolute Menge an PAH umgerechnet wird.

Beispiel: der LOQ für Benzo[a]pyren, ausgehend von einem Probengewicht von 10 g, beträgt 42 ng/kg. Dies entspricht 0,420 ng BaP absolut in der Probe. Für die Migrationsproben wird demnach eine LOQ für Benzo[a]pyren von 0,42 ng/Probe (= $1,04 \text{ ng}/0,204 \text{ dm}^2$) angesetzt. Die Angabe der Ergebnisse erfolgt in der Dimension ng/dm², so dass die Bestimmungsgrenze von 0,42 ng/0,204 dm² (0,204 dm² ist hier Probengröße) durch Multiplikation mit dem Faktor $1/0,204 = 4,902$ auf den Wert für die Bezugsgröße von 1 dm² umgerechnet wird. Der LOQ für Benzo[a]pyren in der durchgeführten Messung beträgt somit 2,059 ng/dm².

Dieses Vorgehen wird auf allen anderen Analyten angewendet, es ergeben sich folgende Bestimmungsgrenzen:

Tabelle 47: Übersicht der Bestimmungsgrenzen für PAK-Spezies

PAK-Spezies	Standard-Bestimmungsgrenze nach DIN 32645	Bestimmungsgrenzen der Migrati- onsversuche für die Bezugsgröße von 1 dm ²
	ng/kg	ng/dm ²
Acenaphthen	137	52,353
Acenaphthylen	279	52,353
Anthanthren	19	52,353
Anthracen	5	13,677
Benzo[a]anthracen	29	6,716
Benzo[a]pyren	42	1,422
Benzo[b]fluoranthren	6	0,784
Benzo[b]naphtho[2,1-d]hiophen	16	0,245
Benzo[c]phenanthren	15	0,441
Benzo[e]pyren	24	1,324
Benzo[ghi]fluoranthren	33	1,324
Benzo[ghi]perylen	19	0,784
Benzo[j]fluoranthren	6	1,618
Benzo[k]fluoranthren	6	0,735
Chrysen	16	1,422
Coronen	19	1,618
Cyclopenta[cd]pyren	33	0,784
Dibenzo[a,h]anthracen	11	0,784
Fluoranthren	9	0,784
Fluoren	29	0,294
Indeno[1,2,3-cd]pyren	27	0,294
Naphthalin	1068	0,294
Perylen	24	1,176
Phenanthren	16	2,059
Pyren	27	1,176
Triphenylen	16	1,324

A.3 PAK-Gehaltsmessung der Produkte und Berechnung der relativen Migrationsraten

A.3.1 PAK-Gehalt der Proben für die Migrationsuntersuchungen (Hoyer et al. 2019)

Um die Menge an migrierten PAK in ein Verhältnis zu den in den Proben enthaltenen Mengen an PAK zu setzen, erfolgte eine PAK-Gehaltsbestimmung der Proben mittels Grimmer-Methode. Die Materialproben wurden dazu auf eine Größe von 0,5–2 mm vorzerkleinert.

Tabelle 48: PAK-Gehalt der Materialproben, ermittelt durch die Grimmer-Methode

PAK Spezies	Probe „GM2“						Probe „PUR2“					
	Messung Nr.			Mittelwert	Stand-abw.	absol. Fehler	Messung Nr.			Mittelwert	Stand-abw.	absol. Fehler
	1	2	3				1	2	3			
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	\bar{x}	s	e	mg/kg	mg/kg	mg/kg	\bar{x}	s	e
Acenaphthen	0,073	0,050	0,072	0,065	0,013	0,032	0,072	0,062	0,067	0,067	0,005	0,012
Acenaphthylen	0,671	0,729	0,753	0,718	0,042	0,105	0,679	0,700	0,675	0,685	0,013	0,033
Anthanthren	0,517	0,587	0,611	0,572	0,049	0,121	0,578	0,566	0,539	0,561	0,020	0,050
Anthracen *	0,118	0,128	0,122	0,123	0,005	0,013	0,144	0,145	0,127	0,139	0,010	0,025
Benzo[a]anthracen	0,104	0,102	0,107	0,104	0,003	0,006	0,100	0,096	0,097	0,098	0,002	0,005
Benzo[a]pyren	0,517	0,532	0,535	0,528	0,010	0,024	0,493	0,496	0,504	0,498	0,006	0,014
Benzo[b]fluoranthren	0,174	0,173	0,177	0,175	0,002	0,005	0,176	0,166	0,163	0,168	0,007	0,017
Benzo[b]naphtha [2,1-d]thiophen	0,066	0,066	0,067	0,066	0,001	0,001	0,070	0,068	0,065	0,068	0,003	0,006
Benzo[c]phenanthren	0,058	0,046	0,054	0,053	0,006	0,015	0,055	0,053	0,056	0,055	0,002	0,004
Benzo[e]pyren	0,643	0,650	0,660	0,651	0,009	0,021	0,637	0,615	0,607	0,620	0,016	0,039
Benzo[ghi]fluoranthren	1,065	1,044	1,046	1,052	0,012	0,029	1,056	1,017	1,051	1,041	0,021	0,053
Benzo[ghi]perylene	3,305	3,461	3,43	3,399	0,083	0,205	3,292	3,286	3,402	3,327	0,065	0,162
Benzo[j]fluoranthren	0,045	0,052	0,061	0,053	0,008	0,020	0,058	0,053	0,046	0,052	0,006	0,015
Benzo[k]fluoranthren	0,055	0,056	0,052	0,054	0,002	0,005	0,057	0,051	0,049	0,052	0,004	0,010
Chrysen	0,166	0,179	0,183	0,176	0,009	0,022	0,156	0,153	0,152	0,154	0,002	0,005
Coronen	3,267	3,477	3,513	3,419	0,133	0,330	3,135	3,225	3,383	3,248	0,126	0,312
Cyclopenta[cd]pyren	0,707	0,764	0,837	0,769	0,065	0,162	0,959	0,946	0,919	0,941	0,020	0,051
Dibenzo[a,h]anthracen	0,018	0,019	0,019	0,019	0,001	0,001	0,021	0,01	0,012	0,014	0,006	0,015
Fluoranthren *	2,907	2,979	3,000	2,962	0,049	0,121	2,909	2,873	2,880	2,887	0,019	0,047
Fluoren	0,105	0,106	0,097	0,103	0,005	0,012	0,116	0,110	0,089	0,105	0,014	0,035
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,581	0,618	0,610	0,603	0,019	0,048	0,569	0,551	0,551	0,557	0,010	0,026
Naphthalin	1,124	0,939	0,920	0,994	0,113	0,280	0,857	0,792	0,867	0,839	0,041	0,101
Perylen	0,076	0,08	0,085	0,080	0,005	0,011	0,077	0,069	0,07	0,072	0,004	0,011
Phenanthren *	1,771	1,831	1,868	1,823	0,049	0,122	1,777	1,771	1,739	1,762	0,020	0,051
Pyren *	9,788	10,050	10,244	10,027	0,229	0,569	9,596	9,858	9,921	9,792	0,172	0,428
Triphenylen	0,131	0,122	0,119	0,124	0,006	0,016	0,100	0,104	0,104	0,103	0,002	0,006
* Σ 4 PAK AfPS GS	15,43	15,87	16,16	15,82	0,36	0,91	15,29	15,52	15,50	15,44	0,12	0,31
Σ 8 PAK EU 1272/2013	1,722	1,763	1,794	1,760	0,036	0,090	1,698	1,64	1,63	1,656	0,037	0,091
Σ 15 PAK AfPS GS	21,32	21,77	21,99	21,69	0,34	0,85	20,84	20,92	21,12	20,96	0,14	0,35
Σ 16 EPA PAK	21,48	21,95	22,19	21,87	0,36	0,90	21,01	21,12	21,30	21,14	0,14	0,35
Σ aller 26 PAK	28,05	28,84	29,24	28,71	0,61	1,50	27,74	27,84	28,14	27,90	0,21	0,51

A.3.2 Berechnung der relativen Migrationsraten der einzelnen PAK-Spezies

Im Folgenden wird das Vorgehen zur Bestimmung der relativen Migration w_m der einzelnen PAK-Spezies, berechnet durch die Normalisierung der absolut migrierten PAK-Massen (Tabelle 37) auf ihren jeweiligen, analytisch bestimmten Gesamtgehalt (Tabelle 48) in den Proben, beschrieben:

Probenabmessungen	30 x 30 x 2 mm	[mm]	
Volumen der Probe	$V_X = 1,8 \text{ cm}^3$	[cm ³]	
Fläche der Probe	$A_X = 0,204 \text{ dm}^2$	[dm ²]	
Dichte der Probe	ρ_X	[g/cm ³]	s. Tabelle 36
Gewichtsanteil Altreifenzyklat im Material	w_{RP}	[%]	
Mittelwert des spezifischen PAK-Gehaltes der Probe „X“ für die PAK-Spezies „Y“	$\bar{\omega}_p_{X,Y}$	[mg/kg]	s. Tabelle 48
Spezifischer PAK-Gehalt im Eluat der Migrationsprobe „X“ für die PAK-Spezies „Y“	$\omega_e_{X,Y}$	[µg/kg]	
Gehalt der PAK-Spezies „Y“ in der Probe „X“	$m_p_{X,Y} = V_X * \rho_X * w_{RP} * \bar{\omega}_p_{X,Y}$	[µg]	
Aus der Probe „X“ ausgelagte Masse der PAK-Spezies „Y“	$m_e_{X,Y} = V_X * \rho_X * \omega_e_{X,Y}$	[µg]	
Relative Migrationsrate der PAK-Spezies „Y“ aus der Probe „X“	$w_m_{X,Y} = m_e_{X,Y} / m_p_{X,Y}$	[%]	

Tabelle 49: Ergebnisse der Migrationsversuche für die Probe GM 2 (Hoyer et al. 2019)

PAK-Spezies	$\omega_e_{GM2,Y}$			$\bar{\omega}_e_{GM2,Y}$	$\bar{m}_e_{GM2,Y}$	$\bar{\omega}_p_{GM2,Y}$	$\bar{m}_p_{GM2,Y}$	$\bar{w}_m_{GM2,Y}$
	µg/dm ²	µg/dm ²	µg/dm ²					
Naphthalin	0,140	0,165	0,134	0,146	0,0299	0,994	2,452	1,22%
Acenaphthylen	0,059	0,058	0,035	0,051	0,0103	0,718	1,770	0,58%
Acenaphthen	0,008	0,008	0,008	0,008	0,0016	0,065	0,160	1,02%
Fluoren	0,010	0,010	0,011	0,010	0,0021	0,103	0,253	0,83%
Phenanthren	0,056	0,058	0,053	0,056	0,0114	1,823	4,496	0,25%
Anthracen	0,002	0,002	0,002	0,002	0,0004	0,123	0,302	0,13%
Fluoranthen	0,024	0,025	0,015	0,021	0,0044	2,962	7,304	0,06%
Pyren	0,067	0,069	0,042	0,059	0,0121	10,027	24,727	0,05%
Summe	0,366	0,395	0,300	0,354	0,0721	11,027	27,193	0,27%

Tabelle 50: Ergebnisse der Migrationsversuche für die Probe PUR 2 (Hoyer et al. 2019)

PAK-Spezies	ω_e PUR2,Y			$\bar{\omega}_e$ PUR2,Y	m_e PUR2,Y	$\bar{\omega}_p$ PUR2,Y	m_p PUR2,Y	w_m PUR2,Y
	$\mu\text{g}/\text{dm}^2$	$\mu\text{g}/\text{dm}^2$	$\mu\text{g}/\text{dm}^2$	$\mu\text{g}/\text{dm}^2$	μg	mg/kg	μg	%
Naphthalin	0,184	0,076	0,119	0,126	0,0258	0,839	2,083	1,24%
Acenaphthylen	0,038	0,026	0,024	0,029	0,0060	0,685	1,701	0,35%
Acenaphthen	0,009	0,013	0,010	0,011	0,0022	0,067	0,166	1,31%
Fluoren	0,011	0,019	0,013	0,014	0,0029	0,105	0,261	1,12%
Phenanthren	0,049	0,076	0,055	0,060	0,0122	1,762	4,378	0,28%
Anthracen	0,001	0,002	0,002	0,002	0,0003	0,139	0,344	0,10%
Fluoranthren	0,021	0,012	0,012	0,015	0,0031	2,887	7,172	0,04%
Pyren	0,066	0,034	0,039	0,046	0,0095	9,792	24,323	0,04%
Summe	0,379	0,258	0,274	0,304	0,0619	10,792	26,807	0,23%

A.4 Detaillierte Darstellung des einfachen Datenbankabgleichs der TD-GCMS-Untersuchungen des Dampfraums über Altreifenmehl bei 140 und 180 °C

Material: Lkw-Ganzreifen, 200–400 µm, kryogen vermahlen

A.4.1 Temperatur 140 °C

Verbindung	CAS-Nr.	gesch. Anteil in %
Methyl Isobutyl Ketone	108101	12,6
p-Xylene	106423	6,77
Furan, 2-methyl-	534225	4,45
Cyclohexanone	108941	2,39
Ethanol	64175	1,98
Acetone	67641	1,75
1-Propene, 2-methyl-	115117	1,4
Oxalic acid, diallyl ester	EPA-309229	1,05
Benzothiazole	95169	0,477
Toluene	108883	0,382
Cyclohexene	110838	0,306
Acetic acid ethenyl ester	108054	0,261
Benzene	71432	0,255
1,4-Cyclohexanedione bis(ethylene ketal)	183971	0,236
Hexanal	66251	0,226
2-Butanone	78933	0,214
Carbon disulfide	75150	0,159
Benzaldehyde, 4-methyl-	104870	0,135
3-Cyclohexene-1-carboxaldehyde	100505	0,125
Thiophene, 3-methyl-	616444	0,122
Butanal, 3-methyl-	590863	0,119
1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107391	0,114
cis-3-Methyl-2-n-propylthiophane	118068761	0,114
Pentanal	110623	0,104
2-Pentanol, 4-methyl-	108112	0,102
Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	932661	0,0933
Hydrogen cyanide	74908	0,0856
Butanal, 2-methyl-	96173	0,085
Isobutylene epoxide	558305	0,069
Propane, 2-isothiocyanato-2-methyl-	590421	0,0607
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	110930	0,0591
N-t-Butylpyrrole	24764407	0,0524
2-Methoxy-1-oxaspiro[4.4]nonane	66528936	0,0522
Styrene	100425	0,0514
Benzyl alcohol, à-(1-(dimethylamino)ethyl)-	17605719	0,0493
Octanal	124130	0,0476
Acetic acid ethenyl ester	108054	0,0469
2-Propynenitrile, 3-fluoro-	32038838	0,0464
2(3H)-Furanone, 5-ethenyldihydro-5-methyl-	1073116	0,0431
Cycloheptane, bromo-	2404355	0,0416
1-Bromo-2,2-dimethyl-3-carboxylic acid methyl ester	EPA-222044	0,0416
2,3-Pentanedione	600146	0,0413
1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	96399	0,0382
Acetic acid, methyl ester	79209	0,038
Benzaldehyde	100527	0,0368
Furan, 2-pentyl-	3777693	0,0345

Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	122009	0,0341
2-Ethylhexanal	EPA-411447	0,0333
2-Butenal, 2-ethyl-	19780257	0,033
2-Ethyl-1-hexanol	EPA-411448	0,0329
Bicyclo[3.1.1]heptan-endo-6-ol, syn-7-bromo-	EPA-142778	0,0312
2-Pentanone	107879	0,0306
Methyl Alcohol	67561	0,0305
1H-Pyrrole, 3-methyl-	616433	0,0296
Benzenamine, 4-butoxy-	4344552	0,0273
Propanoic acid, 2,2-dimethyl-	75989	0,0268
Furan, 2-methoxy-	25414226	0,0251
Cyclopentene, 3,3'-oxybis-	15131552	0,0244
2,3-Diphenylmaleic anhydride	4808484	0,0232
Sulfur dioxide	7446095	0,0224
2-Furanmethanol, 5-ethenyltetrahydro-à,5-dimethyl-	104188138	0,0211
7-Octen-2-one	3664606	0,0208
1',2',2',6',6'-Pentamethyl[1,4']bipiperidinyl	EPA-306761	0,0207
Thiophene, 3-methyl-	616444	0,0203
1,3-Diazacyclooctane-2-thione	5269852	0,0197
Carbonyl sulfide	463581	0,0191
3-Heptanone, 2,4-dimethyl-	18641719	0,019
2-Butanone, 3,3-dimethyl-	75978	0,0187
(2R,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	54750708	0,0179
Cyclohexanol	108930	0,0168
Phthalic anhydride	85449	0,0162
Benzoic acid	65850	0,0153
Neophytadiene	504961	0,0153
à-Methylstyrene	98839	0,0148
[1,1':3',1"-Terphenyl]-2'-ol	2432113	0,0144
1H-Indene, 1-methylene-	2471843	0,013
2,2-Dimethyl-3-heptanone	19078978	0,0128
1,4-Benzodioxan-6-amine	22013338	0,0125
2,3-Dimethyl-1-hexene	16746864	0,0124
Ethyl 2,4-dioxovalerate	615792	0,012
2-Hexanone, 5-methyl-	110123	0,0119
Cyclohexane, isothiocyanato-	1122823	0,0115
Nitric oxide	10102439	0,0106
Methanone, 2-benzofuranylphenyl-	6272408	0,0104
Nonanal	124196	0,0103
Decanal	112312	0,00967
1,4-Naphthalenedione, 2-phenyl-	2348778	0,00894
Phenol	108952	0,00831
Anthrone	90448	0,00787
2,7-Imino-3,6-methanonaphthalene, decahydro-	EPA-191041	0,00768
9,10-Anthracenedione	84651	0,00718
Cyclohexanethiol	1569693	0,00711
n-Caproic acid vinyl ester	3050699	0,00698
1-Azabicyclo[3.1.0]hexane	285767	0,00675
Octatriene, 1,3-trans-5-trans-	33580040	0,00663
Flavone	525826	0,00647
6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	1604280	0,00625
Xanthone	90471	0,0062
Phenol, 3,5-dimethyl-	108689	0,00607
Carbon monoxide	630080	0,00601
2-Chloroethanol	107073	0,0058

Cyclobutaneacetonitrile, 1-methyl-2-(1-methylethenyl)-	55760151	0,00554
Cyclopentene	142290	0,00544
Butanoic acid, 2-methyl-, 2-methyl-2-propenyl ester	83783908	0,00521
Isophthalaldehyde	626197	0,00509
2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107404	0,00487
1-Adamantanol	768956	0,00486
1-Pentene, 4,4-dimethyl-1,3-diphenyl-1-(trimethylsilyloxy)-	EPA-162323	0,00472
Diethylmalonic acid, monochloride, tetrahydrofurfuryl ester	EPA-370650	0,00466
Decanoic acid, methyl ester	110429	0,00466
Oxalic acid, diallyl ester	EPA-309229	0,00455
2-Acetyl-5-methylfuran	1193799	0,00424
m-Terphenyl	92068	0,00418
10-Methylnonadecane	56862625	0,00415
1-Cyclopropanecarbonitrile, 1-amino	196311656	0,00403
N,N,2,2-Tetramethyl-1,3-propanediamine	53369714	0,00403
trans-Arbusculone	56469364	0,00403
Spiro[4.4]nonane, 1-methylene-	19144060	0,00388
Benzene, n-butyl-	104518	0,00361
Propanoic acid, 3-chloro-, 4-formylphenyl ester	EPA-142415	0,00358
Acetic acid, oxo((1-phenylethyl)amino)-, hydrazide	93958	0,00352
2,4,4-Trimethyl-1-pentanol, trifluoroacetate	EPA-365195	0,00346
2,5-Furandicarboxaldehyde	823825	0,00341
Thiophene, 2-ethyl-	872559	0,00322
1-Adamantanol	768956	0,00306
2,4-Dihydroxybenzaldehyde, 2TMS derivative	33617388	0,00305
Thiophene, 2-ethyl-	872559	0,003
Phenindione	83125	0,00295
11-Tricosene	52078565	0,00275
1-Formylanthraquinone	91323921	0,00274
o-Toluic acid, 4-cyanophenyl ester	EPA-307458	0,0027
2,5-Hexanedione	110134	0,00263
Butane, 1-chloro-2-methyl-	616137	0,00261
Thiophene, 2-pentyl-	4861589	0,00246
3-Pentanone, 2,2,4,4-tetramethyl-	815247	0,00228
1-Penten-3-ol, 3-methyl-	918854	0,00222
Benzenamine, 4-butoxy-	4344552	0,00221
Hexane, 2,4,4-trimethyl-	16747301	0,00221
Propanedinitrile, cyclohexyl(2-methylcyclohexyl)-	74764559	0,00211
2-Methylthiolane, S,S-dioxide	1003469	0,00203
2-Acetyl-5-methylthiophene	13679748	0,002
2-Benzylidene-coumaran-3-one	EPA-403527	0,00193
2-Ethyl-4-methyltetrahydro-1,3,4-thiadiazine	EPA-255782	0,00187
Xanthone	90471	0,00187
Dimethylamino(dimethyl)difluorophosphorane	EPA-306155	0,00177
2-Piperidinemethanol	3433372	0,00173
4-Picolylamine, N,N-dinonyl-	EPA-310373	0,00173
4-tert-Octylphenol, TMS derivative	78721876	0,00172
Quinoline, 2-(2-pyridinyl)-	7491863	0,00145
Cyclohexasiloxane, dodecamethyl-	540976	0,00144
Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	766972	0,00142
Anthra[1,9-cd]pyrazol-6(2H)-one	129566	0,0014
p-Terphenyl	92944	0,00129
Furan, 2-ethyl-5-methyl-	1703522	0,00126
Dicyclohexyldisulphide	2550405	0,00124
1,1'-Bicyclobutyl	7051527	0,00121

2-Pyrazoline, 1-isobutyl-3-methyl-	26964534	0,00119
3-Heptene, 2,2,4,6,6-pentamethyl-	123488	0,00116
Cyclopentane, 1,2,3-trimethyl-, (1à,2à,3á)-	15890401	0,00111
Furan, 2,5-diphenyl-	955839	0,000975
Tetracyclo[3.3.1.0.1(3,9)]decan-10-one	16492061	0,000884
2,6-Dihydroxyacetophenone, 2TMS derivative	EPA-352813	0,000771
Anthra[1,9-cd]pyrazol-6(2H)-one	129566	0,000717
3-Chloro-2-fluorobenzoic acid, 4-nitrophenyl ester	EPA-357734	0,000697
2,4-Dihydroxybenzaldehyde, 2TMS derivative	33617388	0,000649
Borane, diethyl(decyloxy)-	EPA-152343	0,000498
p-(1H-1,2,4-Triazol-1-yl) phenol	68337155	0,000437
4-Imidazolacetic acid, butyl ester	99133898	0,000431
6-Octen-2-one	35194311	0,000423
Phthalic acid, di(2,3-dimethylphenyl) ester	EPA-357092	0,000269
Propiolonitrile	1070719	0,000245
3-Formyl-4,5-dimethyl-pyrrole	EPA-145897	0,000083

A.4.2 Temperatur 180 °C

Verbindung	CAS-Nr.	gesch. Anteil in %
p-Xylene	106423	4,98
Furan, 2-methyl-	534225	3,5
3-Dimethylamino-2,2-dimethylpropionaldehyde	15451146	2,51
2-Butanone	78933	2,4
2-Butanone	78933	1,98
Toluene	108883	1,98
Methyl Isobutyl Ketone	108101	1,73
2-Butene, (E)-	624646	1,59
Ethylidenecyclobutane	1528218	1,55
o-Allylhydroxylamine	6542547	1,22
1-Propene, 2-methyl-	115117	1,09
2-Pentanone	107879	0,913
Benzene	71432	0,87
2-Butenal, 2-methyl-, (E)-	497030	0,858
2-Nonen-4-one	32064725	0,852
Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	1528229	0,821
Benzene	71432	0,755
2-Butanone	78933	0,694
Cyclohexanone	108941	0,654
n-Propyl chloride	540545	0,482
2-Butenal, 2-methyl-	1115113	0,448
Cyclobutane, (1-methylethylidene)-	1528229	0,392
Vinyl crotonate	14861064	0,366
Acetic acid	64197	0,359
Cyclopentene, 3-methyl-	1120623	0,326
(2R,5S)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	54750695	0,284
1,3-Cyclopentadiene, 1-methyl-	96399	0,273
Oxalic acid, diallyl ester	EPA-309229	0,271

Furan, 2-ethyl-5-methyl-	1703522	0,248
Furan	110009	0,239
3-Pentanone, 2-methyl-	565695	0,236
2-Pentenal, 2-methyl-	623369	0,235
Propanoic acid, anhydride	123626	0,228
Acrylic acid, 2-(methylenecyclopropyl)ethyl ester	EPA-157211	0,21
1-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107391	0,207
1,3-Butadiene, 2,3-dimethyl-	513815	0,191
2-Propenoic acid, ethenyl ester	2177186	0,188
Cycloheptane, bromo-	2404355	0,187
Ethanone, 1-(2-methylphenyl)-	577162	0,184
Furan, 2-ethyl-	3208160	0,179
Butanal, 2-methyl-	96173	0,172
Cyclopentanone, 2-methyl-	1120725	0,172
Ethanone, 1-(2-methyl-1-cyclopenten-1-yl)-	3168909	0,161
2-Oxabicyclo[2.2.1]heptane, 1,3,3,7-tetramethyl-, (1R,4S,7S)-(+)-	15404576	0,161
Thiophene, 3-methyl-	616444	0,156
2,3-Diphenylmaleic anhydride	4808484	0,155
Bicyclo[3.1.0]hexane, 1,5-dimethyl-	EPA-142175	0,151
Acetic acid, methyl ester	79209	0,145
Furan, 2,5-dimethyl-	625865	0,14
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	110930	0,133
Acetic acid, methyl ester	79209	0,132
1-Pentyne, 4-methyl-	7154758	0,124
3-Hexanone, 4-methyl-	17042169	0,122
Furan, 2-ethyl-5-methyl-	1703522	0,119
2-Hexanol	626937	0,117
Octane	111659	0,117
3-Pentanone	96220	0,115
Furan, 2-ethyl-5-methyl-	1703522	0,111
Thiophene, 3-methyl-	616444	0,107
Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	2566576	0,107
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1120736	0,106
2-Nonen-4-one	32064725	0,104
Ethanol	64175	0,102
Furan, 2,3,5-trimethyl-	10504048	0,1
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	1120736	0,0983
7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one	95530782	0,084
1,3-Cyclohexanediol, 5-methyl-2-nitro-, monoacetate (ester), [1s-(1à,2à,3à,5à)]-	114454852	0,079
2-Acetyl-5-methylfuran	1193799	0,0771
1-Butene, 2,3-dimethyl-	563780	0,077
1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	5715275	0,074
2,6-Dimethyl-1,3,5,7-octatetraene, E,E-	460015	0,0722
2-(5-Methyl-furan-2-yl)-propionaldehyde	EPA-193723	0,0707
Benzaldehyde, 3-methyl-	620235	0,0699
Ethyl Acetate	141786	0,0667

Disulfide, dimethyl	624920	0,0633
4(1H)-Pyridone	108963	0,0625
Benothiazole	95169	0,0625
Heptane, 2,4-dimethyl-	2213232	0,0611
Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	611143	0,0611
2-Hexanone	591786	0,061
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethenyl)-	1124205	0,0607
Hex-2-yn-4-one, 2-methyl-	52066338	0,06
Carbon disulfide	75150	0,0598
Cyclohexanebutanal, 2-methyl-3-oxo-, cis-	92485933	0,0592
3-(2-Propenyl)cyclopentene	14564977	0,055
1,3,5-Cyclohexanetriamine	EPA-197092	0,0542
Benzaldehyde	100527	0,0521
Sulfurous acid, 2-ethylhexyl isobutyl ester	EPA-309187	0,051
2-Cyclohexen-1-one	930687	0,0508
Cycloheptane, bromo-	2404355	0,0503
2-Acetyl-5-methylfuran	1193799	0,05
1,3-Cyclohexanediol, 4,6-dimethyl-2-nitro-, monoacetate (ester), [1S-(1à,2á,3â,4á,6á)]-	114454874	0,0498
Pentanal, 2-methyl-	123159	0,0482
R(-)-Cyclohexylethylamine	5913133	0,0472
Benzene, (1-methylethyl)-	98828	0,0442
2-Hexanone	591786	0,0438
Pentane, 2,2,4,4-tetramethyl-	1070877	0,0434
(2R,5R)-2-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)-2-vinyltetrahydrofuran	54750708	0,0433
1-Propanol	71238	0,0431
6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	1604280	0,0426
Cyclohexanone, 2-methyl-	583608	0,0424
2-Cyclohexen-1-one, 3-methyl-	1193186	0,042
Cyclohexane, 1-bromo-4-methyl-	6294402	0,0396
1-Methyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	4601858	0,0395
Nonane, 3-methylene-	51655642	0,0388
Butane, 1-methoxy-3-methyl-	626915	0,0385
Phenol, 3-methyl-5-(1-methylethyl)-, methylcarbamate	2631370	0,0384
2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-	1123097	0,0375
Bicyclo[2.1.0]pentane, 1,4-dimethyl-	17065188	0,0356
2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107404	0,0347
1-Hepten-6-one, 2-methyl-	10408158	0,0344
2-Cyclohexen-1-one, 3,5-dimethyl-	1123097	0,0343
1-Methyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	4601858	0,0342
2-Pentanone, 3-methyl-	565617	0,0339
Ethylbenzene	100414	0,0328
Cyclopentanone, 3-methyl-	1757422	0,0327
Propanoic acid	79094	0,0326
Pyridine	110861	0,0326
2-Thiopheneacetic acid, 3-methylbutyl ester	EPA-278955	0,0324
Bicyclo[2.2.1]heptane, 2-(1-buten-3-yl)-	55170906	0,0312

Cyclotetrasiloxane, octamethyl-	556672	0,0301
Lilac aldehyde B	53447453	0,0294
2-Pentene, 4,4-dimethyl-, (E)-	690084	0,0292
3-Heptanone, 2,4-dimethyl-	18641719	0,029
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	95636	0,0273
4,6-Octadiyn-3-one, 2-methyl-	29743337	0,0259
2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	20836117	0,0258
1,3,5-Cycloheptatriene, 3,7,7-trimethyl-	3479898	0,0253
2-Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	620020	0,0248
2-Hexen-1-ol, (Z)-	928949	0,0246
1,3-Butadiene, 1-(methylthio)-	10574977	0,0242
2-Azabicyclo[3.3.0]octane, 3-(hydroxydiphenylmethyl)-, cis-	EPA-164321	0,024
Methanone, 2-benzofuranylphenyl-	6272408	0,0237
Propane, 1-acetoxy-2-isocyano-	109862240	0,0233
3-Heptanone, 4-methyl-	6137117	0,023
Propanoic acid	79094	0,0229
Xanthone	90471	0,0229
Ethanone, 1-(3-methylphenyl)-	585740	0,0225
Cyclohexanone, 3-methyl-	591242	0,0222
Tetrahydrofuran	109999	0,022
Benzene, 1-methyl-4-propyl-	1074551	0,0215
Cyclooctane, methyl-	1502381	0,0212
9,10-Anthracenedione	84651	0,0211
1,3-Benzenediol, monobenzoate	136367	0,0209
Sulfur dioxide	7446095	0,0207
Hexane, 2-bromo-	3377864	0,0207
2-Acetyl-5-methylfuran	1193799	0,0202
2-Heptanone, 6-methyl-	928687	0,0202
1,2-Benzenedicarboxylic acid	88993	0,0201
Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2-dimethyl-5-methylene-	497325	0,0199
2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107404	0,0196
Styrene	100425	0,0192
2,3-Dimethyl-1-hexene	16746864	0,0186
2-Propen-1-one, 1,3-diphenyl-, (E)-	614471	0,0184
1-(3-Nitropropyl)-4-methyl-4-vinylazetidin-2-one	111197387	0,0183
Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl-	473916	0,0182
Benzene, 1-methoxy-4-methyl-	104938	0,0181
6-Methyl-5-octen-2-one	24199460	0,0181
Benzoic acid	65850	0,0181
Methyl ethyl disulfide	20333395	0,0178
1,1-Dimethyl-1-silacyclo-3-pentene	16054129	0,0175
Cyclohexanol	108930	0,0172
Furan, 2-butyltetrahydro-	1004291	0,0163
Cyclohexene,3-(2-propenyl)-	15232958	0,0162
Benzofuran, 4,7-dimethyl-	28715266	0,0157
Phenol, 2,3,6-trimethyl-	2416946	0,0151
2H-Pyran-2,6(3H)-dione, dihydro-4,4-dimethyl-	4160821	0,015

1-Nonadecene	18435455	0,0146
1,4-Pentandiol	626959	0,0142
Hexane, 3,4-bis(1,1-dimethylethyl)-2,2,5,5-tetramethyl-	62850219	0,014
1-cyclobutylcyclobutene	58372375	0,0138
Vinyl crotonate	14861064	0,0135
Ethanone, 1-(2-thienyl)-	88153	0,0133
3,5-Dimethylbenzoic acid hydrazide	42596612	0,0132
3,5-Dimethyl-2-octanone	19781147	0,0131
3-Heptene, 2-methyl-, (E)-	692966	0,0126
1,2-Benzenediol, O-(2-furoyl)-O'-(pentafluoropropionyl)-	EPA-329747	0,0125
9-Thiabicyclo[6.1.0]nonane	286635	0,0124
3-Methylcyclohexylamine,c&t	6850357	0,0123
2-Pentene, 2,4,4-trimethyl-	107404	0,0123
2-Thiophenecarboxylic acid, 4-nitrophenyl ester	EPA-308067	0,0122
Cyclopentane, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	53771883	0,0121
Bicyclo[3.2.0]heptan-2-one, 6-hydroxy-5-methyl-6-vinyl-	1005276663	0,0119
2-Butyn-1-ol diethyl acetal	2806975	0,0118
Cyclobutanone, 2,3,3,4-tetramethyl-	53907623	0,0115
Cyclohexanone, 2,6-dimethyl-	2816571	0,0115
2-Cyclohexen-1-one, 4,4-dimethyl-	1073138	0,0112
3,5-Dimethyl-2-furyl methyl ketone	22940869	0,0109
Ethanone, 1-(2-methyl-2-cyclopenten-1-yl)-	1767846	0,0106
Cyclohexane, bromo-	108850	0,0102
Ethanone, 1-(1-cyclohexen-1-yl)-	932661	0,00988
2-Undecen-4-ol	22381868	0,00985
Ethanone, 1-(2-thienyl)-	88153	0,0098
Oxirane, 2-(chloromethyl)-2-(1-propenyl)-, (E)-	121505348	0,00965
Benzyl mandelate	890982	0,00931
Dimethylamine, N-(diisopropylphosphino)methyl-	62474286	0,00924
4-Octen-3-one	14129487	0,00924
2-Pentanone, 5-(2-methylenecyclohexyl)-, stereoisomer	22629283	0,00924
4-Hydroxy-9-fluorenone	1986001	0,00922
Propanoic acid, 2-methyl-, hexyl ester	2349077	0,0092
1,2-dihydro-8-hydroxylinolol	EPA-131835	0,0091
Neophytadiene	504961	0,0091
Cyclopentene, 1,2,3-trimethyl-	473916	0,00906
Ethane, 1,1-difluoro-	75376	0,00896
4-Hexen-1-ol, (4E)-, acetate	EPA-352719	0,00896
à-Methylstyrene	98839	0,00895
4-(1,2-Dimethyl-cyclopent-2-enyl)-butan-2-one	75698065	0,00887
1-Butyne, 3,3-dimethyl-	917920	0,00882
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	1595160	0,00879
2-Methyl-4-octenal	30390580	0,00868
Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	769255	0,00849
Naphthalene, 1,2-dihydro-4-methyl-	4373131	0,00843
1H-Benzimidazole, 2-ethyl-	1848846	0,0084
Benzene, propyl-	103651	0,0083

trans-1,4,6-Trimethyl-3,7,9-trioxabicyclo(4,2,0)nonane	62759595	0,00829
Dichlorine heptoxide	12015531	0,00779
1H-Imidazole-4-ethanamine, 1-methyl-	501757	0,00771
1-Propanone, 1-(2-furanyl)-	3194158	0,00769
4-Fluorobenzylamine, N-decyl-N-methyl-	EPA-310481	0,00765
Cyclohexene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	13828314	0,00761
trans-Arbusculone	56469364	0,00748
Ethanone, 1-(4-ethylphenyl)-	937304	0,00748
Cyclopentanol, 2-methyl-, acetate, trans-	40991944	0,0074
4-Hexen-1-ol, (4E)-, acetate	EPA-352719	0,00738
Phenol, 3-amino-	591275	0,00738
Butanoic acid, 3-hexenyl ester, (Z)-	16491364	0,00736
Nonane, 2-methyl-	871830	0,00733
1-Adamantanol	768956	0,00729
Spiro[4.5]decane, 6-methylene-	19144015	0,00721
Pentanoic acid, 2-methyl-, anhydride	63169619	0,00714
Thiophene, 3-(1,1-dimethylethyl)-	1689798	0,00708
Benzene, (1-methylethyl)-	98828	0,00706
Hexahydropyrolizin-3-one	126424837	0,00702
5-Methyl-2-furylmethyl benzoate	18801779	0,00697
Benzofuran, 2-methyl-	4265252	0,00689
Glyoxal, 4-methylphenyl-	1075474	0,00688
3,4-Dihydroxybenzyl alcohol, tris(trimethylsilyl)-	68595799	0,00678
Methyl Alcohol	67561	0,00668
1H-Indole, octahydro-	4375148	0,0066
Diethyl disulfide	110816	0,00652
2-Amino-1,3-propanediol	534032	0,00642
3,4-Diacetylfurazan	6102983	0,0064
2,4-Heptadiene, 2,4-dimethyl-	74421059	0,00638
p-Xylene	106423	0,00629
4H-1,3-Dioxin-4-one, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-, (R)-	107289203	0,00628
Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	769573	0,00627
2-Pentenoic acid, 5-phenyl-, (E)-	55320962	0,00621
2,2-Dimethyl-3-octanone	5340647	0,00616
2-Azidomethyl-1,3,3-trimethyl-cyclohexene	90073442	0,00612
Heptane, 2,3,5-trimethyl-	20278857	0,00612
Fumaric acid, isobutyl propargyl ester	EPA-330527	0,00604
6-Methyl-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane	100463001	0,00598
6-Methyl-2-heptyne	51065646	0,00594
Cyclopentene, 3-propyl-	34067759	0,00585
Octanal	124130	0,0058
3-Butynoic acid	2345519	0,00579
N-(2-Propynyl)-2-methylpiperidine	77975770	0,00575
Ketone, 2,2-dimethylcyclohexyl methyl	17983265	0,00572
Z-4-Dodecenol	40642373	0,00553
Hexanal, 2-ethyl-	123057	0,00548
Octane, 2,4,6-trimethyl-	62016379	0,00526

Diphenic anhydride	6050131	0,00519
Benzene, 1-ethynyl-4-methyl-	766972	0,00517
2-Pentenoic acid, 4-oxo-, methyl ester, (E)-	2833241	0,00511
Ethanone, 1-(1,4-dimethyl-3-cyclohexen-1-yl)-	43219687	0,00504
Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	15677153	0,00496
2,4-Dimethyl-1,5-diazabicyclo[3.1.0]hexane (cis)	100463012	0,00477
Cyclobutaneacetonitrile, 1-methyl-2-(1-methylethenyl)-	55760151	0,00474
Bicyclo[2.2.1]heptane, 2,2,3-trimethyl-, endo-	20536407	0,00474
Piperazine, 1,4-dimethyl-	106581	0,00467
Bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-ol, syn-	19877782	0,00459
2,2,2-Trifluoroethyl methanesulfonate	25236640	0,00457
9H-Fluoren-9-one	486259	0,00457
Nitrogen	7727379	0,00439
Ethaneperoxoic acid, 1-cyano-1,4-diphenylpentyl ester	58422778	0,00436
N-Dimethylaminomethyl-tert.-butyl-isopropylphosphine	83718541	0,00434
Benzene, pentyl-	538681	0,00431
Ethanone, 1-(4-methylphenyl)-	122009	0,00425
1(3H)-Isobenzofuranone, 3a,4,5,7a-tetrahydro-4-hydroxy-3a,7a-dimethyl-, (3a,4,7a)-(-)-	54346064	0,00422
2-Furoic acid, 4-nitrophenyl ester	EPA-307998	0,00419
1-Propanesulfonyl chloride	10147361	0,00414
1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	5715275	0,00409
o-Cymene	527844	0,00409
Ethanone, 1-bicyclo[2.2.1]hept-2-yl-, exo-	824599	0,00403
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	1192627	0,00401
Benzoic acid, 4-fluoro-, 2-oxo-2-phenylethyl ester	55153225	0,004
3-Hexyne, 2-methyl-	36566800	0,00397
2-Acetyl-5-methylfuran	1193799	0,00392
Cyclohexyl methylphosphonofluoridate	329997	0,00373
Benzyl alcohol, ß-(1-(dimethylamino)ethyl)-	17605719	0,00372
Cyclopentasiloxane, decamethyl-	541026	0,00372
3-Hydroxy-2-methylbenzaldehyde	90111152	0,0037
Thiophene, 2-ethyl-	872559	0,00357
1H-Indene, 1,3-dimethyl-	2177482	0,00357
Ethyl 3-methylbut-3-enyl carbonate	EPA-373780	0,00355
Furan, 2-hexyl-	3777706	0,00353
3,5-Nonadien-7-yn-2-ol, (E,E)-	43142434	0,00352
Phenylmaleic anhydride	36122357	0,0035
Citronellyl valerate	7540536	0,00348
1-Hexadecanol	36653824	0,00336
2-Acetyl-5-methylthiophene	13679748	0,0033
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	4912929	0,00326
Cyclohexene, 2-ethenyl-1,3,3-trimethyl-	5293903	0,00321
Trimethylphosphine sulfide	2404559	0,00315
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	874419	0,00315
Pyridine-3-carboxylic acid, 1-[(bicyclo[4.1.0]heptane-7-carbonyl)amino]-6-oxo-1,6-dihydro-, methyl e	EPA-310279	0,0031
2-Methyl-6-methylene-octa-1,7-dien-3-ol	22459105	0,00305

Phenanthrene-9-carboxaldehyde	4707715	0,00299
Phenol, 2,3,5-trimethyl-	697825	0,00288
Propanedinitrile, dicyclohexyl-	74764286	0,00277
Benzoic acid, 4-methyl-, 2-hydroxy-2-phenylpropyl ester	EPA-160372	0,00272
4-tert-Octylphenol, TMS derivative	78721876	0,00266
1H-Indene, 1,1-dimethyl-	18636550	0,00257
Propanoic acid, 3-cyano-, methyl ester	4107624	0,00252
Isoflavone	574129	0,00252
trans-2-(1-Hydroxycyclohexyl)-furan	115754875	0,00246
Heptyl methyl ethylphosphonate	169662355	0,00244
Benzene, (1,2-dimethylpropyl)-	4481305	0,00237
Pyrazine-2-carboxylic acid, 2-(2,5-dimethylphenyl)-2-oxoethyl ester	296883960	0,00232
1H-Indene, 2,3,4,7-tetrahydro-	7603374	0,0023
Hydrazine, (phenylmethyl)-	555964	0,00223
2,2,4,4,5,5,7,7-Octamethyloctane	5171857	0,00219
1,7-Diazabicyclo[2.2.0]heptane	279425	0,00216
2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	20836117	0,002
3-Acetyl-2,5-dimethyl furan	10599709	0,00199
1-(4-Methylhexahydrocyclopenta[b]furan-2-yl)-propan-1-one	EPA-186823	0,00197
Phosphinoic acid(methyl), cyclobutyl-, methyl ester	EPA-197494	0,0019
Undecane, 6-methyl-	17302339	0,00177
Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	27831136	0,00177
2-Pyrazoline, 5-ethyl-1,4-dimethyl-	14339232	0,00176
Succinic acid, dec-2-yl pentafluorophenyl ester	EPA-390354	0,00175
Pentanoic acid, 4-oxo-, phenylmethyl ester	6939759	0,00167
N-(4-Aminobut-2-enyl)pyrrole	EPA-288850	0,00163
Disulfide, ethyl 1-methylpropyl	54166539	0,00157
2-Fluorobenzoic acid, 4-nitrophenyl ester	EPA-307691	0,00157
Trimethylaluminum	75241	0,00153
Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	56253646	0,00145
cis-1,3,3-trimethylbicyclo[3.1.0]hexane-1-carboxaldehyde	EPA-365942	0,00139
1,3-Benzenediol, monobenzoate	136367	0,00127
Resorcinol	108463	0,00125
Furan, 2,5-diphenyl-	955839	0,0012
1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-	3010966	0,00117
Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	527537	0,00114
Carbonic acid, phenyl undec-10-enyl ester	EPA-314575	0,00111
1-Azabicyclo[3.1.0]hexane	285767	0,00108
Heptyl methyl ethylphosphonate	169662355	0,00108
Propane, 1-acetoxy-2-isocyano-	109862240	0,00107
Anthra[1,9-cd]pyrazol-6(2H)-one	129566	0,00105
Benzophenone	119619	0,00101
9-Cyclohexylbicyclo(3.3.1)nonan-9-ol	21915402	0,000833
1H-Purine-6-carbonitrile	2036137	0,000728
Adipic acid, isohexyl 5-methoxy-3-methylpentyl ester	EPA-324313	0,000603
N,N,O-Triacetylhydroxylamine	17720637	0,000564
Cobaltocene, 1,1'-diphenyl-	93083444	0,000553

Benzene, 1,3-bis(1,1-dimethylethyl)-	1014604	0,000546
1,2-Benzenediol, O-(2-furoyl)-O'-(pentafluoropropionyl)-	EPA-329747	0,000541
Disulfide, bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)	29956998	0,000528
m-Cresol, TBDMS derivative	62790754	0,000495
Phosphorus pentafluoride	7647190	0,000472
Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 5,6-bis(chloromethyl)-	5992563	0,000417
Naphthalene, 1-phenoxy-	3402764	0,000388
3-Iodopropanesulfonic acid, methyl ester	EPA-159894	0,000157
Leucinocaine	92239	0,000079
4H-1,2,4-Triazol-4-amine	584134	0,000067
N-(1,1-Dimethyl-2-propynyl)-N,N-dimethylamine	19788240	0,000039