

Übersichtsartikel · Review Article

Kritische Einschätzung zum Stand des PVC-Recycling

Lothar Wuckel

Dresden

Eingegangen am 12. September 1997

A Critical Estimation of the PVC Recycling

Abstract. The aim of this paper is to give a view of the latest developments in the recycling of Poly(vinylchloride) (PVC), one of the most important plastics of our time. After a short survey concerning the technical importance of PVC and its outstanding properties, the volume of waste disposal expected in the future is considered in chapter 2. In chapter 3 a short review about the controversial environmental discussion concerning PVC is given. In chapter 4 the synthesis of the monomer vinylchloride and the processing of PVC are illustrated

including trends in developing new systems for stabilization and to replace Cadmium stabilizers. After a short survey to the general possibilities for plastic recycling in chapter 5 the following chapters deal with the special processes for PVC recycling. Chapter 6 involves the chemical recycling that means the recovery of chlorine in form of HCl, whereas the material-recycling is represented in chapter 7, including the recycling of windows, tubes, coverings and sealing foils.

Inhaltsübersicht

- 1 PVC – der Werkstoff mit Zukunft?
- 2 PVC – Abfallaufkommen
- 3 PVC – der umstrittene Werkstoff!
- 4 Herstellung und Verarbeitung von Polyvinylchlorid
- 5 Recycling schließt Stoffkreisläufe
- 6 Das rohstoffliche (chemische) Recycling des PVC
- 7 Zum Stand des werkstofflichen Recycling sorten- bzw. artenreiner PVC-Abfälle
- 7.1 Recyclingfähigkeit und Thermostabilität des PVC-Abfalls
- 7.2 PVC-Fensterrecycling
- 7.3 PVC-Rohrrecycling
- 7.4 Recycling von Bodenbelägen
- 7.5 Dachbahnenrecycling
- 7.6 Verschiedene Initiativen
- 8 Schlußbemerkungen
- 9 Literatur

1 PVC – der Werkstoff mit Zukunft?

Heute werden in Deutschland pro Jahr ca. 1,4 Millionen Tonnen PVC verarbeitet. Davon werden ca. 900 000

Tonnen im Inland verbraucht und ca. 500 000 Tonnen als Fertigteile exportiert.

Zwischen 1980 und 1991 stieg der jährliche Verbrauch im Mittel um 2,7 Prozent von 1,1 Millionen Tonnen auf 1,4 Millionen Tonnen [1].

In der westlichen Welt wurden 1991 rund 95 Millionen Tonnen Kunststoffe produziert und verbraucht. PVC lag dabei mit 15,2 Millionen Tonnen hinter PE-LD mit 17,0 Millionen Tonnen an zweiter Stelle. Das unterstreicht die große Bedeutung des PVC als Werkstoff.

Experten schätzten, daß bis 1996 Verbrauchssteigerungen in Westeuropa von 3,4 Prozent, in den USA von 3,0 Prozent und in Japan von 4,8 Prozent zu erwarten waren. In den asiatischen Ländern, Afrika und Australien werden noch deutlich höhere Zuwachsraten erwartet (6,6% bzw. 12%). D. h., die Bedeutung von PVC wird weltweit weiter wachsen [1]. Die Gründe für diese Entwicklung sind folgende:

- Die gute Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe (Steinsalz und Ethylen) und der einfache Syntheseweg ermöglichen einen günstigen Werkstoffpreis.
- PVC erlaubt wegen der rheologischen Eigenschaften seiner Schmelze viele Verarbeitungsverfahren, einschließlich werkstoffliches Recycling bei relativ niedrigen Temperaturen.

- Halbzeuge können problemlos verschweißt, verklebt und bedruckt werden.
- PVC bietet ein weites Spektrum variierbarer mechanischer Eigenschaften. Es ist zudem resistent gegen Chemikalien und mikrobiellen Befall, langlebig, wetter- und korrosionsbeständig sowie schwer entflammbar.
- Zusatzstoffe wie Weichmacher und Füllstoffe, wie auch Verstärkungsstoffe lassen sich problemlos einarbeiten und ermöglichen so einen breiten Anwendungsbereich vom Kunstleder bis zum harten Spritzgußteil oder Extrusionsprofil. Ursache für die gute Mischbarkeit ist die durch das Cl-Atom bedingte Polarität.

PVC gehört schließlich zu den am besten untersuchten Werkstoffen. Es besteht kein Zweifel: Die Vorzüge des PVC als Werkstoff sind nicht zu bestreiten.

Es ist nicht verwunderlich, daß das Bauwesen mit ca. 60 Prozent der wichtigste Abnehmer für PVC-Produkte ist. Das ist vor allem auf die Langlebigkeit und Beständigkeit des PVC zurückzuführen.

2 PVC – Abfallaufkommen

Kenntnisse über das Abfallaufkommen und die Abfallströme sind die Voraussetzung für Maßnahmen auf dem Gebiet der Entsorgung, besonders auch für das Recycling. Die Antworten auf die Frage nach den zu erwartenden PVC-Abfallmengen fallen sehr unterschiedlich aus, je nachdem, wen man befragt. Es kommt hinzu, daß z. B. aus dem Bausektor, dem wichtigsten Anwendungsbereich, keine Daten über die Abfallmengen nach außen gegeben werden. Die Angaben der Industrie sind sehr widersprüchlich. Deshalb sollen hier Zahlen zugrunde gelegt werden, die von G. Eder [2] in einer sorgfältigen und unabhängigen Untersuchung erhalten wurden. Es wird davon ausgegangen, daß ca. 12% aller PVC-Erzeugnisse im ersten oder zweiten Jahr als Müll anfallen, 24% eine mittlere Gebrauchsdauer von zwei bis fünfzehn Jahren haben, und 64% zwischen fünfzehn und einhundert Jahren im Gebrauch sind.

Aufschluß über die Aufkommen an "Post-consumer"-Abfällen erhält man, wenn die Gebrauchsdauer-Angaben mit den dazugehörigen Produktionszahlen verknüpft werden. Anhand von drei Prognoseszenarien werden Ergebnisse zu den Folgen unterschiedlicher Produktionsentwicklungen auf das Abfallaufkommen untersucht [2]. Wenn man davon ausgeht, daß die Produktion mit degressiven Zuwachsraten weiter ansteigt, wobei sie sich asymptotisch einer Sättigungsgrenze von zwei Millionen Tonnen pro Jahr nähert, so befinden wir uns heute am Fuße eines gewaltigen Abfallberges.

Die Menge an "Post-consumer"-Abfällen wird von gegenwärtig ca. 0,5 Millionen Tonnen pro Jahr auf 1,0 Millionen Tonnen im Jahr 2024 ansteigen.

Selbst bei Voraussage eines zaghaften Ausstieges aus der PVC-Produktion, indem sie um vier Prozent jährlich reduziert wird (und zwar nach 2000), wächst das Abfallaufkommen noch bis zum Jahre 2062 an und wird mit 900 000 Tonnen pro Jahr das Maximum erreichen. Die Abfallmenge des Jahres 2090 würde mit 750 000 Tonnen noch um ca. 50% über dem heutigen Wert liegen.

Aus diesen Zahlen, wenn sie auch nur annähernd stimmen, wird der enorme Handlungsbedarf deutlich, wenn es um die Fragen der Behandlung unserer PVC-Abfälle geht.

Welche Schlußfolgerungen ergeben sich daraus? Der Autor der o. g. Untersuchung setzt auf Produktionsrückgang, womit er nicht allein steht, und verlangt gesetzliche Maßnahmen [2]. Das Wort "Recycling" taucht in der Abhandlung nicht auf.

Für die Industrie ist "Ausstieg aus PVC" kein Thema. Sie setzt auf Stoffkreislauf und Recycling und unternimmt große Anstrengungen zur Verteidigung des PVC.

3 PVC – der umstrittene Werkstoff!

PVC ist seit einigen Jahren ein von vielen Seiten kritizierter Kunststoff (vgl. z. B. [3] und [4]). Der hohe Chloranteil (57%) und die für PVC typischen Stabilisatoren bzw. Weichmacher sind die wesentlichen "Punkte der Auseinandersetzung".

Die Argumente gegen PVC reichen von den Gefahren bei der Herstellung der Vorprodukte über die Belastungen der Umwelt bei der Verarbeitung und dem Gebrauch bis hin zu Problemen bei der Abfallbehandlung oder -beseitigung.

Für Greenpeace ist PVC unter den Massenkunststoffen derjenige, der die meisten Umweltprobleme verursacht [3]. Die Forderungen der PVC-Gegner reichen von der allmählichen Substitution bis zum Verbot des PVC (vgl. [2] und [3]).

Die PVC-Industrie hält dagegen, daß eine Substitution eher schadet als nutzt, weil es keinen Werkstoff gibt, der während seines "Lebenslaufes" nicht die Umwelt belastet.

Im Mittelpunkt der Kritik steht u. a. das vermeintlich unmögliche oder zumindest eingeschränkte Recycling. Der Kunststoffindustrie kann der Vorwurf nicht erspart werden, daß sie dieses Feld lange anderen überlassen hat. Erst viel später – als z. B. die Glas- und Papierindustrie – hat sie mit dem Recycling ihrer "Post-consumer"-Abfälle zaghaft begonnen. Es galt, Recyclingkapazitäten zu entwickeln, die einen echten Produktionskreislauf ermöglichen.

Mit dem Ziel, "für alle Hauptanwendungen des PVC – wie z. B. Fenster, Rohre, Bodenbeläge, Dachbahnen Autoteile und Verpackungen – Recyclingkonzepte zu

entwerfen und diese gemeinsam mit den Betroffenen umzusetzen“, wurde 1988 die Arbeitsgemeinschaft “PVC und Umwelt” von der deutschen Industrie gegründet.

Für die wichtigsten Produkte aus PVC gibt es heute funktionierende Recyclingangebote, die zweifellos inzwischen das Image von PVC aufgebessert haben. Die häufig mit Stammtischargumenten geführte Auseinandersetzung hat sich zum Teil zu einer differenzierten Diskussion entwickelt. Trotzdem wird die Recyclingfähigkeit des PVC hier und da immer noch angezweifelt. Im Hinblick auf die zu erwartenden Abfallberge stellen die Recyclingangebote nur einen bescheidenen Anfang dar.

Es ist verständlich, daß auch Möglichkeiten einer ökologisch sinnvollen und wirtschaftlich tragbaren Substitution von PVC untersucht werden. Die Ersatzprodukte sind aber in der Regel teurer. Die Substitution würde jedes Jahr DM 6,6 Mrd. kosten [5, 6].

4 Herstellung und Verarbeitung von Polyvinylchlorid

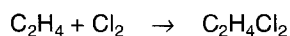
Grundlage für die Herstellung des PVC ist Chlorgas, das elektrochemisch aus Steinsalz gewonnen wird (Chloralkali-Elektrolyse). Durch Chlorierung von Ethylen gewonnenes Dichlorethan wird durch thermisches Cracken unter HCl-Abspaltung in Vinylchlorid umgewandelt. Aus Vinylchlorid entsteht durch radikalisch initiierte Polymerisation Polyvinylchlorid.

Die elektrochemische Erzeugung von Chlor geschieht in Deutschland vorwiegend nach dem Amalgamverfahren. Bei diesem besteht die Kathode aus flüssigem Quecksilber, in dem sich das während der Natriumchlorid-Elektrolyse bildende Natrium als Amalgam löst. Als Anodenprodukt entsteht Chlor. Das Verfahren steht in der Kritik wegen der anfallenden quecksilberhaltigen Rückstände, die mit 36 Tonnen jährlich auf Deponien abgelagert werden. Häufig wird die Chlorchemie und die durch sie hervorgerufene Umweltbelastung am Beispiel des PVC diskutiert. Immerhin gehen in der Bundesrepublik Deutschland etwa 30 Prozent der Primärchlorherstellung in die Produktion von PVC ein [7].

Die zweite Komponente, Ethylen, ist die im größten Umfang produzierte Petrochemikalie und wird durch Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen des Erdöls gewonnen.

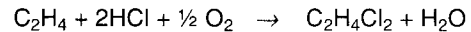
Die Herstellung des monomeren Vinylchlorids aus Ethylen beruht auf folgenden drei Verfahrensstufen [8]:

1) Chlorierung von Ethylen in flüssiger Phase bei niedrigen Temperaturen zu 1,2-Dichlorethan (EDC)

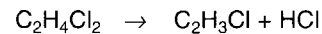


2) Oxychlorierung von Ethylen in der Gasphase bei

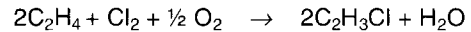
mittleren Temperaturen von 230 bis 315 °C zu EDC



3) Pyrolyse von EDC bei Temperaturen zwischen 500 und 600 °C und Drücken von 10 bis 35 bar



Die Gesamtreaktion lautet dann



Bei diesem bilanzierten Prozeß tritt kein HCl als störendes Nebenprodukt auf, weil er vollständig für die EDC-Synthese genutzt wird.

Als Katalysator für die Chlorierung (1) dient Eisen(III)chlorid. Für die Oxychlorierung (2) wird z. B. Kupferchlorid auf inerten Trägern benutzt. Alle Reaktionen verlaufen mit hoher Selektivität von 98 bis 99%. Einen Überblick über das Herstellungsverfahren zeigt Abb. 1.

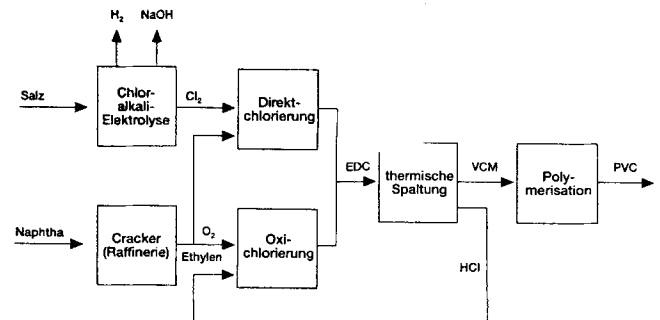


Abb. 1 Überblick zur Herstellung von PVC

Das älteste Verfahren der Vinylchloridherstellung beruht auf der Anlagerung von HCl an Acetylen



In der DDR war dieses Verfahren wegen der mangelhaft ausgebauten Petrochemie die Grundlage für die Produktion von PVC, wobei das aus Calciumcarbid gewonnene Acetylen eine Schlüsselstellung für weite Gebiete der technischen organischen Chemie einnahm. Eine begrenzte Bedeutung hat das Acetylenverfahren noch, indem es in Kombination mit dem Ethylenchlorierungsverfahren eingesetzt wird, um die Vorteile des HCl-Einsatzes zu nutzen.

Unter umweltkritischen Aspekten hat das Acetylenverfahren durchaus Vorteile, weil es anstelle von Chlor HCl verwendet und im Vergleich mit dem Ethylenverfahren Chlorkohlenwasserstoffe als Nebenprodukte mit Sonderabfallcharakter nur in geringem Umfang entstehen.

Zur Polymerisation des Vinylchlorids werden drei Verfahren angewendet. Je nachdem, in welcher Form

das Vinylchlorid (VC) zur Reaktion gebracht wird, unterscheidet man:

die Suspensionspolymerisation,
die Emulsionspolymerisation und
die Massepolymerisation des reinen VC.

Suspensions- und Emulsionsverfahren verwenden Wasser als Medium. Die größte Bedeutung haben heute die Suspensionsverfahren. Alle Prozesse beruhen auf der radikalisch initiierten Polymerisation des VC mit organischen Peroxiden, wobei das PVC in Form von Pulverpartikeln ausfällt.

Ein beträchtlicher Aufwand ist erforderlich für die Entfernung von nicht umgesetztem Vinylchlorid. Wegen des Krebsrisikos darf der Monomergehalt im Polymerisat einen geforderten Grenzwert nicht übersteigen. Nach DIN 7746 dürfen Homopolymerisate höchstens 10 mg VC pro kg enthalten. Überschüssiges VC wird deshalb mit Wasserdampf ausgetrieben und in den Prozeß zurückgeführt. Das PVC-Pulver, welches zum Verarbeiter gelangt, enthält je nach Art der Polymerisation 0,1 bis 2 ppm VC. Bei der Verarbeitung sinkt der VC-Gehalt weiter auf Werte zwischen 0,1 und 0,5 ppm.

Da dem rohen PVC die erforderlichen anwendungstechnischen Eigenschaften fehlen, müssen verschiedene Additive beigemischt werden. Insbesondere die Stabilisatoren sind sowohl für die Verarbeitung als auch die Anwendung unverzichtbar. Nicht stabilisiertes PVC ist praktisch wertlos. Es würde sich schon bei der Verarbeitung unter HCl-Abspaltung zersetzen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Fülle von Zusatzstoffen.

Tab. 1 PVC-Hilfsmittel und ihr Einfluß auf die Produkteigenschaften [8]

Hilfsmittel	Beeinflusste Eigenschaft des PVC-Artikels
Stabilisator	Verhindert Zersetzung während der Verarbeitung, schützt vor Alterung durch Licht und Wetter
Farbmittel	Farbe, Wetterbeständigkeit
Weichmacher	mechanische Eigenschaften, Brandverhalten
Schlagzähigkeitsverbesserer	Schlagzähigkeit u. a. mechanische Eigenschaften
Gleitmittel	Rheologie der geschmolzenen PVC-Masse, wirkt sich auch auf Transparenz, Glanz, Oberfläche und Bedruckbarkeit aus
Füllstoffe	mechanische Eigenschaften
Flammhemmer	Brandverhalten
Antistatika	Elektrische Eigenschaften
Treibmittel	Verarbeitung zu geschäumten Produkten

Beim Recycling des PVC spielen die Zusätze eine große Rolle. Insbesondere das enthaltene Stabilisatorsystem ist von großem Interesse, nicht nur für den Verarbeiter. Durch das steigende Umweltbewußtsein der Bevölkerung steht neben dem Chlorgehalt des PVC der

Schwermetallgehalt durch die verwendeten Stabilisatoren im Mittelpunkt der Kritik.

Für die thermische Stabilisierung werden vorwiegend Bleisalze, Metallseifen und Organozinnssysteme eingesetzt. Metallseifen werden in verschiedenen Kombinationen aus Barium-, Cadmium-, Zink- und Calciumcarboxylaten verwendet. Abb. 2 zeigt den Anteil verschiedener, in Westeuropa verwendeter Stabilisatormetalle [9]. Hier dominiert also noch die Bleistabilisierung, obwohl diese wegen der toxischen Eigenschaften von Blei stark kritisiert wird. Bleistabilisatoren werden vorwiegend für Rohre und Dachrinnen (PVC-hart) sowie in Draht- und Kabelisolierungen (PVC-weich) eingesetzt.

Cadmiumhaltige Stabilisatoren wurden vorwiegend in langlebigen Erzeugnissen für Außenanwendungen

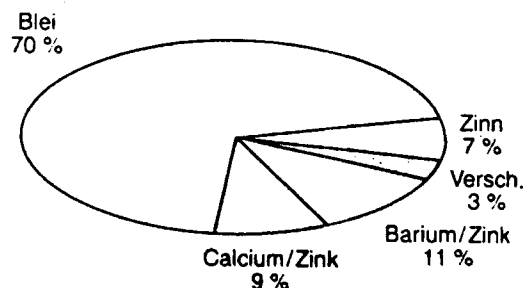


Abb. 2 Anteil verschiedener, in Westeuropa eingesetzter PVC-Stabilisatoren (in Gew.-% vom Gesamtstabilisatorenverbrauch) [9]

wie Fensterprofilen, Tafeln und Platten in Form von Ba/Cd- und Pb/Ba/Cd-Systemen verwendet. Sie werden aber zunehmend durch Ba/Zn- und Ca/Zn-Stabilisatoren ersetzt.

Für eine Vielzahl von PVC-Erzeugnissen ist nach EG-Richtlinie 91/338 die Anwendung von Cadmium als Stabilisator ab dem 30. Juni 1994 verboten. Fensterprofile sind davon allerdings nicht betroffen, um die Möglichkeiten des werkstofflichen Recycling nicht negativ zu beeinflussen.

Die Substitution der lange dominierenden Ba/Cd-Stabilisatoren in Weich-PVC-Erzeugnissen, mit Ausnahme der Kabelummantelung, ist weitgehend abgeschlossen, bedingt durch die Umweltdiskussion um toxische Schwermetalle. Für diese Erzeugnisse werden heute ebenfalls Systeme auf Ba/Zn- oder Ca/Zn-Basis eingesetzt.

5 Recycling schließt Stoffkreisläufe

Vor Einführung der "Gelben Tonne" bzw. des "Gelben Sackes" durch das Duale System Deutschland (DSD) wurden alle verbrauchten Kunststoff-Abfälle zusammen mit dem "Müll" auf Deponien abgelagert.

Wertvolle Ressourcen wurden somit vergeudet. Auch heute noch gelangen große Mengen an Kunststoffen auf Deponien. Das DSD erfaßt nur die Verpackungskunststoffe, etwa 1% der Kunststoffproduktion. Relativ wenig Verpackungen sind davon aus PVC. Die Hauptmasse des PVC mit ca. 60% der Produktion geht in den Baubereich, wo die Kunststoffabfälle gegenwärtig nicht in einem dem DSD entsprechenden System erfaßt werden. Sie kommen auf die Deponie!

Mit Einführung der TA Siedlungsabfall [10] ist dieser Weg ab dem Jahr 2005 verschlossen! Dann dürfen Abfälle nur noch auf Deponien mit besonderer Basis- und Oberflächenabdichtung (Deponieklasse II) abgelagert werden, wobei der organische Anteil des Trockenrückstandes der Originalsubstanz (bestimmt als Glühverlust) ≤ 5 Masse-% sein muß. Diese Forderung ist nur mit Hilfe der Verbrennung zu realisieren. Der Rückführung von PVC-Abfällen in den Stoffkreislauf kommt damit große Bedeutung zu.

Wie für alle Kunststoffe gibt es für PVC zwei grundsätzliche Möglichkeiten des Recycling:

- das chemische, auch rohstoffliches Recycling genannt, d. h. die Spaltung des Polymers mit der Rückgewinnung von Stoffen für chemische Prozesse,
- das werkstoffliche Recycling, bei dem das Polymer erhalten bleibt und durch Zerkleinern, Reinigen, Mahlen und Umschmelzen des Abfalls als Werkstoff wieder eingesetzt wird.

Diese Verfahren sollen in den folgenden Abschnitten einer kritischen Betrachtung unterzogen werden.

Der Vollständigkeit halber muß das energetische Recycling von Kunststoffen noch genannt werden. Gemeint ist damit das Verbrennen von Kunststoffgemischen in Müllheizkraftwerken.

Eine wichtige Voraussetzung für das Kunststoffrecycling bildet die Entwicklung flächendeckender Sammel/Sortiersysteme. Für die Zukunft bedeutet das, daß neben das Duale System Deutschland, das ja nur Verpackungen sammelt, mindestens ein weiteres System treten muß, mit dem auch die Finanzierung geregelt wird. Denn das Recycling ist nicht kostenlos zu haben. Bei der Rücknahme von Kunststoffabfall ist dem Recycler eine Annahmgebühr zu entrichten, die von der Art und Beschaffenheit des Altkunststoffprodukts abhängt. So beträgt z.B. der Annahmepreis für eine Tonne Fußbodenbelag aus PVC bei Anlieferung 250,- DM, für ein PVC-Fenster 25,- DM.

Für PVC haben sich inzwischen Branchenlösungen (s. u.) für den Aufbau von Sammelsystemen bewährt. Seit einigen Jahren existieren eigenständige Sammelsysteme, z. B. für Fenster, Rohre und Bodenbeläge. Dabei fällt ein sortenreines Material an, das werkstofflich recycelt werden kann. Damit werden Probleme, die sonst beim Trennen von anderen Polymeren auftreten, umgangen.

6 Das rohstoffliche (chemische) Recycling des PVC

Für das rohstoffliche oder chemische Recycling der Kunststoffe wurden Verfahren entwickelt, die zu petrochemisch verwertbaren Rohstoffen führen. Das sind die Pyrolyse, die Hydrierung und die Vergasung.

Bei der Pyrolyse werden Kunststoffe unter Sauerstoffausschluß abgebaut. Ein günstiges Produktgemisch entsteht bei Temperaturen um 750 °C [11]. Die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte hängt vom Ausgangsmaterial ab. Polyolefine z. B. ergeben hohe Öl- und Gasausbeuten. PVC liefert 57% HCl-Gas.

Die Hydrierung hat den Vorteil, daß die Makromoleküle nur bis zum Öl abgebaut werden und daß sehr wenig gasförmige Produkte entstehen. Eine der wenigen Großanlagen befindet sich in Bottrop [12].

Diese Verfahren befinden sich großtechnisch noch in den Anfängen der Entwicklung. PVC läßt sich zusammen mit anderen Kunststoffen auf diese Weise wiederverwerten. Voraussetzung ist, daß der Anteil an PVC nicht zu hoch ist. Die Grenze des PVC-Anteils ist verfahrensabhängig.

Man hat sehr bald erkannt, daß das werkstoffliche Recycling allein das PVC-Abfallproblem nicht lösen kann. Das rohstoffliche Recycling wird erforderlich für Abfälle, die aus technischen oder organisatorischen Gründen nicht werkstofflich recycelt werden können. Das ist z.B. der Fall, wenn der Aufwand für die Reinigung verschmutzter Teile oder für die Sortierung und Trennung zu hoch wird.

Es wurde eine speziell für PVC-Abfälle geeignete Verfahrenstechnik entwickelt, die den Chloranteil des PVC als Chlorwasserstoff zurückgewinnt und die petrochemischen Anteile zur Energieerzeugung nutzt. Konzeptionelle Grundlagen für ein solches Verfahren wurden u.a. von der Wacker Chemie GmbH erarbeitet. Die Verwertungsstrategie richtet sich vorrangig auf die Rückgewinnung des Chloranteils, der praktisch quantitativ abgespalten werden kann. Das Verfahren läßt sich wie folgt zusammenfassen [13] (siehe Abb. 3):

- 1) Das zerkleinerte PVC wird in einem Drehrohrofen unter Zusatz von Braunkohlenstaub als Reaktionsbeschleuniger und Sand zur Mineralisierung der anorganischen Begleitstoffe bei etwa 1 200 °C verbrannt. Als weitere Komponente wird Calciumchlorid in einer 30%igen Lösung aus der Abwasseranlage zugeführt. Es reagiert zu Chlorwasserstoff und Calciumsilikat. Die anorganischen Begleitstoffe gehen in die Schlacke über.
- 2) In einer Nachbrennkammer werden organische Reststoffe im Rauchgas bei 1 200 °C nachträglich ausgebrannt. Die Schlacke wird aus einem Spalt zwischen Drehrohr und Nachbrennkammer abgezogen.
- 3) Die heißen Verbrennungsgase durchströmen einen Abhitzekeßel, in dem Speisewasser in 40 bar Dampf

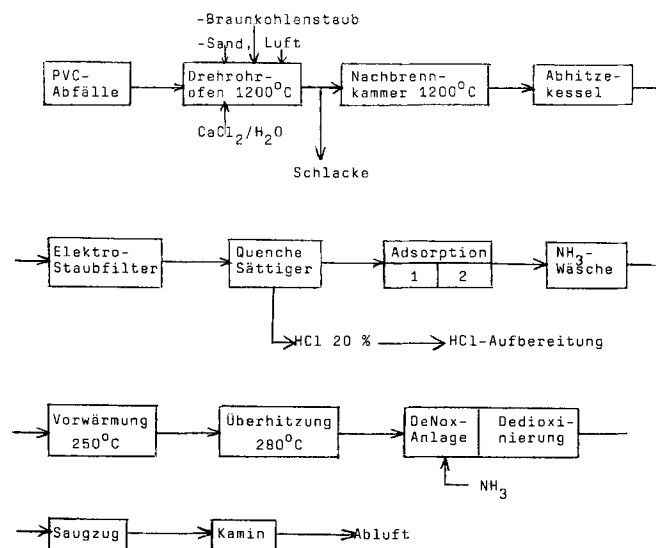


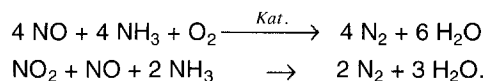
Abb. 3 Vereinfachte Darstellung der HCl-Gewinnung aus PVC-Abfällen nach [13]

überführt wird, während sich gleichzeitig das Rauchgas von 1 200 °C auf 250 °C abkühlt.

4) Das abgekühlte Rauchgas wird im Elektrofilter von Staubanteilen befreit und in einem mehrstufigen Quenche/Adsorptionsverfahren vom Chlorwasserstoff getrennt. Nach Neutralisation in einem Ammoniakwäscher wird das von HCl befreite Rauchgas, das am Ende an die Luft abgegeben wird, einer sorgfältigen Endreinigung zugeführt.

5) Dazu wird das Gas erneut aufgeheizt, mit geringen Mengen Ammoniak gemischt und in einer Denoxanlage katalytisch von Stickoxiden sowie Dioxinen und Furanen befreit. Die Rauchgasreinigung arbeitet also nach den Prinzipien, nach denen heute moderne Müllverbrennungsanlagen funktionieren. Bedenken bezüglich einer Umweltbelastung mit Dioxinen können damit zerstreut werden. Mit den katalytischen Verfahren der Entstickung (SCR) und der Dedioxinierung ist heute ein technischer Stand erreicht, der es erlaubt, die Grenzwerte der 17. Bundes-Immissionsschutz-Verordnung von 1990 drastisch zu unterschreiten (siehe z.B. [14]).

Die Entstickung läuft ab gemäß:



Das vollständig gereinigte Rauchgas wird nach Abkühlung über einen Saugzugventilator in den Kamin geblasen.

6) Aus der Quenche abgezogene 20%ige Salzsäure wird nach Mischung mit konzentrierter Calciumchloridlösung einer Azeotropdestillation unterworfen. Als Kopfprodukt fällt 95%iger Chlorwasserstoff an. Er weist

nach Angaben der Verfasser eine für die Oxychlorierung erforderliche Spezifikation auf, kann also für die Vinylchloridsynthese wieder verwendet werden.

Entsprechend [13] beträgt der PVC-Abfalldurchsatz bei einer jährlichen Verfügbarkeit von 7 250 Stunden ca. 250 kt/a. Neben ca. 90 kt/a HCl entstehen dabei 54 kt/a eluatfreie Schlacke und 20 kt feuchte Filterrückstände aus der Abwasseranlage, die als Sonderabfall entsorgt werden müssen, da sie Spuren von PCDD und PCDF enthalten. Im übrigen arbeitet die Anlage nahezu abwasserfrei.

Dem Vernehmen nach ist bei der BUNA AG (jetzt Dow Chemical) in Schkopau eine Anlage geplant, die 1998 in Betrieb gehen soll. Bei einer Kapazität von 40 000 t/a chlorreicher Reststoffe sollen 20 000 bis 25 000 t/a PVC recycelt werden [15].

Um die Auslastung und Finanzierung einer rohstofflichen Verwertung sicherzustellen, haben PVC-Hersteller und Verarbeiter im Januar 1995 die Deutsche PVC-Recycling GmbH (DPR) gegründet.

Eine interessante Möglichkeit zur HCl-Gewinnung aus PVC-Abfällen ist die Verwertung von Chloriden aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen. Der PVC-Anteil im Hausmüll beträgt etwa 0,7 Gew.%, und mit 2% ist das PVC am Heizwert des Hausmülls beteiligt.

Bei der Betriebstemperatur von Hausmüllverbrennungsanlagen oberhalb von 850 °C geht das organisch und anorganisch gebundene Chlor als Chlorwasserstoff in das Rauchgas über. Daraus wird er durch Neutralisation mit Kalk oder Kalkmilch entfernt. Bisher gelangten die Calcium-Salze auf die Deponie. In manchen Müllverbrennungsanlagen wird die Salzsäure mit Natronlauge neutralisiert. Das dabei entstehende Natriumchlorid kann in der Chlor-Alkali-Elektrolyse wieder eingesetzt werden.

Eine Weiterentwicklung ist die Verwendung von Natriumbicarbonat zur Neutralisation der sauren Rauchgasbestandteile wie HCl, SO₂ und HF in einem Trockenverfahren [16]. Versuche dazu wurden am MHKW Würzburg durchgeführt. Die anfallenden trockenen Salze, im wesentlichen Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumcarbonat können nach einem von Solvay entwickelten Verfahren aufbereitet und gereinigt wieder als Rohstoffe eingesetzt werden.

7 Zum Stand des werkstofflichen Recycling sorten- bzw. artenreiner PVC-Abfälle

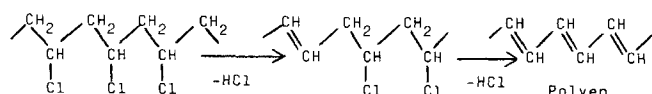
7.1 Recyclingfähigkeit und Thermostabilität des PVC-Abfalls

Hinsichtlich der Recyclingfähigkeit des PVC werden, obwohl diese bei Fachleuten unbestritten ist, z. B. Bedenken geäußert wegen möglicher HCl-Abspaltung während der Verarbeitung des Alt-PVC (vgl. [4]).

Solche Zweifel sind verständlich, weil PVC strukturell bedingt naturgemäß zur HCl-Abspaltung neigt. Das gilt besonders für gealterte und im Gebrauch verschmutzte PVC-Abfälle (Fußbodenbeläge, Rohre). Seitens der Recycler gibt es dazu leider keine eindeutigen Stellungnahmen. Es ist aber anzunehmen, daß dieses Problem durch Nachstabilisierung, Gleitmittelzusatz und HCl-bindende Zusätze gelöst wird.

Lange vor Beginn der "Umweltdiskussion" war PVC schon das am besten untersuchte Polymer. Die wichtigsten Erkenntnisse zum Umweltverhalten des PVC kann man schon im "HOUWINK" (Copyright 1942 und 1956) nachlesen [17]. Trotz seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe zeigt PVC unter bestimmten Bedingungen Zersetzungserscheinungen und zwar bei Einwirkung höherer Temperaturen und bei Bestrahlung mit kurzwelligem Licht oder energiereicher Strahlung (z.B. Gamma-Strahlung).

Schon bei Temperaturen oberhalb 100 °C beginnt die Abspaltung von Chlorwasserstoff. Um diesen thermischen Abbau zu verhindern, werden dem PVC Stabilisatoren zugesetzt. Die ersten Untersuchungen zum Mechanismus der HCl-Abspaltung liegen lange zurück [18, 19]. Das Problem ist, daß dieser Prozeß reißverschlussartig im Sinne einer Kettenreaktion abläuft. Die Abspaltung eines HCl-Moleküls durch Spaltung der C-Cl-Bindung und die entstandene Doppelbindung erleichtern die weitere Chlorwasserstoffabspaltung und führen zu einem System von konjugierten Doppelbindungen:



Die Polyenstrukturen sind die Ursache für die rötlich braune Farbe von PVC-Teilen bei längerer Erwärmung oder Bestrahlung. Die Doppelbindungen kann man infrarotspektroskopisch oder auch quantitativ durch Bromanlagerung nachweisen. Man findet, daß ca. 7 bis 10 Doppelbindungen bei beginnender Farbbildung vorliegen [19]. Die Bildung von Polyenyl-Radikalen läßt sich mittels EPR-Spektroskopie nachweisen. Man nimmt an, daß es sich bei der HCl-Abspaltung um einen Radikalkettenmechanismus handelt. Unter geeigneten Bedingungen greift Sauerstoff in die Reaktion ein, und es bilden sich in der Polymerkette Peroxid- und Carbonyl-Gruppen. Sie sind leicht mittels der Infrarotspektroskopie nachzuweisen. Die Bildung von Carbonylgruppen ist insofern kritisch, als sie die weitere HCl-Abspaltung begünstigen.

Der Chemiker kann leicht nachvollziehen, daß beim Abbau des PVC kein monomeres Vinylchlorid entstehen kann. Dieser Hinweis ist aber wichtig in der Dis-

kussion um das Für und Wider des PVC-Einsatzes sowie z. B. auch seines Langzeitverhaltens auf Deponien [20].

Bei mehrfachem Recycling von PVC sind die o.g. Prozesse auf jeden Fall zu beachten. Erfahrungsgemäß sind die noch enthaltenen alten Stabilisatoren beim Recycling noch wirksam. Gegebenenfalls ist eine Nachstabilisierung erforderlich.

Generell kann die Recyclingfähigkeit von sauberen und sortenreinen PVC-Abfällen als gesichert gelten. Darüber liegen langjährige Erfahrungen vor, die bei der Wiederverwertung von Produktionsabfällen in der PVC erzeugenden oder PVC verarbeitenden Industrie gemacht wurden. Produktionsrückstände waren und sind ein gefragter Altstoff.

Neuere, gezielte Untersuchungen zur Recyclingfähigkeit haben das bestätigt. So wurde bei der Fa. Solvay das Mehrfachrecycling von PVC-Fensterprofilen untersucht [21]. Nach 9-fachem Schreddern und Extrudieren zeigen E-Modul, Vicat-Temperatur und Kerbschlagzähigkeit der Mischung praktisch keine Veränderungen. Die Thermostabilität nimmt dagegen als Folge von HCl-Abspaltungen nach jedem Zyklus deutlich ab (insgesamt um ca. 30 Prozent).

Das ist in keiner Weise überraschend. Jedes organische Material erleidet im Verlaufe längerer mechanischer Beanspruchungen Veränderungen, auch Polymere wie Polyethylen, nur, daß dabei keine Salzsäure entsteht.

7.2 PVC-Fensterrecycling

PVC-Fenster ("Kunststofffenster") sind komplex aufgebaute Industrieprodukte. Sie bestehen aus dem Rahmenmaterial (Profil), einer Stahlverstärkung, Beschlägen, Glas und Dichtungen aus Gummi. Ein Fenster enthält im Durchschnitt 18 kg PVC [22].

Es schien von vornherein klar, daß für ein wirtschaftliches Recycling nur eine vollautomatische Aufarbeitung in Betracht kommt. Die beiden unterschiedlich aufgebauten Anlagen arbeiten praktisch vollautomatisch. Es sind die Anlagen der VEKA-Umweltechnik GmbH im thüringischen Behringen (Kapazität bis zu 660 000 Fenster, entspr. 10 000 bis 12 000 t PVC pro Jahr) und die Anlage der Fenster-Recycling-Initiative (FREI) im westfälischen Rahden (Kapazität 450 000 Fenster, entspr. 7 000 bis 8 000 t PVC pro Jahr). Diese Kapazitäten reichen aus, um die zwischen den Jahren 2000 und 2010 zurückkehrenden Mengen zu verarbeiten. Die Anlage in Behringen ist eine der modernsten und weltweit einzigartigsten Recycling-Anlagen.

Aufgrund der langen Lebensdauer fallen z.Z. noch wenig ausgebaute Fenster als Recyclingmaterial an, so daß die Anlage zur besseren Auslastung auch andere

PVC-Produkte, wie Profilabschnitte gegenwärtig verarbeiten muß.

Bei dem VEKA-Verfahren werden die kompletten Fenster zunächst in einer Seitenpresse zusammengepresst und anschließend in einem Schredder, dem Zerdirator, von einem rotierenden Hammerwerk zerschlagen. Das Grobgemisch aus PVC, Metall, Glas und Gummi (evtl. auch Holz) durchläuft aufwendige Trennoperationen, in denen die Trennung in Kunststoff, Glas, FE- und NE-Metalle sowie Gummi erfolgt. Das gewonnene PVC wird auf Sortenreinheit geprüft und über mehrere Stufen weiter zerkleinert und gereinigt. Der Reinheitsgrad des PVD wird mit 100 Prozent angegeben.

Glas und Metalle werden an Fachbetriebe weitergegeben und dort verarbeitet. Das PVC-Recyclat wird in einem Coextrusionsverfahren für die Herstellung neuer Profile eingesetzt. Die inneren Bereiche dieser Fensterrahmen bestehen aus grauem Recyclat (80%) und die Außenschicht aus weiß oder anders eingefärbtem Primärmaterial. Damit ist das Problem mit der unansehnlichen Farbe des Recyclats auf exzellente Weise gelöst. Der Lichtschutz wird durch die äußere Schicht (oft weniger als 1mm dick) gewährleistet.

Ein Problem sehen die Gegner des PVC im Cadmium-Gehalt der alten PVC-Profile. Cadmiumhaltiges Recyclat darf jedoch nicht für jeden Zweck eingesetzt werden. Recyclat aus Altfenstern darf nur für die Herstellung von Fenstern eingesetzt werden und nicht für andere Zwecke [23].

Umweltbelastungen gehen von den Fensterrecycling-Anlagen nicht aus. Die VEKA-Anlage garantiert einen umweltgerechten Rohstoffkreislauf und leistet damit einen Beitrag für die Entlastung von Deponien.

7.3 PVC-Rohrrecycling

Seit Anfang 1994 werden Rohrabschnitte und Altrohre aus PVC in Deutschland von den Rohrherstellern zurückgenommen. Die Grundlage dazu bildet ein branchenbezogenes Sammel- und Wiederverwertungssystem unter Verwendung der Gitterboxen, in denen Formteile und Kurzrohre zum Anwender gebracht werden. Eine Recyclinganlage in Westeregeln (Sachsen-Anhalt) hat inzwischen ihren Betrieb aufgenommen [24].

Rohrrecycling größeren Stils wird auch in den Niederlanden bei der Firma DRAKA POLA in Enkhuizen betrieben. Grundlage sind 150 Sammelstellen für PVC-Rohre. Die niederländischen Kollegen begründen ihre Aktivitäten mit steigenden Deponiegebühren, strenger Abfallpolitik und Forderung nach Stoffkreisläufen.

Gesammelt werden alle Kunststoffrohre, 70 Prozent davon sind aus Alt-PVC. Die manuelle Trennung der PVC-Rohre von anderen Kunststoffrohren ist leicht möglich aufgrund der bekannten Farbgebung. Außer-

dem sind gütegesicherte Rohre gekennzeichnet. Das Rohrrecycling ist ein sehr einfacher Prozeß. Er beginnt mit dem Zerschneiden der Rohre in einer Seitenpresse, gefolgt von Grobzerkleinerung und Feinmahlen. Die Verarbeitung des Recyclats geschieht z. B. in Enkhuizen mit einer Coextrusionstechnik. Die Rohre bestehen aus einer Hülle von Neu-PVC und einem Kern aus Alt-PVC.

Bei einer Lebenserwartung von bis zu 100 Jahren stellen aus technischen Gründen ausgemusterte PVC-Rohre noch die Ausnahme dar.

Ein direkter Einsatz von Recyclat ist begrenzt möglich, z.B. für Kabelschutzrohre.

7.4 Recycling von Bodenbelägen

Zwanzig PVC-Hersteller und Bodenbelag-Produzenten Westeuropas haben sich 1990 zu der Arbeitsgemeinschaft PVC-Bodenbelags-Recycling (AgPR) zusammengeschlossen. Die entwickelte Recyclinganlage wird seit 1994 in Troisdorf von der HAT Troplast AG betrieben (Kapazität 3 500 bis 5 000 Jahrestonnen). Die branchenweite Erfassung der Altbeläge erfolgt im Auftrage der AgPR an zentralen Sammelstellen bei Großhändlern, in Baumärkten und Wertstoffhöfen. Ziel ist eine flächendeckende Logistik (vgl. [24]).

Das Verfahren ist einfach: sortierte PVC-Altbeläge werden in einer Schredderanlage zerkleinert, trocken gereinigt und in einer Hammerröhle von anhaftendem Estrich und Klebstoffresten befreit. Die abgelösten Verschmutzungen werden durch Sieben von den PVC-Chips getrennt, die anschließend in die Cryogen-Feinmahlung gelangen. Sie ist mit einer durch flüssigen Stickstoff gekühlten Wirbelschnecke ausgerüstet. Die damit erreichte Kühlung des Materials führt zu einer ausreichenden Versprödung der weichmacherhaltigen Beläge. Der verdampfende Stickstoff sorgt in der Mühle für eine inerte Atmosphäre und verhindert Staubexplosionen. Außerdem werden dadurch oxidative Abbauprozesse und Verbrennungen (Brände) verhindert. Die Abluft wird in einer Filteranlage gereinigt.

Das Recyclat wird als Pulver mit Korngrößen unter 250 µm zu einem Festpreis an die AgPR-Gesellschafter und weitere Interessenten verkauft [25]. Das Recyclat-Pulver wird wieder in Bodenbeläge eingearbeitet, die in der mittleren und auch der höchsten Beanspruchungsklasse angeboten werden. Da Recyclat nur in grau hergestellt werden kann, wird ein Zweischichten-Belag mit farbiger Übersicht aus Neuware und einer Unterschicht aus Recyclat angeboten.

Von der Anlage gehen offensichtlich keine Umweltbelastungen aus, wenn man davon ausgeht, daß keine mit Asbest gefüllten Alt-Beläge in die Anlage gelangen! Diese Beläge können vom Fachmann leicht erkannt

und ausgesondert werden. Hierbei ist natürlich die Erfahrung der Mitarbeiter gefordert.

7.5 Recycling von Dachbahnen

Eine weitere Recyclinginitiative ist der Zusammenschluß von sieben Herstellern von PVC-Dachbahnen 1992 zur Arbeitsgemeinschaft PVC-Dachbahnen-Recycling (AfDR). Sie hat in Troisdorf bei Köln in der Fa. HAT Troplast AG eine moderne Recycling-Anlage für PVC-Dachbahnen errichtet, die im September 1994 in Betrieb genommen wurde.

Die Anlage hat eine Jahreskapazität von 3 500 bis 5 000 Tonnen [24]. In Deutschland werden jährlich ca. 27 000 Tonnen Dach- und Dichtungsbahnen zum Abdichten von Flachdächern etc. verarbeitet. Der bevorzugte Werkstoff ist PVC. Ein wichtiger Umstand ist auch hier die lange Lebensdauer dieser Folien (> 30 Jahre), wodurch sich das Müllaufkommen beträchtlich verringert. Die Auslastung der Anlage wird gewährleistet durch den Zusammenschluß der europaweit führenden Hersteller und eine zentrale Logistik, die das Sammeln und die Abholung sicherstellt.

Das Verfahren ähnelt dem für das Belagrecycling, mit dem Unterschied, daß die Folien relativ viel Weichmacher enthalten, was eine Abhängigkeit der Steifigkeit und Sprödigkeit von der Temperatur bedingt und die Weiterverarbeitung erschwert. Nach Zerkleinerung in einer Schneidmühle müssen die Altbahnen durch Kühlung versprödet werden. Dafür hat sich eine Materialtemperatur von ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ als optimal erwiesen. Statt einer Naßreinigung wurde eine Trockenreinigung installiert. Dadurch wird auch die Abtrennung von Polyestergerewebe aus PVC-Verbundfolien in der verwendeten Prallmühle möglich [26].

Es wird ein sehr feines Recyclat-Pulver mit hoher Reinheit und großer aktiver Oberfläche erhalten, das wieder zu hochwertigen Dachbahnen verarbeitet werden kann.

Der Energiebedarf wird mit 0,6 bis 0,75 kWh pro kg Recyclatpulver als vergleichbar gering eingeschätzt. Die Umweltbelastung derartiger Anlagen ist äußerst gering. Alle gesetzlichen Regelungen für Schwermetalle, Staub und Weichmacher werden im Abgas und am Arbeitsplatz mit großer Sicherheit eingehalten [23]. Probleme mit dem Absatz des Recyclats scheint es nicht zu geben. Die Gesellschafter garantieren, daß es in ihren Produkten wieder eingesetzt wird.

7.6 Verschiedene Initiativen

Computerteile aus PVC (z. B. Tastaturen, Gehäuse) lassen sich zu neuen Produkten verarbeiten. Beispiel: IBM Greenock, wo seit 1993 Keyboards aus PVC-Recyclat produziert werden.

Folienrecycling wird bei Hoechst im Werk Gendorf (Bayern) mit einer Kapazität von ca. 4 000 Tonnen pro Jahr betrieben. Dort werden auch Pharmablisters aus PVC-Alu-Verbund verarbeitet.

Die Vertreter von Telefon- und Scheckkarten aus PVC bieten die Rücknahme zum Recycling an.

Über die Rücknahme von Kfz- und E-Schrott-Teilen wird berichtet, das Recycling entwickelt sich auf diesem Gebiet aber sehr zögernd.

8 Schlußbemerkungen

Für die wichtigsten PVC-Einsatzgebiete wurden praxiserprobte Verwertungsverfahren entwickelt. Das betrifft das werkstoffliche Recycling von Fenstern, Rohren, Bodenbelägen und Dachbahnen. Die entwickelten Techniken können prinzipiell auch für weitere Erzeugnisse eingesetzt werden, wie Computergehäuse und Scheckkarten. Als Ergänzung zum werkstofflichen Recycling ist das rohstoffliche Recycling (Chlorrecycling) technisch realisierbar. Damit können auch Verbunde aus PVC und anderen Polymeren wiederverwendet werden.

Die gegenwärtige Situation ist jedoch unbefriedigend. Die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt stellt fest, daß trotz flächendeckender Sammel- und Verwertungsangebote und intensiver zielgruppenorientierter Information durch die Recyclingbetriebe die Verwertungsmengen aus "Post-consumer"-Abfällen nicht im erwarteten Umfang zugenommen haben. Ein Grund für diesen Stand liegt offenbar darin, daß der größte Teil des Alt-PVC in langlebigen Bauprodukten genutzt wird, bei denen mit einer Nutzungsdauer von 30 Jahren und mehr gerechnet werden muß. Da PVC-Produkte erst seit den siebziger Jahren verstärkt im Baubereich verwendet werden, ist die gegenwärtige Rücklaufmenge an gebrauchtem Material noch gering.

Es ist auch zu bedenken, daß der Alt-PVC-Besitzer wenig geneigt ist, die höheren Annahmgebühren dem Recyclingbetrieb zu zahlen, solange die Gebühren für eine Deponierung niedriger sind. Gegenwärtig ist die Deponie der größte Konkurrent des Recyclings. Das wird sich erst ändern, wenn durch die Vorschriften der TA Siedlungsabfall die Deponien ab Juni 2005 für organische Abfälle (dazu zählen alle Kunststoffe) geschlossen sind.

Schließlich hängt die Entwicklung der Rücklaufmengen von Kunststoffen von der Realisierung der notwendigen gesetzlichen Verordnungen und Rücknahmeverpflichtungen z.B. für Altautos und Elektrogeräte bzw. Elektronik-Schrott ab.

Die Initiativen zur Verwertung haben in der Vergangenheit zu einer Neubewertung der Umweltrelevanz des PVC geführt. Eine ökologisch verträgliche Verwertung und Entsorgung von PVC ist heute möglich.

Die bei den Recyclingprozessen auftretenden Umweltbelastungen haben sich als äußerst gering erwiesen.

Es ist bemerkenswert, daß sich die Enquetekommission "Schutz des Menschen und der Umwelt" des deutschen Bundestages dieser Neubewertung anschließt. Die Kommission hat u.a. den Bereich Polyvinylchlorid für ihre beispielhaften Betrachtungen ausgewählt und sich zu Entsorgungsstrategien und zum Recycling vorwiegend positiv geäußert. Sie schlägt vor, die Verwertungsmöglichkeiten für PVC-Produkte zu erweitern, wobei die ökologisch und ökonomisch optimale Variante Priorität haben soll. Für viele Produkte, so wird eingeschätzt, wird es das werkstoffliche Recycling sein. Das Chlorrecycling (rohstoffliches Recycling von HCl) wird als notwendige Alternative dazu angesehen [27].

Bei dem skizzierten Stand des Recyclings und den ausgezeichneten Eigenschaften des Werkstoffs PVC mit seiner enormen Anwendungsbreite erscheint es illusorisch, auf PVC-Verbote zu setzen.

Literatur

- [1] PVC-Produktinformationen Nr. 1, Stand 18. Juli 1994 PVC und Umwelt Kommunikations GmbH, Bonn; PVC-Recycling im Überblick, Stand Juni 1997, Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e. V., Bonn
- [2] G. Eder, Müllmagazin **4** (1994) 17
- [3] J. Halbekath, M. Moser, Stand des PVC-Recycling in Deutschland und seine umweltpolitische Bedeutung, Greenpeace Studie Chlorchemie, Berlin, 1. Juni 1992
- [4] W. Tötsch, Nachr. Chem. Tech. Lab. **40** (1992) 715; H. Friege u.a. *ibid.* S. 1019; W. Tötsch, *ibid.* S. 1150
- [5] E. Plinke, R. Schüssler, K. Kämpf, Müllmagazin **2** (1995) 9, Konversion Chlorchemie, Studie der Prognos AG im Auftrag des Hess. Min. f. Umwelt, Energie u. Bundesangelegenheiten, Wiesbaden 1994
- [6] Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e. V., Daten-Fakten-Meinungen **6** (1995), 15. Dezember 1995
- [7] K.-D. Sturm, Müllmagazin **2** (1992) 18
- [8] W. Tötsch, H. Gaensslen, Polyvinylchlorid – Zur Umweltrelevanz eines Standardkunststoffes, TÜV Rheinland, Köln 1990
- [9] J.-D. Klamann, Kunststoffe **86** (1996) 987
- [10] Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall), Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen vom 14. Mai 1993
- [11] W. Kaminsky und H. Sinn, in Recycling von Kunststoffen, G. Menges, W. Michaeli, M. Bittner (Hrsg.), Carl Hanser, München, Wien 1992, 243
- [12] G. Menges, J. Brandrup, Kunststoffe **84** (1994) 114
- [13] P. Hornig, Werk und Wirken, Zeitschrift der Wacker Chemie GmbH **2** (1994) 1
- [14] L. Krätzig, Müll und Abfall **6** (1993) 450, Nachrüstung der Rauchgasreinigungsanlage der Müllverwertungsanlage Ingolstadt
- [15] J. Mügge, 5. Seminar Kunststoffrecycling in Sachsen, IG KURIS Dresden 7. bis 8. Mai 1996, S. 72
- [16] N. N., Umwelt Magazin **12** (1994) Abschn. Luft
- [17] E. Trommsdorf, in R. HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Bd. II, Akadem. Verlagsges. Geest & Portig, Leipzig 1956, S.87
- [18] G. P. Mack, Kunststoffe **43** (1953) 94; D. E. Winkler, J. Polymer. Sci. **35** (1959) 3
- [19] L. Wuckel, J. Morgenstern, Plaste und Kautschuk **9** (1962) 278
- [20] U. Lahl, B. Zeschmar-Lahl, PVC-Recycling in Deutschland 1997 – Anspruch und Wirklichkeit, Hrsg.: Greenpeace Deutschland
- [21] E. Schadhauer, 4. Seminar Kunststoffrecycling in Sachsen, IG KURIS, Dresden 16. bis 18. Mai 1995, S. 11
- [22] H. Uhlen, 3. Seminar Kunststoffrecycling in Sachsen, IG KURIS, Dresden 18. bis 19. Mai 1994, S. 149
- [23] W. Tötsch, Entsorgungstechnik Januar/Februar (1994) 12
- [24] Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt e. V., PVC-Recycling, April 1995, S. 5
- [25] H. J. Nettelbreker, W. Duesberg, Comeback für PVC-Fußböden, "gas aktuell" 48, Messer Griesheim GmbH, Industriegase, Krefeld
- [26] B. Piotrowski, R. Schoepe, W. Duesberg, Alte Dachbahnen kommen wieder aufs Dach, Messer Griesheim GmbH, Industriegase, Krefeld
- [27] Bericht der Enquete-Kommission "Schutz des Menschen und der Umwelt – Bewertungskriterien und Perspektiven für umweltverträgliche Stoffkreisläufe in der Industriegesellschaft", Verhandlungen des Deutschen Bundestages 12. Wahlperiode, Drucksache 12/8260, 12. 07. 1994

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. Lothar Wuckel
Niederseidewitzer Weg 2
D-01257 Dresden